

THESE

N° d'ordre : 3633

En vue de l'obtention du :

DOCTORAT

Structure de recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences

Interdisciplinaires – URL CNRST

Discipline : Physique Informatique.

Spécialité : Matière condensée, modélisation et simulation.

Présentée et soutenue le 11/06/2022 par :

Fatima Zahra MEZZAT

Étude théorique des propriétés des matériaux oxydes TiO_2 et KTaO_3 pour la production d'hydrogène par photocatalyse.

JURY

Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Président/ Rapporteur
Mohammed ABID	PES, Université Hassan II, Faculté des sciences Ain Chock, Casablanca.	Examineur/Rapporteur
Mohammed LOULIDI	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Examineur/Rapporteur
Abdelilah BENYOUSSEF	Expert, PES, Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat.	Examineur
El Mehdi SALMANI	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Examineur
Halima ZAARI	PA, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Co- encadrante de Thèse
Abdallah EL KENZ	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Directeur de Thèse

Année Universitaire: 2021/2022



Dédicace

Je dédie cette thèse

A mes professeur(e)s

*Pour la rigueur et la qualité de leur accompagnement pédagogique
au cours de ma formation académique*

Tout le respect et la grande estime pour leurs qualités professionnelles et humaines

A mes parents

En témoignage, d'être comblée d'amour, de confiance et d'encouragement.

*Ma gratitude et ma reconnaissance de leurs efforts pour réaliser mes rêves, mes buts et de la force
qu'ils m'ont prodiguée pour tenir mes décisions jusqu'au bout.*

Fière et honorée d'être le fruit d'une éducation comblée d'amour et de respect.

A mes frères Adil et Soufiane

A mes neveux

D'être soutenue, encouragée et comblée d'affection et tendresse.

A l'âme de ma grande mère

A mes tantes et mes oncles

A tous mes cousines et mes cousins

A tous les membres de ma famille

*Pour la confiance et l'attention que vous m'avez accordée, dans différentes circonstances par la
tendresse et le soutien.*

Je vous suis profondément reconnaissante.

A mes très cher(e)s ami(e)s

Pour tous ces moments partagés, de labeur et de réussite



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires – Unité de recherche- CNRST (LaMCScI-URL-CNRST), du département de physique, de la faculté des sciences à l'Université Mohammed V, RABAT, dirigé par Monsieur **Abdellah EL KENZ**.

Je tiens à remercier Monsieur **Abdellah EL KENZ**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, mon directeur de thèse, de l'opportunité qu'il m'a offerte pour préparer cette thèse et réaliser ce travail de recherche, de son encadrement, de son suivi rigoureux et de la pertinence de ses orientations et ses conseils, je le remercie beaucoup de son professionnalisme et de ses qualités humaines, de son sens d'écoute et toutes les facilités prodiguées pour le bon esient de mon parcours et mon travail de recherche.

Je tiens à présenter mes sincères remerciement à Madame **Halima ZAARI**, Professeur d'enseignement supérieur assistant de la Faculté des Sciences Rabat, co-encadrante de thèse, de son dévouement professionnel et de tout le temps qu'elle m'a consacré pour un accompagnement minutieux et attentionnel, un suivi professionnel et toute l'aide qu'elle m'a procuré pour réaliser ce travail de recherche ; un soutien exceptionnel à titre académique et personnel humain.

Je tiens à remercier Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, directeur du laboratoire LaMCScI-URL-CNRST, pour l'opportunité de réaliser mon doctorat dans les conditions les plus favorables possibles ainsi que son sens d'écoute et de sa gestion au cours de la préparation de ma thèse et je le remercie d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que président et rapporteur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Mohammed ABID**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Ain Chock, Casablanca, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Mohammed LOUILIDI**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, de son dévouement professionnel et d'être un des professeurs qui m'ont enseigné et participé à ma formation en master Physique informatique, qui représente une phase transitoire importante pour pouvoir préparer ce travail de recherche, et je le remercie d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens sincèrement à remercier Monsieur **Abdelillah BENYOUSSEF**, Professeur d'enseignement supérieur et expert de l'académie Hassan II des Sciences et Techniques- Rabat, le

professeur qui m'a enseigné les principes de modélisation et de simulation des systèmes au cours de ma formation en master physique informatique pour le module modélisation et simulation et je le remercie aussi d'être toujours à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ma thèse, son accompagnement pédagogique et ses discussions professionnelles enrichissantes sont les éléments clés pour s'orienter vigilement dans le monde de la recherche et concrétiser ses objectifs, mes respects à ses qualités humaines et professionnelles, et je le remercie d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur. Un grand respect et considération.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **El Mehdi SALMANI**, Professeur d'enseignement supérieur habilité de la Faculté des Sciences Rabat, avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Je présente mes vifs remerciements et mes respects à tous les enseignants du laboratoire LaMCScI-URL-CNRST.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LaMCScI-URL-CNRST, doctorant(e)s et docteur(e)s pour l'ambiance scientifique et amicale régnant au sein de ce laboratoire et spécialement de leur soutien, leurs conseils ainsi que les moments partagés.

Je remercie également tous mes ami(e)s qui m'ont soutenues et encouragés tout au long de ces années. Je leur exprime ma gratitude et ma profonde sympathie (Niama, Khadija, Hind, Widad, Houda, Zineb, Sabah, Hind, Safae, Meriem, Nora, Rachida, Imane, Samie, Issam, Ismail, Kamal, lhousseine, Abdelillah et d'autres)

Un grand MERCI et RECONNAISSANCE à toute personne qui m'a aidé et m'a soutenue, et qui va se reconnaître ici, depuis ma première année de master Physique Informatique jusqu'à aujourd'hui pour réaliser cette thèse à la Faculté des Sciences de Rabat.

Je remercie spécialement mes amies les professeurs Khadija RAOUF, Majdouline MARZOUK, Meriem SAHLI et Amina BOULAHOUAL de leur encouragement et leur soutien moral.

Enfin, la préparation d'une thèse s'inclut dans les activités personnelles du doctorant et elle s'incorpore aussi dans sa vie personnelle et familiale, pour cela mes plus chers remerciements sont à mes parents pour leurs encouragements, leur amour inconditionné et leur soutien et qu'ils m'ont appris la valeur du travail et du savoir et la ténacité de réaliser les objectifs.

Il n'y a pas des mots à écrire ou dire pour exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance de leur patience et leur sacrifice pour mon éducation et mon bien être ainsi que leurs prières et bénédiction toute ma vie et j'espère être à la hauteur de leur confiance et amour et merci à mes frères Adil et Soufiane de leur amour, leur respect et leur encouragement.

Fatimazahra MEZZAT

Table des matières

Dédicace	1
Remerciements	2
Listes des figures	7
Liste des tableaux	9
Abstract	11
Résumé	12
Introduction	14
I. Contexte général et champ d'application	14
II. Sujet de l'étude & motivation	16
III. Objectifs de la thèse	16
IV. Le plan général	18
Partie I : Généralités	22
Chapitre 1 : Etats des lieux des énergies renouvelables	22
I. Situation mondiale des énergies renouvelables	22
I.1. Énergies renouvelables & l'efficacité énergétique	22
I.2. Politique des énergies renouvelables	24
I.2.1. Développement durable	27
I.2.2. Historique de l'état d'environnement et le développement durable	28
I. 3. Flux financiers internationaux	29
I.4. Production d'hydrogène	30
I.4.1. Le marché des photo-catalyseur	32
II- Etat des lieux du volet énergétique au Maroc	33
II.1. Transition énergétique au Maroc	34
II.2 Projets des énergies renouvelables au Maroc	37
II.3 Hydrogène vert au Maroc	40
Conclusion :	43
Chapitre 2 : Photocatalyse et les matériaux oxydes	46
I. État d'art de photocatalyse	46
I.1. Introduction	46
I.2. Historique de photocatalyse	46
II . Photocatalyse	48
II.1 Principe de photocatalyse	48
II.2 Types de photocatalyse et applications	49
II.2.1 Type de photocatalyse	49
II.2.2 Types de réactions de photocatalyse	49
II.2.3. Applications de photocatalyse	51
a. Application de traitement de l'air :	52
Exemple de purificateur d'air à base de photocatalyse et TiO_2	52
b. Application de fractionnement et production d'hydrogène :	54
III. Photocatalyseur	56
III.1. Semi-conducteurs	56
III.1.1. Modèles des bandes d'énergie :	57
III.1.2. Les caractéristiques des semi-conducteurs :	58
III.1.2.1. La conductivité d'un semi-conducteur	59
a. Conduction dans un semi-conducteur	59
b. Conductivité électrique :	60
c. Excitation lumineuse et recombinaison des porteurs de charge d'un semi-conducteur	61
c.1. Piégeage des électrons par un accepteur	63
c.2. Exemples de réactions de génération, de piégeage, de recombinaison pour photocatalyse :	63

III.2 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse	65
III.2.1. Les matériaux oxydes	65
III.2.2. Matériaux pérovskites	66
III.2.2.1 Stabilité de la structure pérovskite cubique :	67
III.2.2.2 Facteur de Goldschmidt.....	67
III.2.2.3. Ionicté des liaisons	68
III.2.3 Electronégativité	69
III.2.4 Les positions énergétiques des bandes de conduction et de valence	69
a. Calcul des positions de bords des bandes	70
IV. Dopage d'un semi-conducteur pour les applications photocatalytiques	71
IV.1. Principe	71
IV.2. Types de dopage	71
V. L'absorption de la lumière dans un semi-conducteur	73
V.1. Les sources lumineuses:.....	73
V.2. Les caractéristiques d'absorption d'un semi-conducteur :	74
Conclusion.....	76
Partie II : Etude bibliographique	78
Chapitre 3: Les méthodes quantiques et les techniques ab-initio	78
Introduction:.....	78
1. Equation de Schrödinger :	78
2. L'approximation de Born-Oppenheimer	80
3. L'approximation à un électron	81
4. Approximation de Hartree	81
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité	82
1. Principe de la théorie de la densité fonctionnelle.....	82
2. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	83
3. Approche Kohn et Sham.....	84
4. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	85
a. Approximation de la Densité locale (LDA)	86
b. L'approximation du gradient généralisé.....	86
III. Résolution des équations de Kohn-Sham	87
1. Introduction.....	87
2. La méthode FP-LAPW	88
IV. Approches de correction	89
1. Introduction.....	89
2. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	90
2.1. Amélioration du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ pour pérovskites..	91
V. Etude théorique des propriétés optiques	92
V.1. Spectres d'absorption optique.....	92
V.2. Les propriétés élastiques et dynamiques	93
VI. Code de calcul :	93
VI.1. Le code Wien2K :	94
VI.2. Le cycle SCF	95
Conclusion.....	97
Partie III: Résultats	100
Chapitre 4: Effet du dopage sur les propriétés optiques et photo-catalytiques des matériaux oxydes - cas TiO_2	100
I. Introduction	100
II. Caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 :	100
III. Les applications photo-catalytiques à base de TiO_2 :	102
IV. L'absorption des rayonnements par le TiO_2	102
V. Investigation des caractéristiques du TiO_2 anatase	103

V.1.	Les propriétés structurales du TiO_2 anatase pur	103
V.2.	Propriétés électroniques et optiques du TiO_2 pur	104
VI.	Modification des propriétés du TiO_2	105
VI.1.	Stabilité du matériau dopé : TiO_2 anatase	105
VI.2.	Dopage du TiO_2 par le zirconium	106
VI.2.1.	Codopage du TiO_2 par le Zirconium, et le Soufre	107
VI.3.	Dopage du TiO_2 par le Sélénium	108
VII.	Indice de réfraction	109
VIII.	Constance diélectrique	110
IX.	Diagramme des différentes structures pur et dopés du TiO_2	110
	Partie III : Résultats.....	113
	Chapitre 5: Propriétés photo-catalytiques des pérovskites- cas KTaO_3	113
I.	Introduction	113
II.	Caractéristiques du pérovskite KTaO_3	113
II.2	La stabilité dynamique et élastique.....	113
III.	Propriétés électroniques et optiques	115
III.1.	Propriétés électroniques de KTaO_3 pur.....	115
III.2.	Propriétés optiques de KTaO_3 pur.....	116
IV.	Dopage des pérovskites	116
IV.1.	L'énergie de formation du KTaO_3 dopé	116
IV.2.	Dopage du KTaO_3 avec le sélénium :	118
IV.3.	Dopage du KTaO_3 avec le vanadium.....	120
IV.4.	Le codopage du KTaO_3 avec (Se,V).....	121
V.	Rendement quantique	122
VI.	Bords des bandes d'énergie.....	123
VII.	Effet du pH sur l'activité photocatalytique.....	125
	Conclusion du chapitre 4 et 5.....	127
	Conclusion générale & perspectives	129
	Références:.....	131

Listes des figures

Figure 1: La consommation mondiale d'énergie primaire et la production d'électricité.

Figure 2: Les énergies renouvelables et le charbon dans la production mondiale d'électricité.

Figure 3: Evolution des brevets des énergies renouvelables 2009-2021

Figure 4 : Voies de production d'hydrogène renouvelable (ALK = alcalin ; PEM = membrane échangeuse de protons ; SOEC = cellule d'électrolyse à oxyde solide)

Figure 5 : La production d'électricité du continent africain.

Figure 6 : Carte présentant l'ensemble des projets développés ou en cours de développement et les puissances des énergies solaires au Maroc.

Figure 7: Capacités potentielles des énergies en Afrique par technologie et par région.

Figure 8 : Rapport globale des énergies au Maroc du 2017 au 2019.

Figure 9 : Evolution des brevets des énergies renouvelables au Maroc du 2009 au 2019

Figure 10 : Projet de développement des applications de l'hydrogène vert d'aujourd'hui à 2050 au Maroc

Figure 11: Développement historique des photocatalyseurs et des applications du 1994 à présent [58]

Figure 12 : Schéma du mécanisme photocatalytique des semi-conducteurs[60]

Figure 13: Types de réactions photo-catalytiques. a) photosynthèse naturelle chez les plantes, b) photosynthèse par les microalgues, c) photocatalyse par nanoparticules, d) photoélectrocatalyse. [62]

Figure 14 : Applications potentielles de la photocatalyse hétérogène [68]

Figure 15: Schéma de principe du procédé de traitement de l'air

Figure 16 : Illustration schématique des différents processus se produisant après la photo-excitation du TiO_2 pur avec de la lumière UV [69]

Figure 17: Le principe des réactions photo-catalytiques de fractionnement de l'eau [70]

Figure 18: Schéma de la production photo-catalytique d'hydrogène dans le système d'énergie hydrogène. [71]

Figure 19: Conductivité électrique des semi-conducteurs

Figure 20 : Diagramme de bande dans un isolant, un semi-conducteur et un solide (Image extraite)

Figure 21: Excitation et recombinaison des électrons dans un semi-conducteur [86]

Figure 22 : Réactions de génération, de piégeage, de recombinaison et de transfert interfacial de porteurs de charge photoinduits dans la photocatalyse du semi-conducteur TiO_2 (a) et leurs échelles de temps correspondantes [90-92]

Figure 23 : Oxydes métalliques actifs en lumière UV et en lumière visible présentant une photo-excitation [96]

Figure 24: Exemples de Position des bords de bande des semi-conducteurs [119]

Figure 25 : Conduction par électrons et trous dans un semi-conducteur pur

Figure 26 : le diagramme de bande d'énergie du semi-conducteur de type n et type p

Figure 27 : Situation du visible dans le spectre électromagnétique

Figure 28: Représentation du schéma du gap direct et indirect d'un semi-conducteur [124]

Figure 29 : Applications de TiO_2

Figure 30 : Spectre de la lumière solaire et l'activation du TiO_2 [182]

Figure 31 : Densité d'états et spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde du TiO_2

Figure 32: Supercellule de TiO_2 Anatase pur

Figure 33 : Super-cellule du TiO_2 dopé par le zirconium

Figure 34 : Densité d'états et spectres d'absorption du TiO_2 dopé au Zr en fonction de la longueur d'onde

Figure 35 : Supercellule du TiO_2 dopé par le zirconium et le soufre

Figure 36 : Densité d'états et spectres d'absorption du TiO_2 dopé au Zr et S en fonction de la longueur d'onde

Figure 37 : Densité d'états et spectres d'absorption du TiO_2 dopé au Se en fonction de la longueur d'onde

Figure 38 : Diagramme des différentes structures pur et dopés

Figure 39: Courbe de dispersion du KTaO_3

Figure 40: Spectres de densité de phonons

Figure 41: Structure de bande et densité d'états partiels calculées pour le KTaO_3 cubique à l'aide du potentiel TB-mBJ

Figure 42: Gap optique du KTaO_3 pur

Figure 43 : Structure de bande calculée et densité d'état partielle de KTaO_3 dopé au Se en utilisant le potentiel TB-mBJ.

Figure 44 : Spectres d'absorption de différentes valeurs de KTaO_3 dopé au Se en fonction de la longueur d'onde.

Figure 45 : Structure de bande et densité d'état partielle calculées pour le KTaO_3 dopé V en utilisant le potentiel d'approximation TB-mBJ.

Figure 46 : Spectres d'absorption de différentes valeurs de KTaO_3 dopé V en fonction de la longueur d'onde.

Figure 47 : Structure de bande calculée et densité d'états partiels de KTaO_3 dopé au (Se,V) dopé KTaO_3 en utilisant l'approximation GGA et le potentiel TB-mBJ

Figure 48 : Spectres d'absorption de différentes valeurs de KTaO_3 (Se,V) co-dopé. en fonction de la longueur d'onde

Figure 49 : Efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde

Figure 50 : Diagramme sur l'échelle des différentes structures

Figure 51 : Diagramme des différentes structures selon le PH

Figure 52: Mécanisme possible du processus photocatalytique du KTaO_3 dopé au V et du KTaO_3 codopé au (Se,V).

Figure 53 : Comparaison des bandes interdite du TiO_2 et KTaO_3 dopés et co-dopés par le sélénium

Listes des tableaux

Tableau 1: Historique du développement durable [11-13]

Tableau 2: Projets du développement du secteur énergétique

Tableau 3: Conductivité électrique et thermique des semi-conducteurs

Tableau 4 : Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques et leurs facteurs de tolérance (calculés)

Tableau 5: Différence entre les semi-conducteurs de type p et de type n [95]

Tableau 6 : Les différentes propriétés des types de dioxyde de titane (brookite, rutil et anatase)

Tableau 7 : Structure cristalline de la cellule unitaire de TiO_2 anatase

Tableau 8: les caractéristiques des dopants

Tableau 9: Energie de formation et bande interdite pour le TiO_2 dopé avec différents éléments

Table 10 : Energie de gap du Co-dopé du TiO_2 (Zr, S) et les positions des dopants

Tableau 11: Indice de réfraction du TiO_2 pur et du TiO_2 dopé en fonction de la longueur d'onde

Tableau 12 : Constante diélectrique du TiO_2 pur et du TiO_2 dopé

Tableau 13: Les constantes élastiques et les constantes de conformité élastique calculées pour une structure cubique.

Tableau14 : Énergie de formation pour KTaO_3 dopé avec le sélénium

Tableau 15 :Énergie de formation pour KTaO_3 dopé avec le vanadium

Table 16 : Énergie de formation pour KTaO_3 co-dopé avec le sélénium et le vanadium

Tableau 17 : Valeur de l'énergie de gap de KTaO_3 dopé au Se

Tableau 18 : Electronégativité (X), et bande interdite (E_g) Niveaux d'énergie du bord de la bande de conduction calculée (E_{BC}) et position énergétique relative du bord de la bande de valence (E_{BV}).

Tableau 19 : Tableau comparatif des dopants et leurs pourcentages de substitution en TiO_2 et KTaO_3

*Dis-moi et j'oublie,
Montre-moi et je me souviens,
Implique-moi et je comprends.*

Confucius

Abstract

Renewable resources are at the heart of the development of potential applications, such as direct photocatalysis to replace fossil sources and produce green hydrogen.

The present work is a theoretical study to describe the behavior of materials and to determine their structural and optical properties, applying methods and techniques called ab-initio, which are based on the density functional theory (DFT) and the fundamental laws of quantum mechanics.

We have chosen tetragonal and cubic oxide materials, namely TiO_2 anatase and perovskite KTaO_3 , because of their structural, electronic, and optical properties, as well as their integration in many solar applications mainly photocatalysis and hydrogen production.

We exploit the calculations of the physical properties of these materials, in the fundamental state and at $T=0^\circ\text{K}$, where we verify the stability of the systems to have results in better qualitative agreement with the experiment.

The theoretical development of photocatalysis has been based on the effect of doping, where the introduced dopants are localized in the valence band and allow for a new energy level and an allowed optical transition from the valence band to the conduction band with an optimal band gap reduction.

We show that these dopants improve the absorption spectrum, quantum yield of TiO_2 and KTaO_3 as well as the ability of water photocatalysis for hydrogen production.

Keywords : DFT, optical properties, photocatalysis, doping, Hydrogen production.

Résumé

Les ressources renouvelables sont au cœur du développement des applications potentielles, telles que la photocatalyse directe pour remplacer les sources fossiles et produire l'hydrogène vert.

Le présent travail est une étude théorique qui permet de décrire le comportement des matériaux et déterminer leurs propriétés structurales et optiques, en appliquant des méthodes et des techniques dites ab-initio, qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les lois fondamentales de la mécanique quantique. Nous avons choisi les matériaux oxydes tétraogonales et cubiques à savoir le TiO_2 anatase et le pérovskite KTaO_3 , grâce à leurs caractéristiques structurales, électroniques et leurs propriétés optiques, ainsi que leur intégration dans nombreuses applications solaires principalement la photocatalyse et la production d'hydrogène. Nous exploitons les calculs des propriétés physiques de ces matériaux, à l'état fondamentale et à $T=0^\circ\text{K}$, où nous vérifions la stabilité des systèmes pour avoir des résultats en meilleur accord qualitatif avec l'expérience. Le développement théorique de la photocatalyse s'est basée sur l'effet du dopage, où les dopants introduits sont localisés dans la bande de valence et permettent d'avoir un nouveau niveau énergétique et une transition optique autorisée de la bande de valence à la bande de conduction avec une réduction optimale de la bande interdite. Nous montrons que ces dopants améliorent le spectre d'absorption, le rendement quantique de TiO_2 et KTaO_3 ainsi que la capacité de la photocatalyse de l'eau pour la production d'hydrogène.

Mots clés : DFT, propriétés optiques, photocatalyse, dopage, production d'hydrogène.

*

Introduction

- I. Contexte général et champ d'application*
- II. Sujet de l'étude & motivation*
- III. Objectifs de la thèse*
- IV. Plan général*

*

*

Introduction

I. Contexte général et champ d'application

Le développement humain et industriel ont entraîné une augmentation considérable des besoins énergétiques à l'échelle mondiale, notamment avec l'émergence rapide des nouvelles technologies en industrie. Conscients de l'impact sur l'environnement, différents pays et les grandes économies mondiales, s'intègrent dans une quête compétitive pour les énergies vertes qui apportent un grand nombre d'avantages sur l'environnement ainsi que les produits d'une forte densité énergétique.

L'Afrique s'insère aussi dans cette synergie dynamique où le Maroc mène ce défi de la préservation de l'environnement et la valorisation des sources d'énergies, en s'appuyant sur la création des chantiers d'actions avec des filières économiques et industrielles, à visée la transition énergétique et la consolidation de l'approvisionnement énergétique. Le Maroc mène sa quête de la mise en place des solutions des transitions énergétiques et le déploiement des infrastructures et des grands projets d'énergies renouvelables pour l'hydrogène vert avec un potentiel important solaire qui constitue une solution technologique nécessaire et efficiente pour décarboniser l'industrie.

La mise au point de ces solutions alternatives écologiques aide à la préservation de l'environnement et assurera un avenir durable, ce qui mène le pôle de l'industrie et de la recherche à s'unir pour le développement des produits énergétiques et propres.

Les ressources renouvelables telles que le soleil, le vent et l'eau se retrouvent au cœur des projets productifs et les nouvelles technologies. Ces pôles s'articulent sur des recherches qui mènent au développement durable écologique à base des applications potentielles telles que les cellules photovoltaïques, la photocatalyse, les piles à combustible et le remplacement des sources fossiles par des ressources renouvelables, ...etc.

Ces solutions mènent les recherches à s'orienter vers la science des matériaux, qui se trouve au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Cette science détermine la relation entre la structure des matériaux et leurs propriétés macroscopiques ainsi que leur mise en œuvre, qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques et macroscopiques concèdent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications.

La recherche scientifique se concentre sur les matériaux qui peuvent être exploités par les industries pour fournir des produits destinés à purifier l'air, à traiter les eaux usées, à réduire les émissions de gaz à effet de serre responsables au changement climatique, à détruire les micro-organismes et à produire d'hydrogène ...etc.

L'utilisation des matériaux dans l'industrie permet d'apporter des éléments de réponse aux enjeux du XXIème siècle : épuisement des ressources, changement climatique, urbanisation globale. Ces défis menés mondialement sont axés sur la réforme du secteur de l'énergie pour une transition énergétique durable et s'efforcer de contribuer aux objectifs de développement général et réaliser l'accès universel d'ici 2030 et parvenir à la décarbonisation dans l'ensemble du secteur de l'énergie afin de soutenir les engagements internationaux en matière de changement climatique.

Cette implication dans ces projets de mise en œuvre des solutions énergétiques qui se focalisent sur les sciences des matériaux à travers les semi-conducteurs et l'étude et l'analyse de leurs propriétés tels :

-Le **rayonnement solaire** est l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le soleil.

Il est composé de toute la gamme des rayonnements, de l'ultraviolet en passant par la lumière visible vers l'infra-rouge. Tous ces types de rayonnements électromagnétiques véhiculent de l'énergie, le niveau d'éclairement énergétique mesuré à la surface de la Terre dépend de la longueur d'onde du rayonnement solaire.

- **L'absorption solaire** : est un phénomène naturel qui permet à la matière ou un matériau de capter les photons du rayonnement solaire et les transformer en chaleur ou une autre forme d'énergie.

-**L'absorption** d'un **photon** (quanta de lumière), l'**absorption** représente le phénomène par lequel l'énergie d'un photon est *prise* par une autre particule. Dans ce cas, si l'énergie du photon est égale ou supérieure à celle d'un état excité de l'atome, la lumière sera absorbée via une transition électronique d'un électron de valence. L'électron passe d'un état énergétique fondamental vers un état excité.

-**Efficacité énergétique** : Investir dans l'**efficacité énergétique** permet des économies d'énergie et de coûts cumulatives et durables. C'est utiliser moins d'énergie dans nos activités quotidiennes.

-**L'énergie verte** est produite à partir de sources d'**énergies** renouvelables. Elle apporte le plus grand nombre d'avantages sur l'environnement, elle est composée principalement de l'énergie solaire, éolienne, géothermique, l'**énergie** issue de la biomasse (bois, gaz de décharge...) ou encore l'hydroélectricité à faible impact.

-**L'énergie solaire** : est une source d'énergie qui dépend des rayons lumineux solaires, cette énergie permet créer de l'électricité grâce à la lumière captée par les panneaux solaires. Où cette énergie permet d'activer un semi-conducteur par la lumière grâce à des réactions d'oxydo-réduction : La photocatalyse hétérogène est une méthode qui permet d'obtenir une source énergétique alternative aux combustibles fossiles puisqu'elle a le mérite d'être écologique. Ces énergies permettent ainsi de **produire une énergie durable**, sans aucun déchet et entièrement propre et silencieuse.

-**L'hydrogène vert** : L'hydrogène est produit principalement par l'électrolyse de l'eau et il est dit vert quand il est réalisé à partir d'électricité renouvelable. Il représente un des leviers d'avenir pour

accélérer la transition vers la neutralité-carbone qui s'instaure sur le développement de la mobilité **verte**, décarbonisation des usages massifs industriels d'hydrogène.

II. *Sujet de l'étude & motivation*

Cette étude s'intègre dans la recherche des solutions révolutionnaires et les alternances de traitement des sources d'énergie naturelles renouvelables et leur développement vers d'autres nouvelles sources d'énergie, qui pourraient limiter ou restreindre la raréfaction future des ressources énergétiques.

Ce challenge d'incorporation des techniques et des procédés de développement des systèmes d'actions sur les ressources renouvelables et la quête de mise en place des projets d'investissement et de traitements des énergies renouvelables dans le monde entier et plus particulièrement au Maroc spécifique avec son emplacement géographique et stratégique par rapport à l'Europe et aussi son intégration dans une panoplie de projets prometteurs pour le développement durable en Afrique et la production d'énergie verte avec une stratégie structurée à long terme, nous motive à s'émerger dans ce travail de recherche qui s'articule sur les applications de production des énergies vertes plus principalement la photocatalyse solaire pour la production d'hydrogène basée sur les sciences matériaux focalisées sur l'étude des propriétés structurales, optiques et photo-catalytiques des oxydes avec la problématique de la réduction de l'énergie de bande interdite (gap) des semi-conducteurs à large gap (bande interdite) et de déplacer leur spectre d'absorption dans la zone du visible à l'aide du dopage avec des éléments métalliques et non métalliques afin de promouvoir leur absorption des rayons lumineuses du soleil et activer les procédés d'oxydo-réduction des semi-conducteurs pour la production d'hydrogène H_2 d'une manière directe naturelle et propre.

III. *Objectifs de la thèse*

Cette thèse présente une étude par modélisation et simulation des semi-conducteurs, elle contribue à étudier leurs propriétés électroniques, optiques et leurs activités photocatalytiques, en utilisant les techniques ab-initio, une méthode de calcul du premier principe implémentée dans le code Wien2K, une méthode des ondes planes augmentées linéarisées, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le présent travail se base sur l'étude des propriétés des matériaux oxydes : TiO_2 anatase et $KTaO_3$ pérovskite et l'analyse de l'effet du dopage sur leurs propriétés électroniques et optiques. On se base sur les résultats des travaux théoriques avec la simulation numérique, puis on les compare et on les juxtapose avec les recherches expérimentales. Nous avons commencé les problématiques reliés à la fois aux méthodes de simulation et le système étudié lui-même puis le traitement des réponses d'un tel système avec le dopage pour étudier ses propriétés physiques.

De ce fait, plusieurs questions ont été posées et des hypothèses mises en œuvre pour les tester :

Commençons par les questions en relation directe avec les approches et les techniques utilisées pour le traitement des matériaux et leur étude :

Question 1 :

Les simulations et les méthodes numériques peuvent-elles donner des réponses correctes et exactes pour la mise en œuvre des matériaux et des applications d'énergie ?

La réponse sera donnée au 3^{ème} chapitre où nous présenterons les bases nécessaires à la compréhension de la théorie de la fonctionnelle de densité depuis les premières expériences jusqu'à l'état actuel en donnant quelques détails sur le code que nous avons utilisé dans nos calculs ainsi que les propriétés nécessaires pour le traitement théorique d'un matériau.

Cette étude nous amène à une autre question sur le traitement des matériaux :

- Peuvent-elles nous donner des réponses fonctionnelles sur ces matériaux et leurs actions sur les propriétés structurales ?

En principe, pour calculer les propriétés structurales d'un tel système, nous avons pris plusieurs considérations pour faire le calcul, partant du TiO_2 par exemple, où nous avons analysé les structures du matériau proposé et nous avons choisi la forme structurale qui répond à l'application désirée à étudier, sachant que le TiO_2 prend plusieurs formes structurales qui varient suivant les groupes d'espace correspondants et où nous trouvons différentes structures cristallines avec des symétries variantes représentées par anatase, rutile et brookite et nous avons opté de choisir le TiO_2 en forme d'anatase en comparant les études théoriques et expérimentales qui traitent cette forme.

Question 3 :

- Serait-il judicieux de se baser sur les approches théoriques pour étudier les propriétés optiques des matériaux destinés à des applications de production d'énergie ?

Cette question nous mène à comparer différents spectres d'absorption théoriques et d'autres expérimentaux, pour identifier les orbitales de transition qui nous donne une image plus intuitive, impliquées dans toute excitation des éléments d'un matériau ainsi que les états spécifiques. L'étude de ces propriétés optiques nous permet de définir la capacité d'absorber de la lumière par un matériau tout en analysant les longueurs d'onde, les fréquences et les énergies qui caractérisent les transitions dans une gamme de longueurs d'ondes spécifiques à l'ultra-violet, le domaine du visible ou d'infrarouge.

Notre but est de réduire la valeur de la bande interdite et d'obtenir une bonne absorption dans le domaine visible, nous verrons plus tard si le dopage donnera cet effet ou pas, surtout que l'étude des propriétés optiques d'un système est pour le déploiement de l'application de la photocatalyse qui se base sur la réponse d'un matériau, avec l'incorporation des éléments métalliques et non métalliques

dans la matrice pure du semi-conducteur, ce qui incite notre réflexion pour les choix, où nous nous posons les questions suivantes :

Questions 4 et 5:

- *Comment peut-on choisir les éléments incorporés dans la matrice pure ? Quels sont les spécificités de ces éléments ? et avec quel pourcentage d'incorporation ?*
- *Quels sont les éléments de transition qui permettent au dopage de stimuler les réponses des oxydes pour réduire les bandes interdites ?*

Cette phase de questionnement, nous a permis de prédire les éléments à incorporer en respectant leur classification dans le tableau périodique et qui contribue à une meilleure compréhension des propriétés des semi-conducteurs et leurs propriétés et nous les confronterons dans les derniers chapitres les résultats qui explicitent le dopage des matériaux oxydes TiO_2 et KTaO_3 .

IV. Le plan général

La totalité du travail est basé sur la simulation numérique, où nous utilisons les méthodes de calcul du premier principe implémentées dans le code Wien2k.

Ce travail sera divisé en 3 grandes parties :

- La première partie se focalise sur la situation d'état d'avancement des énergies renouvelables au niveau mondial, le déploiement des objectifs du changement climatique à travers les politiques publiques et les investissements favorisant la transition énergétique vers les énergies vertes ainsi que les états des lieux du volet énergétique au Maroc pour deux pôles, un est l'industriel et l'autre celui de la recherche.
- La seconde partie inclue 2 chapitres, qui exploite le cadre théorique et l'état d'art dans lequel ce travail a été effectué. Tout en présentant les méthodes quantiques, les techniques ab-initio et se concentrer sur les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité :
 - Le premier chapitre expose l'état d'art de la photocatalyse et décrit les matériaux oxydes ainsi que leurs propriétés caractéristiques et le traitement des semi-conducteurs.
 - Le deuxième chapitre présente l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité par les approches théoriques « méthodes ab-initio » pour la résolution de l'équation de Schrödinger, et déterminer l'état fondamental des systèmes étudiés avec le code Wien2K.
- La troisième section de ce travail, sujet des deux publications, est subdivisé en deux chapitres, où nous allons confronter les prédictions aux résultats exploités expérimentalement par les chercheurs ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.
 - Le premier chapitre décrit l'effet du dopage métallique et non métallique sur les activités photocatalytiques du TiO_2 en se basant sur les techniques de calculs 'ab-initio' et inspecter la stabilité du TiO_2 dopé avec différents éléments tout en examinant leurs propriétés

électroniques et optiques et analyser leur indice de réfraction ainsi que la constante diélectrique du matériau.

- Le deuxième chapitre se focalise sur l'investigation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour l'amélioration de l'activité photo-catalytique, sous la lumière visible, des pérovskites plus particulièrement le KTaO_3 dopé par le sélénium et le vanadium où nous appliquons les différentes méthodes d'approximation telles l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) puis la correction mBJ et ses différentes options pour le traitement des pérovskites. Ce travail permet de découvrir les caractéristiques photo-catalytiques du matériau à travers le PH et vérifier l'efficacité quantique de cette application, son absorption effective dans le spectre visible et si elle a une bonne performance optique.

Finalement, une conclusion générale et les perspectives pour clôturer ce travail.

Partie I : Généralités

*

Chapitre I: Etats des lieux des énergies renouvelables

*

Partie I : Généralités

Chapitre 1 : Etats des lieux des énergies renouvelables

I. Situation mondiale des énergies renouvelables

I.1. Énergies renouvelables & l'efficacité énergétique

La demande mondiale en énergie augmente d'une façon considérable, les consommations énergétiques reposent principalement sur 80% des énergies fossiles, qui représentent la matière première de l'industrie : la plus grande part est celle du pétrole (40%), suivie de celle du charbon (20%) et du gaz (20%) également. Ces consommations des combustibles fossiles sont en voie d'épuisement et mènent à exploiter d'autres sources, l'énergie nucléaire et les autres formes d'énergie (hydraulique, éolienne, solaire...). [1]. L'évolution de cette demande énergétique se base sur différents facteurs : les problèmes du réchauffement de la planète, l'accroissement de la population, les efforts effectués par les pays en voie de développement pour réduire et combler leur décalage économique et la persistance de la croissance de la demande énergétique dans les pays développées¹.

Le défi de la durabilité des sources d'énergie s'articule sur le développement rapide des technologies et la recherche des solutions alternatives permettant de procéder à la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) dans le monde. Différentes actions se sont lancées à la production d'énergie pour qu'elle s'insère dans la transition énergétique du « bas carbone » au niveau mondial, la production doit être naturelle et même décarbonée. Or, le charbon garde son rang de première source d'énergie et la principale source d'électricité dans le monde : ce combustible a compté 35,1% de la production mondiale d'électricité en 2020 (contre 36,4% en 2019). Néanmoins, la hausse impressionnante des capacités électriques éoliennes et solaires : + 238 GW durant l'année, soit « 50% de plus que le plus fort développement annuel précédemment connu ». Malgré cette forte progression, les filières éolienne et solaire n'ont respectivement compté que pour 5,9% et 3,2% du mix électrique mondial en 2020, ce qui en fait les 3^e et 4^e sources d'électricité bas carbone après l'hydroélectricité (16%) et le nucléaire (10,1%).[2]

¹ Source d'énergie : Planetoscope premier site mondial de statistiques "en temps réel" : Disponible sur : <https://www.planetoscope.com/Source-d-energie/229-.html> (visité 16/01/2022)

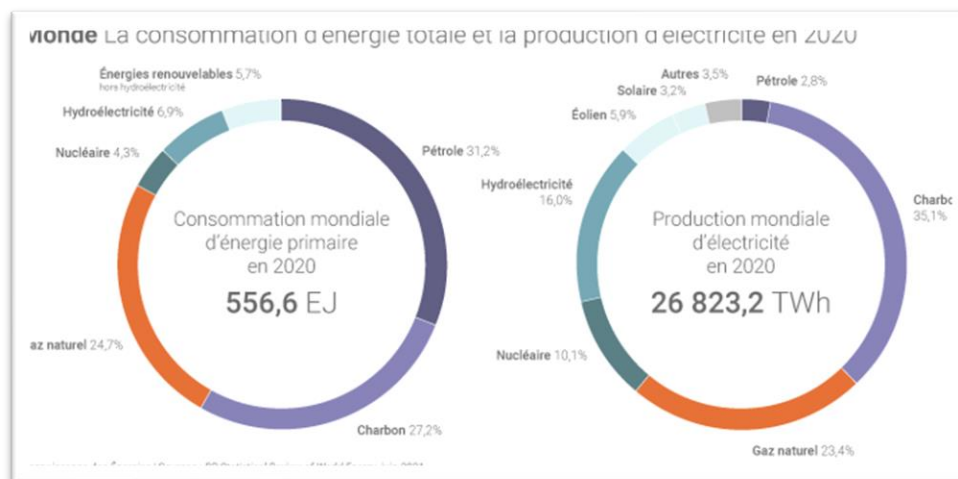


Figure 1 : La consommation mondiale d'énergie primaire et la production d'électricité²

Source: BP Statistical Review of World Energy, Juin 2021

Les énergies renouvelables les plus importantes en termes de production sont par ordre décroissant l'hydraulique, l'éolien, la biomasse, le solaire et la géothermie : l'énergie hydraulique et l'énergie éolienne permettent de transformer de l'énergie mécanique en énergie électrique alors que la biomasse, la géothermie et l'énergie solaire permettent de produire de l'électricité à partir d'énergie thermique ou de l'électricité (selon les technologies ou les usages).

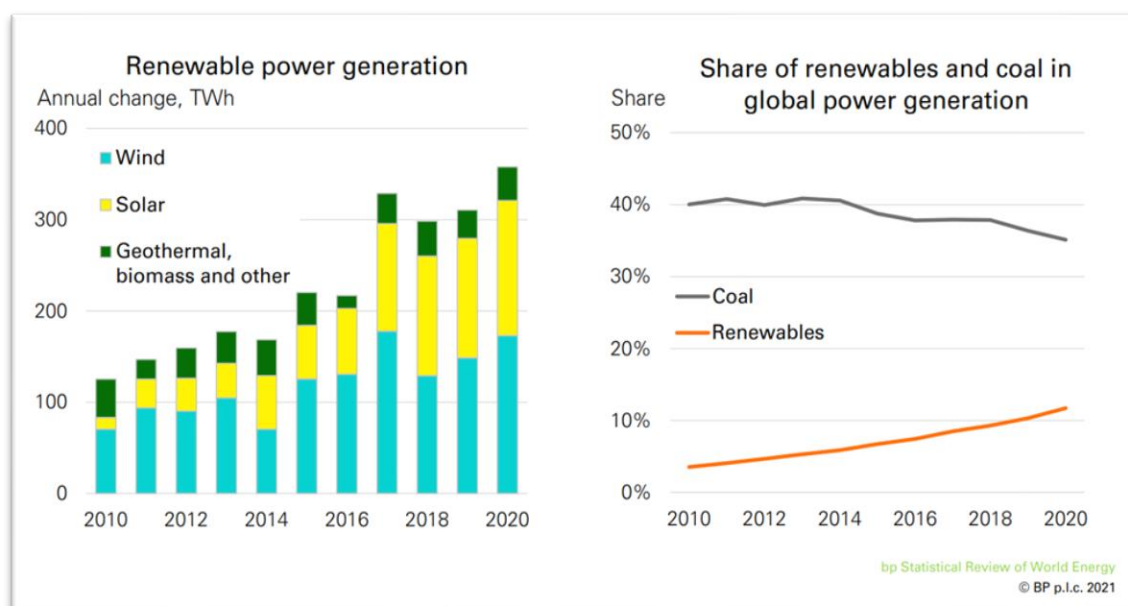


Figure 2 : Les énergies renouvelables et le charbon dans la production mondiale d'électricité³

² Source image : BP Statistical Review of World Energy, Juin 2021

³ bp Statistical Review of World Energy in 2020: the year of COVID

Dans cette dernière décennie, le taux d'action des énergies renouvelables a connu une augmentation estimable dans la production mondiale d'électricité malgré la prédominance du charbon et la persistance de son influence prépondérante. Le recours aux énergies renouvelables de plus en plus est acharné et il est en évolution continue

I.2. Politique des énergies renouvelables

Depuis le milieu du XXe siècle, l'utilisation des combustibles fossiles a entraîné une augmentation importante du dioxyde de carbone et d'autres gaz à effet de serre dans l'atmosphère et il a influencé le système énergétique mondial. Le réchauffement climatique a mené un certain nombre de pays d'avoir un consensus scientifique, industriel et financier en s'intégrant dans une quête de progrès technique dans les technologies bas-Carbon, particulièrement avec les énergies renouvelables. Ces actions se sont concrétisées dans le cadre des politiques spécifiques pour inciter à la fois l'innovation, la diffusion de ces technologies et leurs mises en œuvre.

La recherche et le développement (R&D) reçoivent une attention croissante dans la compétitivité économique où s'instaure le financement public par les incitations fiscales (crédits d'impôts recherche) ou financières (subventions, prêts à taux zéro) et qui vise à soutenir l'innovation dans les nouvelles technologies tout en visant les politiques de soutien à la diffusion pour assurer leur déploiement avec les politiques basées sur les prix et les quantités.

Les politiques de soutien à la diffusion visent à inciter les agents économiques à adopter les innovations, qui peuvent avoir un impact sur l'innovation elle-même et à l'amélioration de la rentabilité des projets qui permet aux développeurs d'investir dans la R&D [3-4]

L'instauration des politiques actives de promotion des énergies renouvelables, au moyen de divers mécanismes incitatifs : exemptions fiscales, système de quotas négociables, tarifs garantis, tarifs premium, appel d'offres. Dans ce cadre, les énergies renouvelables sont perçues comme une opportunité pour diversifier le mix électrique et diminuer la dépendance des hydrocarbures importés et les conditions naturelles participe à la dynamique de la baisse des coûts de production [5]

Les économies des pays émergents et en développement ont connu des taux importants en termes de la production et la consommation d'énergie, pour cette raison le secteur énergétique mobilise des investissements considérables à travers l'utilisation des ressources fossiles massives ainsi que des ressources naturelles (biomasse, éolien, hydraulique, solaire...etc.)

L'actualité récente, notamment avec les déclarations internationales lors de la COP21, a montré que les pays émergents reconnaissent qu'ils ne pourront pas échapper à une transition de leurs systèmes énergétiques, que ce soit à cause de l'impact du réchauffement climatique, de la pollution de l'air ou de l'épuisement des ressources fossiles. Un des grands enjeux actuels consiste à faire coïncider une telle transition avec les objectifs de développement soutenable pour des pays connaissant des mutations profondes. Les dimensions économiques, environnementales et sociales exigent un équilibre ou un compromis dans le processus de développement énergétique. Ainsi les formes de la transition énergétique peuvent s'avérer très différentes d'un continent et d'un pays à l'autre.

L'efficacité énergétique est un des piliers politiques énergétiques et de lutte contre le changement climatique, les potentialités de la politique énergétique et environnementale se focalisent sur la gestion des moyens d'action qui visent à agir sur les différents leviers de l'amélioration de l'efficacité énergétique : techniques, économiques, sociaux.

Quand l'efficacité énergétique s'améliore, l'énergie nécessaire pour combler les besoins des gens et les diverses activités économiques baisse. Et par conséquent, les besoins d'investissements baissent dans le secteur énergétique, les importations d'énergie et les émissions polluantes de toutes nature dont les gaz à effet de serre, et augmentent les ressources énergétiques disponibles.

Le dilemme de la politique énergétique et environnementale est d'améliorer l'efficacité énergétique que laisser croître les investissements de production-distribution énergétiques, les émissions et les importations d'énergie ou baisser les ressources disponibles à l'export [6].

Le développement des énergies renouvelables s'inscrit dans la politique énergétique dans chaque pays pour suivre les différentes actions dans cet égard ; il y a un suivi mondiale à travers la réalisation d'un rapport 4 global annuel qui relate la situation mondiale des énergies GSR⁵ 2021 (Renewables Global Status Report 2021) par REN21 qui est la seule communauté mondiale des énergies renouvelables regroupant des acteurs du monde scientifique, des gouvernements, des organisations non-gouvernementales (ONG) et de l'industrie, qui fournissent des faits, des chiffres et des analyses actualisés et évalués par des pairs sur les développements mondiaux en matière de technologie, de politiques et de marchés, pour permettre aux décideurs de prendre le virage des énergies

⁴Communiqué de presse : Syndicat des énergies renouvelables -Paris, le 16 juin 2021- « Rapport sur la situation mondiale des énergies renouvelables 2021 : l'urgence de politiques structurelles et de réglementations solides pour sortir d'un monde encore fossile à 80% »

⁵ Renewables Global Status Report 2021 : <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>

renouvelables répondant aux situations énergétiques de chaque pays. Depuis 2005, le GSR a travaillé avec ses nombreux contributeurs pour mettre en lumière des développements en cours et les tendances émergentes qui façonnent l'avenir des énergies renouvelables. [7] La production de ce rapport annuel est une véritable collaboration entre des centaines d'experts et d'amateurs bénévoles qui fournissent des données. Le rythme de déploiement est loin de celui préconisé par l'agence internationale pour les énergies renouvelables (IRENA) pour atteindre les objectifs climatiques de l'Accord de Paris⁶, et l'analyse des plans de relance annoncés par les pays du G20⁷ [8] et exploitent les énergies renouvelables, nous nous limitons dans ce rapport à la géothermie, l'hydroélectricité, l'éolien, l'hybride PV-thermique, le solaire photovoltaïque, le solaire thermique vu que nous nous intéressons plus particulièrement par les technologies renouvelables solaires en explorant les tendances du secteur des brevets sur les énergies renouvelables.

Depuis 2009, ce secteur a montré que seuls 7% des montants annoncés seraient dirigés vers les énergies renouvelables, contre 6 fois plus en faveur des énergies fossiles. Celles-ci demeurent ainsi prépondérantes avec plus de 80% de l'énergie produite au niveau mondial à partir de ces ressources finies - comme 10 ans auparavant - et plus de 500 milliards USD en subvention [9]. Les experts du REN-218 appellent donc à une transition structurelle des combustibles fossiles vers les énergies renouvelables dans toutes les activités sociétales et économiques, et proposent de retenir la part des énergies renouvelables comme indicateur de performance pour toute politique énergétique, économique et décision d'investissement.

Pour instaurer ces transitions énergétiques, il faut promouvoir des innovations et des technologies permettant de renforcer la nécessité d'exploitation des énergies renouvelables par l'encouragement du secteur industriel et la recherche scientifique par l'évolution par la réalisation des applications qui renforcent connu une augmentation continue des activités de l'innovation pour toutes les technologies qui se lancés par la technologie solaire photovoltaïque avec 69893 brevets en 2009 pour passer à 379 181 brevets en 2021 alors que la technologie du solaire thermique 39 689 brevets en 2009 et 141 236 brevets en 2021 et la technologie hybride PV-thermique avec 38 388 brevets en 2021. (Figure3)

⁶ Lors de la COP21 à Paris, le 12 décembre 2015, les Parties à la CCNUCC sont parvenues à un accord historique pour lutter contre le changement climatique et pour accélérer et intensifier les actions et les investissements nécessaires à un avenir durable à faible intensité de carbone.

⁷ Le G20 se compose de 19 pays et de l'Union européenne. Un groupe qui rassemble les principales économies mondiales. Il représente tous les continents habités, 80 % du PIB mondial, 75 % du commerce international et 60 % de la population mondiale. https://www.international.gc.ca/world-monde/international_relations-relations_internationales/g20/index.aspx?lang=fra (visité 28/12/2021 13 :07 AM)

⁸ REN21 est un réseau politique international qui se consacre à la construction d'un avenir énergétique durable grâce aux énergies renouvelables et qui a développé une culture unique en matière de rapports sur les énergies renouvelables.

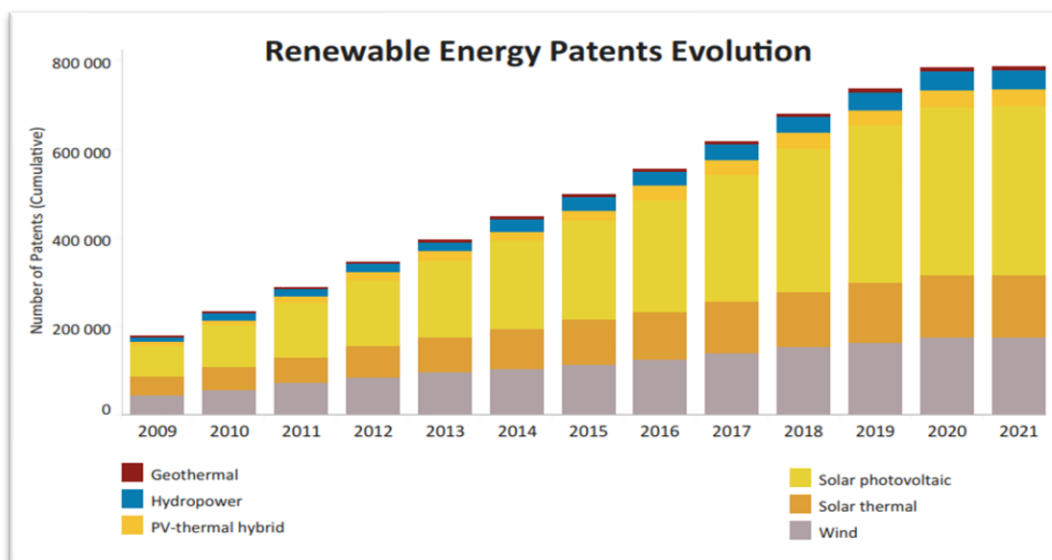


Figure 3 : Evolution des brevets des énergies renouvelables 2009-2021⁹

Source :IRENA INSPIRE, image extraite de : (www.irena.org/Inspire)

I.2.1. Développement durable

La prise de conscience écologique moderne pour préserver les ressources de l'environnement se traduit par le développement durable qui se base sur l'organisation de la responsabilité tout en répondant aux besoins nécessaires. Ce concept « développement durable » a été défini en 1987 par "un mode de développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs" dans le rapport Brundtland [10], à l'occasion de la commission mondiale sur l'environnement et le développement présidée par la Norvégienne Gro Harlem Brundtland pour le compte des Nations Unies.

Au fil des dernières décennies, de nombreux débats ont eu lieu autour des grandes interrogations écologiques, telles que les différentes sources d'énergie, les nouveaux modes de production d'énergie et les technologies à mettre au service de l'environnement.

⁹ IRENA INSPIRE (www.irena.org/Inspire) based on EPO PATSTAT 2021 Autumn edition, and on the Climate Change Mitigation Technologies (Y02) classification on by EPO. It provides comprehensive, but by no means exhaustive information on patents filed for renewable energy worldwide.

I.2.2. Historique de l'état d'environnement et le développement durable

Tableau 1: Historique du développement durable [11-13]

1950	Premier rapport sur l'état de l'environnement publié par l'Union internationale pour la conservation de la nature (UICN).
Années 60	Premiers Accords Multilatéraux sur l'Environnement (AME) adoptés par les Nations Unies
1972	la création du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE).
1974	L'Agence internationale de l'énergie (AIE) est une organisation internationale fondée à l'OCDE en 1974, basée à Paris.
1987	La Commission mondiale sur l'environnement et le développement « Commission Brundtland »
1990	Création du Fonds pour l'environnement mondial (FEM). Le FEM fournit plus de 65 % des fonds du PNUE.
1992	Conférence des Nations unies sur l'environnement et le développement (CNUED), nommée premier Sommet de la planète Terre, à Rio de Janeiro. L'Agenda 21 est un plan d'action pour le XXI ^e siècle adopté par 182 chefs d'État lors du sommet de la Terre à Rio de Janeiro en juin 1992.
1997	– Deuxième Sommet de la planète Terre à New York qui fait le point sur les engagements pris à Rio sur la réduction des gaz à effet de serre. – Convention sur le climat à Kyoto engage 38 pays industrialisés à réduire, entre 2008 et 2012, leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2 % en moyenne par rapport au niveau de 1990.
2007	Conférence internationale sur le climat à Bali : le rapport le plus récent du GIEC conclue que les signes du réchauffement climatique sont sans équivoque et appelle à une action rapide de tous les pays. Le Plan d'action de Bali a pour but de permettre la négociation d'un accord post-Kyoto lors de la 15 ^{ème} conférence (COP15) qui se tiendra à Copenhague en 2009
2009	– Sommet du G8 qui s'est engagé à réduire les émissions mondiales de gaz à effet de serre de 50% en 2050 et celles des pays industrialisés de 80% par rapport à 1990.
2010	– Conférence des Parties à Cancun (COP16) du 29 novembre au 10 décembre. Les États signataires de la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC), visant la lutte contre le réchauffement global et ses conséquences.

I. 3. Flux financiers internationaux

L'avenir énergétique et climatique mondial est de plus en plus conditionné aux décisions prises dans les économies internationales et la pandémie de COVID-19 a créé des défaillances entre les besoins et les flux de financement pour tous les pays et particulièrement celles émergentes et en développement [14]. Au cours des dernières décennies, plusieurs regroupement mondiaux s'est organisé sous forme des organismes, des partenariats avec les banques mondiales pour la promotion et les prises en charge et le financement des projets et leurs investissements d'où on cite dans ce résumé les plus influenceurs :

L'agence internationale de l'énergie (AIE) a été créée en 1974 pour aider à coordonner une réponse collective aux perturbations majeures de l'approvisionnement en pétrole. Depuis 2015, elle a ouvert ses portes aux principaux pays émergents afin d'étendre son impact mondial et d'approfondir la coopération en matière de sécurité énergétique, de données et de statistiques, d'analyse des politiques énergétiques, d'efficacité énergétique et d'utilisation croissante des technologies énergétiques propres [15]. Elle est reconnue mondialement pour la publication de son rapport annuel, le World Energy Outlook (WEO), ainsi que ses rapports Energy Technology Perspectives sur les perspectives à moyen terme sur les marchés du pétrole, du gaz, du charbon, et plus récemment les technologies des énergies renouvelables, les marchés et l'efficacité énergétique et l'accès à l'énergie. Elle examine le spectre complet des questions énergétiques y compris l'offre, la demande et leur gestion. L'AIE préconise des politiques qui amélioreront la fiabilité, l'accessibilité financière et la durabilité de l'énergie dans ses 30 pays membres et 8 pays d'association [16].

Alors pour évaluer l'appui politique et réglementaire des pays, il y a RISE, qui est un ensemble d'indicateurs qui se base sur trois piliers illustrés par l'accès durable à l'énergie moderne, l'efficacité énergétique et aux énergies renouvelables [17]. Avec 27 indicateurs couvrant 111 pays et représentant 96% de la population mondiale, RISE fournit un point de référence pour aider les décideurs à comparer leur politique sectorielle et leur cadre réglementaire à ceux des pairs régionaux et mondiaux. [18] C'est un outil puissant pour élaborer des politiques et des règlements. Le rapport RISE, des objectifs nationaux en faveur des énergies renouvelables se sont lancées dans différents pays en instituant ou lançant la mise en place d'un cadre juridique global pour les énergies renouvelables et des pays disposent des cadres stratégiques pour ce domaine. Ce rapport permet de comparer les cadres politiques et réglementaires nationaux en matière d'énergie durable, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables.[19] Ces politiques et les réglementations sont importantes lorsque les pays cherchent à attirer des investissements dans l'énergie durable qui peuvent prendre en compte de

nombreux facteurs lorsqu'ils évaluent les investissements dans les énergies propres, par exemple l'existence de bonnes pratiques, mais aussi la qualité de la politique et son application réelle. [20]

Le financement des projets et la mise en place des investissements sont les clés d'une bonne stratégie pour l'élaboration des projets des énergies renouvelable, nous citons le programme d'assistance à la gestion du secteur de l'énergie (SMAP), un partenariat entre la Banque mondiale et 22 partenaires pour aider les pays à revenu faible et intermédiaire à réduire la pauvreté et à stimuler la croissance grâce à des solutions énergétiques durables. [21] Par l'intermédiaire du Groupe de la Banque mondiale (GBM), l'ESMAP s'efforce d'accélérer la transition énergétique nécessaire pour atteindre le septième objectif de développement durable (ODD7), qui est garantir l'accès à une énergie abordable, fiable, durable et moderne (la pierre angulaire de la croissance et du développement humain) [22]. Il contribue à façonner les stratégies et les programmes du GBM pour atteindre les objectifs du plan d'action sur le changement climatique.

I.4. Production d'hydrogène

L'hydrogène est le maillon manquant de la chaîne de la transition énergétique, actuellement, l'électricité renouvelable peut être utilisée pour produire de l'hydrogène, qui peut à son tour fournir de l'énergie à des secteurs autrement difficiles à décarboniser par l'électrification. L'hydrogène issu des renouvelables pourrait remplacer les matières premières fossiles dans les applications à fortes émissions. Les options technologiques les mieux établies, pour produire de l'hydrogène à partir de sources d'énergie renouvelables sont l'électrolyse de l'eau et le reformage à la vapeur du biométhane/biogaz avec ou sans capture et utilisation/stockage du carbone, comme le montre la figure. Les voies complémentaires sont la gazéification et la pyrolyse de la biomasse, la décomposition thermochimique de l'eau, la photocatalyse, la gazéification de la biomasse à l'eau supercritique et la fermentation sombre et la digestion anaérobie combinées. (Figure 4)

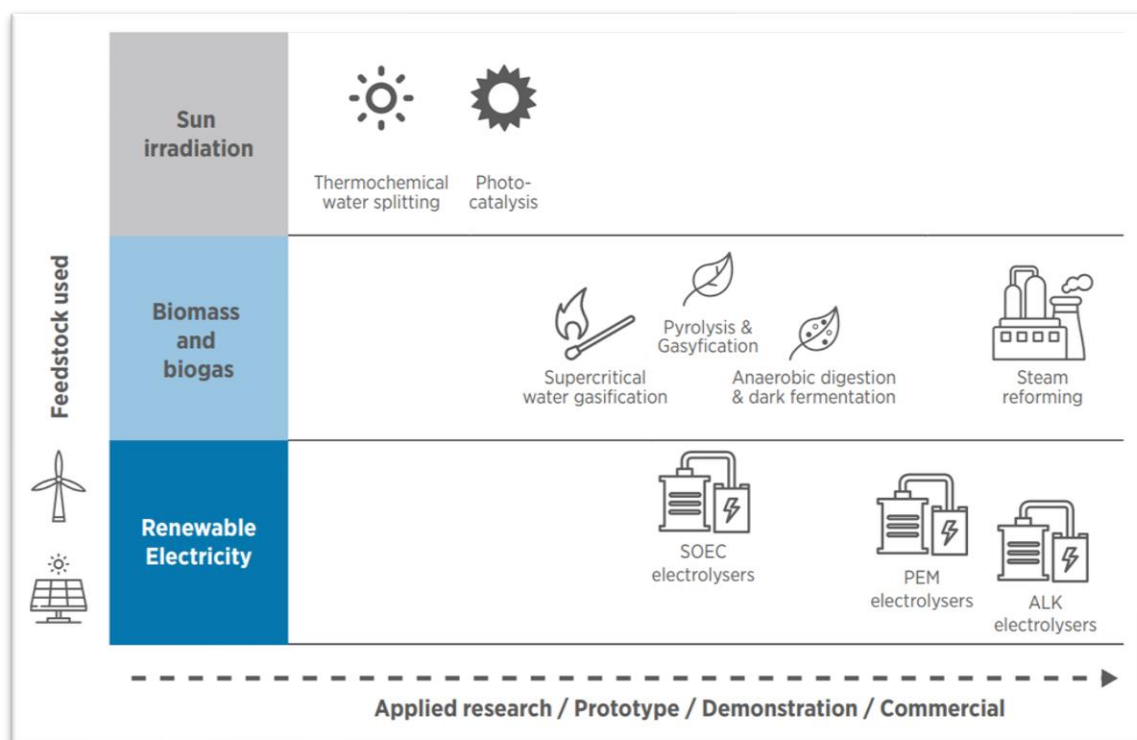


Figure 4 : Voies de production d'hydrogène renouvelable (ALK = alcalin ; PEM = membrane échangeuse de protons ; SOEC = cellule d'électrolyse à oxyde solide) [23]

Dans cette phase, on va comparer la production d'hydrogène par l'électrolyse et la photocatalyse, deux options technologiques prometteuses mais chacune sera établie selon les circonstances de production : au moyen terme l'électrolyse est la voie technologique actuelle sachant que l'hydrogène produit à partir d'électricité renouvelable - grâce à un électrolyseur - pourrait faciliter l'intégration de niveaux élevés d'énergie renouvelable variable (ERV) dans le système énergétique.

- Un électrolyseur est un dispositif qui sépare l'eau en hydrogène et en oxygène à l'aide d'électricité.

Lorsque l'électricité produite à partir de sources d'énergie renouvelables est utilisée, l'hydrogène devient un vecteur d'énergie renouvelable, complémentaire de l'électricité. Les électrolyseurs peuvent aider à intégrer les ERV dans les systèmes électriques, car leur consommation d'électricité peut être ajustée pour suivre la production d'énergie éolienne et solaire, où l'hydrogène devient une source de stockage pour l'électricité renouvelable [24]. Alors que pour la photocatalyse s'offre comme une option technologique à adopter à long terme pour plusieurs avantages, elle répond au besoin de production d'hydrogène qu'à travers des actions rapides sans l'intégration de plusieurs phases ou étapes et surtout que la photocatalyse est une méthode unique dans laquelle l'énergie nécessaire à la séparation de l'eau est obtenue à partir de l'énergie solaire disponible, elle permet d'exploiter l'utilisation du rayonnement solaire disponible gratuitement et en abondance.

Cette production consiste à provoquer, sous l'action d'un rayonnement lumineux (solaire ou artificiel), en présence d'oxygène et d'humidité, la dégradation des matières, principalement organiques, solides, liquides ou gazeuses. Le principe de la photocatalyse est un procédé de catalyse et un phénomène naturel qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur, souvent de l'oxyde de titane, par la lumière. Le photocatalyseur lui-même n'est pas dégradé mais permet d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction.

La production photo-catalytique d'hydrogène représente un moyen fascinant de convertir et de stocker l'énergie solaire en énergie chimique, sous la forme d'hydrogène renouvelable, le carburant idéal pour l'avenir. L'hydrogène peut être produit soit par la décomposition directe de l'eau, soit par photo-réformation de matières organiques en phase liquide ou gazeuse. [25]

Des recherches sont en cours pour mettre au point les photocatalyseurs qui permettent la production pour différents secteurs et à travers différents semi-conducteurs et matières.

I.4.1. Le marché des photo-catalyseur :

Le marché des photo-catalyseurs peut être classé comme suit : Dioxyde de titane, oxyde de zinc, oxyde d'étain, oxyde de cérium, et autres (comprenant collectivement CdS, ZnS, WO₃, et Ag₃PO₄, entre autres). Les photo-catalyseurs sont utilisés commercialement dans de nombreuses applications telles que les peintures et revêtements, le traitement de l'eau, la purification de l'air et les matériaux de construction, entre autres. Le marché mondial des photo-catalyseurs était évalué à près de 2,5 milliards de dollars américains à la fin de 2018. En expansion à un taux de croissance annuel de près de 10%, la valeur du marché des photocatalyseurs devrait franchir la barre des 6 Md\$ US d'ici la fin de la période de prévision, c'est-à-dire 2029. Un grand potentiel est prévu sur le marché mondial car l'opportunité de revenus globale créée est estimée à plusieurs milliards. [26]

Le marché mondial des photocatalyseurs devrait atteindre 5,1 milliards de dollars d'ici 2026, contre 3,1 milliards en 2021, à un taux de croissance annuel composé des taux de croissance annuels composés (TCAC) de 10,5 % pour la période de prévision de 2021 à 2026. [27]

L'utilisation massive des photo-catalyseurs dans les industries du papier et les textiles devrait contribuer à un revenu important sur le marché ainsi qu'un large éventail d'applications telles que le traitement de l'eau, le traitement des eaux usées, le traitement antisalissure, le traitement antibactérien des textiles et le traitement antibactérien dans différents établissements médicaux. L'augmentation de la demande intense des purificateurs d'air avec la pollution atmosphérique devrait exercer une influence positive sur le marché et la demande croissante de purificateurs d'air intelligents à oxydation

photo-catalytique, en raison de leur faible niveau sonore, devrait aussi favoriser la croissance du marché mondial. L'augmentation de la popularité des matériaux de construction tels que les blocs et les tuiles à base de photo-catalyseurs devrait permettre de dépasser les limites de la croissance du marché.[28]

Les producteurs et les distributeurs d'hydrogène, les agences gouvernementales et d'autres organisations peuvent classer ou définir l'hydrogène en fonction des sources d'énergie utilisées pour sa production et utiliser un code couleur pour classer l'hydrogène. Par exemple, l'hydrogène produit à partir d'une énergie renouvelable peut être appelé hydrogène renouvelable ou hydrogène vert.

L'hydrogène produit à partir du charbon peut être appelé hydrogène brun, et l'hydrogène produit à partir du gaz naturel ou du pétrole peut être appelé hydrogène gris. La production d'hydrogène brun ou gris combinée à la capture et au stockage/séquestration du carbone peut être appelée hydrogène bleu. L'hydrogène produit à partir de l'énergie nucléaire peut être appelé hydrogène rose ou hydrogène propre.

Le marché mondial de l'hydrogène est aujourd'hui essentiellement un marché industriel, il est utilisé dans des procédés de l'industrie pétrolière et de l'industrie chimique. Les trois marchés les plus importants sont la désulfurisation de carburants pétroliers, la synthèse d'ammoniac principalement pour les engrais, et la chimie.

II- Etat des lieux du volet énergétique au Maroc

La demande croissante en énergie, les contraintes environnementales et les prix fluctuantes des hydrocarbures, ont incité les pays Africains et particulièrement le Maroc à explorer les solutions qui peuvent répondre à ses besoins dépendants des hydrocarbures et trouver des alternatives énergétiques à base des énergies renouvelables puisqu'il bénéficie des gisements potentiels solaires vu sa situation géographique et climatique.

Le Maroc a été parmi les pays à adopter l'énergie éolienne et solaire comme des alternatives énergétiques en raison de son manque de ressources énergétiques fossiles et surtout que le pays dispose des conditions idéales représentées par des longues heures d'ensoleillement intense et des vents forts et réguliers sur la côte atlantique. C'est pourquoi le Maroc est sur une bonne voie de sa transition énergétique avec ses parcs éoliens et solaires à grande échelle. Il cherche à satisfaire les besoins énergétiques avec les ressources disponibles, moyennant une démarche qui fait appel à la volonté collective des intervenants, des experts et des investisseurs pour constituer le premier levier

en réponse aux enjeux énergétiques et environnementaux à l'échelle national et mondiale afin de réduire les émissions de CO₂. [29]

Pour le problème que 12 % de la population mondiale est sans électricité, l'Afrique ne représente que 1,8 % de la production électrique mondiale. La capacité installée du réseau est d'environ 90 GW, l'Afrique du Sud seule représente presque 50 % de la production d'électricité du continent africain et auquel y fait partie le Maroc.

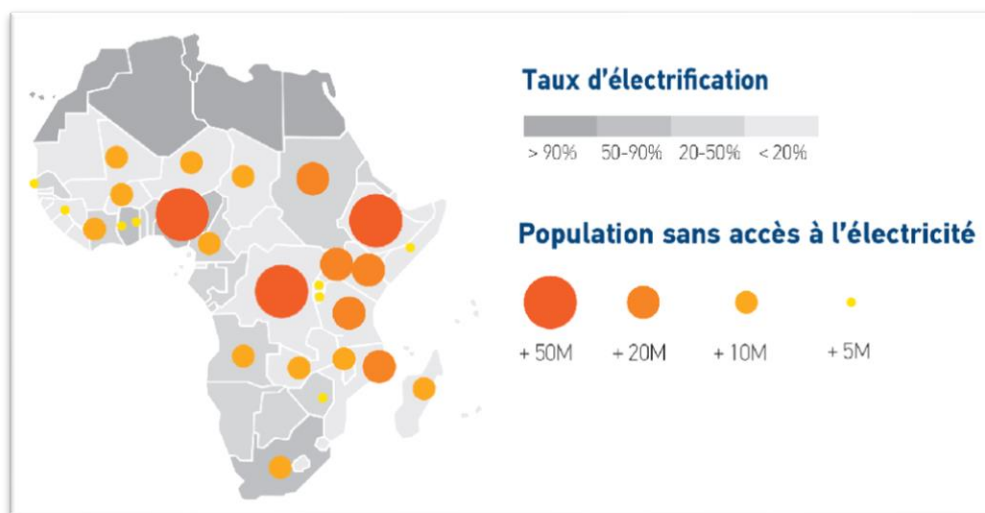


Figure 5 : La production d'électricité du continent africain (Source : Masen)

II.1. Transition énergétique au Maroc

Le Maroc dispose d'une stratégie nationale de développement durable qui a fait de l'efficacité énergétique une priorité, qui demande à être concrétisée dans les différents secteurs productifs basés sur les énergies renouvelables dans le cadre de la politique énergétique du pays. Des réformes énergétiques prioritaires pour renforcer la diversification de l'approvisionnement énergétique, favoriser le développement de l'industrie et de l'économie du pays dans les secteurs des énergies renouvelables et de l'efficacité énergétique, s'intégrer aux marchés régionaux et internationaux et encourager le développement des ressources nationales et l'efficacité énergétique.

Le secteur énergétique du Maroc est à forte intensité de carbone, les combustibles fossiles représentant près de 90 % de l'approvisionnement total en énergie primaire. Le pétrole reste le principal moteur de la croissance, représentant 62 % des approvisionnement en 2017, suivi du charbon (22 %) et du gaz naturel (5 %). Presque tous les combustibles fossiles sont importés, et cette forte dépendance vis-à-vis des importations d'énergie a des implications claires pour notre sécurité énergétique. Il continue le déploiement des énergies renouvelables pour garantir une indépendance énergétique et réduire les dépenses budgétaires en énergies fossiles et gérer la demande d'énergie et

réduire les émissions de gaz à effet de serre [30]. Au Maroc l'efficacité énergétique est mise au cœur des projets gérés par différentes stratégies et programmes nationaux, sa transversalité l'accompagne d'un grand intérêt par les acteurs publics, privés, société civile et citoyens.

Dans le cadre d'une vision royale clairvoyante le Maroc se positionne à l'avant-garde de la transition énergétique mondiale, et qui a donné lieu en 2009 aux plans solaire et éolien marocains. Le Maroc a renforcé son rôle dans l'action internationale sur le changement climatique, en ratifiant l'Accord de Paris, en définissant une nouvelle politique nationale sur le climat et en accueillant le sommet de la Conférence des Parties des Nations Unies (COP22) à Marrakech en 2016 ; ce qui a placé le Maroc sur une nouvelle trajectoire susceptible d'amener des bénéfices économiques sociaux et environnementaux considérables et il a renforcé le leadership du pays dans ce domaine et l'expertise acquise par les marocains depuis le lancement de la stratégie de 2009 ainsi que l'évolution technologique qui a connu des ruptures fondamentales au cours ces dernières années créent une donne nouvelle.

Le solaire est un enjeu économique crucial pour le Maroc et en cohérence avec le choix du développement durable et la politique énergétique du pays. Le solaire est une énergie alternative propre, inépuisable et avantageuse, en cohérence avec le développement durable. Dans la quête d'autonomie énergétique du Maroc pour les pays d'Afrique, il joue le rôle intermédiaire entre les partenaires du reste du monde pour offrir des services, des produits et partager leurs expériences.

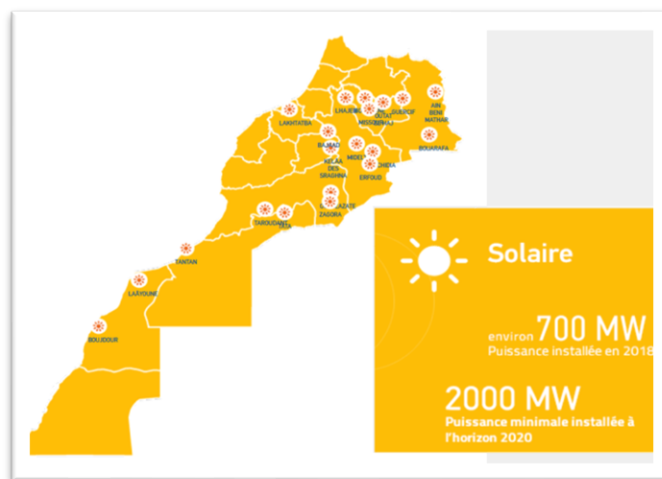


Figure 6 : Carte présentant l'ensemble des projets développés ou en cours de développement et les puissances des énergies solaires au Maroc. ¹⁰

¹⁰ Source : Masen <https://www.masen.ma/fr/projets> (visité 05/01/2022 15:30)

La valorisation de ces énergies vise à tirer le meilleur parti du solaire, de l'éolien et de l'hydraulique. Les coûts des énergies renouvelables sont désormais les plus compétitifs. Les derniers appels d'offres éoliens au Maroc en 2015 ont été adjugés à 0,30 DH/kWh tandis que, dans le domaine du photovoltaïque, le dernier appel d'offre dans la région Moyen-Orient a été attribué à un tarif équivalent à 0,13 DH/kWh dans des conditions similaires à celles de notre pays. Aujourd'hui, le Maroc fait un nouveau pas en avant et cherche à lancer la prochaine étape de sa transition énergétique en produisant de l'hydrogène vert (H2). Il prévoit de construire la première installation de production d'hydrogène vert en grand volume en Afrique, commandée par le BMZ et avec un financement de la KfW. Dans cette transformation, il choisit de développer l'hydrogène vert pour son propre bénéfice et à long termes pour l'Europe aussi. [31-33]

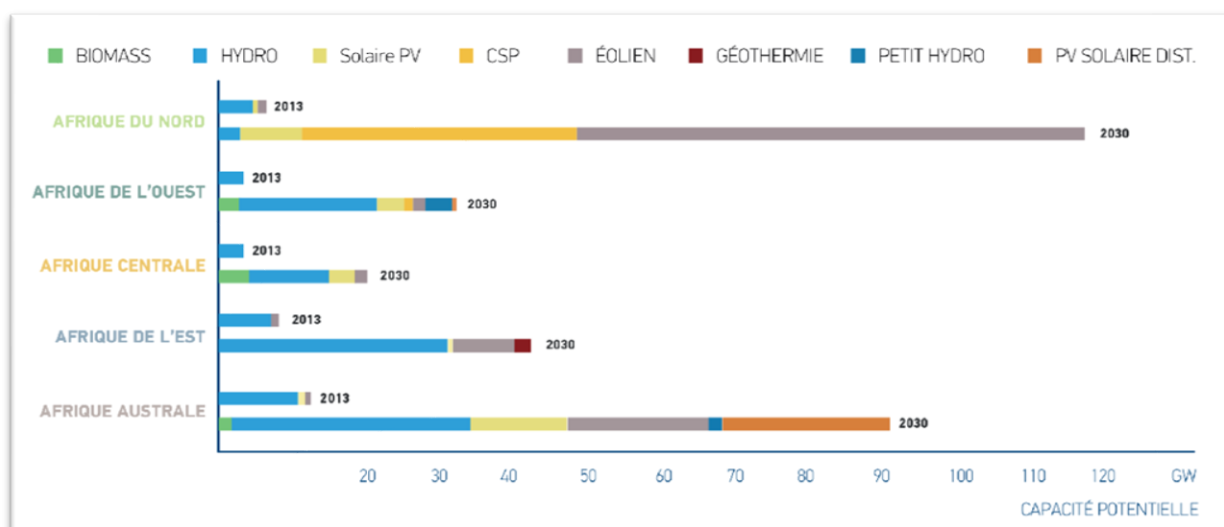


Figure 7: Capacités pénétielles des énergies en Afrique par technologie et par région

Source : Masen¹¹

¹¹ <https://www.masen.ma/fr/infographies/enjeux-des-enr-en-afrique> (visité 05/01/2022 à 16:15)

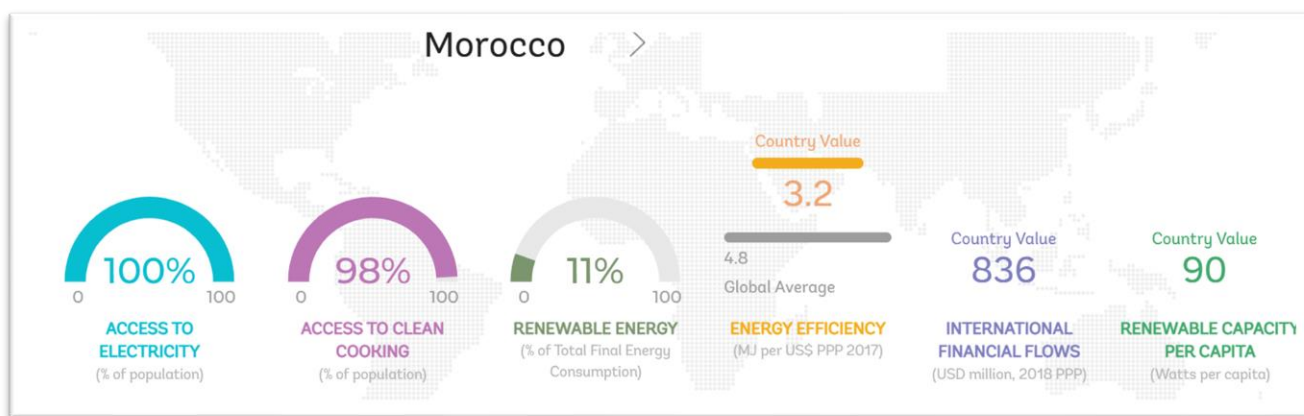


Figure 8 : Rapport globale des énergies au Maroc du 2017 au 2019 (Source ¹²: World Bank)

- Le Maroc possède un potentiel d'énergie verte exceptionnel, qui lui permet du côté quantitatif d'être parmi les grands pays producteurs et également il dispose d'un potentiel en énergie solaire.

Du rang qualitatif, la diversité des sources énergétiques offre une grande disponibilité tout au long de l'année grâce à la répartition géographique des sites aménageables sur le territoire national permet le maintien relatif de la disponibilité de l'énergie sur le réseau , concernant le solaire, le Maroc dispose d'un potentiel de 2 500 à 3 000 heures d'ensoleillement par an, soit en moyenne 8h15mn par jour. L'ensoleillement est réparti sur quasiment tout le territoire national et est encore plus intense sur le versant de l'Atlas. [34-35]

Dans le cadre de sa stratégie visant à promouvoir les énergies renouvelables, le Maroc accorde une priorité au développement des dites énergies et au développement durable. Avec des ressources solaires abondantes, « un potentiel de 2 600 kW h/m²/an » et une position stratégique au cœur d'un carrefour énergétique (connexion au réseau électrique espagnol par deux lignes de 400kV/700 MW), le Maroc offre ainsi plusieurs opportunités d'investissements dans le secteur de l'énergie solaire thermodynamique et photovoltaïque. [36]

II.2 Projets des énergies renouvelables au Maroc

Des projets d'envergure encouragent le développement des énergies renouvelables au Maroc qui s'affirme de plus en plus en tant que destination d'investissement dans le business des énergies propres avec la mobilisation de plusieurs acteurs clés tels l'agence marocaine pour l'énergie durable (MASEN) qui se considère le principal contributeur aux objectifs énergétiques nationaux pour produire de l'électricité propre grâce à des projets intégrés d'énergies renouvelables, elle joue aussi

¹² 2021 Energy Sector Management Assistance Program

un rôle de premier plan dans le développement, le financement et la gestion de tous les projets d'énergie renouvelable. Pour l'Office National de l'Électricité et de l'Eau potable (ONEE) entreprend de nombreuses actions de renforcement de son réseau afin d'intégrer des productions d'origine renouvelable. La libéralisation progressive du marché a vocation à faire émerger de nombreuses installations de production décentralisée portées par des acteurs privés. Dans ce sens, le Maroc a créé l'Autorité Nationale de Régulation de l'Électricité (ANRE), une structure chargée de veiller au bon fonctionnement du marché, en fixant les règles et les tarifs d'utilisation du réseau électrique. [37]

Alors que l'agence Marocaine pour l'Efficacité Énergétique (AMEE) est une institution publique stratégique, dont la mission est de contribuer à la mise en œuvre de la politique énergétique nationale, visant la réduction de la dépendance énergétique et la préservation de l'environnement. Par ailleurs, la Société d'Investissements Énergétiques (SIE), exécute les divers projets d'efficacité énergétique. En tant que Société de services énergétiques publique (ESCO – Energy Service Company), la SIE a en effet pour mission l'assistance à maîtrise d'ouvrages pour les établissements et entreprises publics et les collectivités territoriales. [38]

Cette stratégie ne peut être prometteuse qu'à travers l'encouragement de la recherche scientifique qui s'illustre par plusieurs instituts et centres de recherche, qui sont tributaires d'une dynamique de Recherche et Développement (R&D) tels l'Institut de Recherche en Énergie Solaire et en Énergies Nouvelles (IRESEN), une institution dédiée à soutenir la R&D appliquée dans le domaine de l'énergie solaire et des énergies nouvelles. Il assure une action coordonnée et synergique de la R&D nationale, notamment à travers le « Green Energy Park », qui offre divers laboratoires de pointe et plusieurs plateformes de tests et de projets-pilotes de recherche et de formation en énergie solaire.[39]

La mise en place de ces infrastructures de recherche et d'innovation permet de créer des plateformes d'excellence scientifique et technologique complémentaire dans différentes régions et couvrant plusieurs thématiques tout en assurant une mutualisation des moyens et des équipés et en garantissant l'adéquation entre le besoin et la demande comme MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research) qui est un centre de recherche marocain relevant de l'Université Mohammed IV Polytechnique. Il a pour objectif la promotion de la recherche scientifique et le développement technologique en vue d'accompagner le développement du Maroc et participer au développement d'une nouvelle économie de savoir. IRESEN assure le développement et l'implémentation d'un réseau de plateformes de recherche, de formation, et d'innovation avec des laboratoires entièrement équipés pour mutualiser les infrastructures de recherche et créer des ponts entre les institutions de recherche et le monde socio-économique. Le Green Energy Park est une plateforme de test, de recherche et de formation en énergie solaire située dans la ville verte de Ben

Guérir. Elle a été développée par l’Institut de Recherche en Energie Solaire et Energies Nouvelles (IRESEN) avec le soutien du ministère de l’Energie, des Mines, de l’Eau et de l’Environnement ainsi que du Groupe OCP ainsi que les infrastructures implémentées dans les universités à travers les laboratoires de recherches qui permettent dans une étroite collaboration nationale et internationale pour la réalisation des brevets en énergie renouvelables essentiellement dans les technologies solaires.[40]

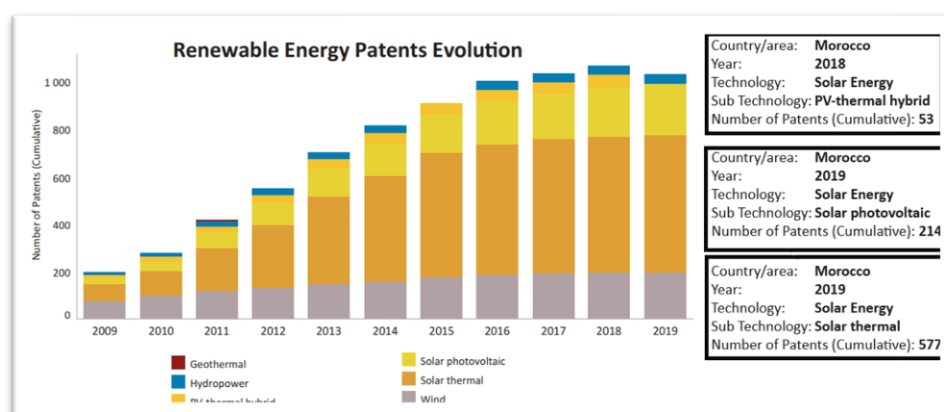


Figure 9 : Evolution des brevets des énergies renouvelables au Maroc du 2009 au 2019¹³

Plusieurs projets et mesures incitatives ont été déployés pour structurer et développer le secteur.

Tableau 2 : Projets du développement du secteur énergétique [41]

Projets	Visée	Sites
Le projet Marocain de l'énergie solaire	la mise en place en 2020 d'une capacité de production électrique à partir de l'énergie solaire d'une capacité totale de 2000 MW	Cinq sites : Ouarzazate, Ain Bni Mathar, Foug Al Oued, Boujdour et Sebkhath Tah.
Le programme de développement du marché marocain des chauffe-eau solaires (PROMASOL)	L'installation de 440 000 m ² de capteurs solaires thermiques en 2012 et 1,7 million de m ² en 2020.	Ce programme évitera l'émission de 920 000 tonnes de CO2 par an
Le programme national de pompage solaire fruit d'un partenariat entre les ministères de l'Energie et de	Ce programme vise à permettre aux petits et moyens agriculteurs de s'équiper	à l'aide d'une subvention du Fonds de Développement Énergétique de pompes à eau fonctionnant à l'électricité

¹³ IRENA INSPIRE (www.irena.org/Inspire) based on EPO PATSTAT 2021 Autumn edition, and on the Climate Change Mitigation Technologies (Y02) classification on by EPO. It provides comprehensive, but by no means exhaustive information on patents filed for renewable energy worldwide.©IRENA

l'Agriculture, l'ADEREE et le Groupe Crédit Agricole.		produite à partir de panneaux solaire
Appui à la politique énergétique du Maroc III (PAPEM III)	Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement (BMZ) Agence d'exécution : Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH Partenaire politique : Ministère de l'Énergie, des Mines et de l'Environnement (MEME) Partenaires nationales : Autorité Nationale de Régulation de l'Électricité (ANRE) - Office National de l'Électricité et de l'Eau Potable-Branche Electricité (ONEE) - Agence Marocaine pour l'Énergie Durable (Masen) - Société d'Investissements Énergétiques (SIE)	Basé à Rabat, Maroc De janvier 2020 à décembre 2022 Budget : 3 Millions d'euros

II.3 Hydrogène vert au Maroc

Le Maroc a initié une dynamique régionale qui vise la création d'une filière économique et industrielle autour de molécules vertes, particulièrement l'hydrogène, l'ammoniac et le méthanol, afin de consolider sa transition énergétique en contribuant à réduire les émissions de gaz à effet de serre. L'hydrogène vert constitue une solution technologique pour décarboniser l'industrie pour cela le Maroc instaure une infrastructure logistique importante et un tissu industriel pour le déploiement, à grande échelle, de l'hydrogène vert avec de grands projets d'énergie renouvelable et un potentiel important pour le solaire et l'éolien [42].

Cet élan s'appuie sur la valorisation d'un potentiel en sources d'énergies renouvelables qui favorisera sa croissance économique, contribuera à la décarbonation de son industrie et renforcera la sécurité de son approvisionnement en intrants énergétiques et non énergétiques. Elle apportera aussi une valeur ajoutée à la production d'électricité de source renouvelable, en particulier sa transformation en produits à plus forte densité énergétique et à fort potentiel de demande de grandes économies mondiales ce qui représente aussi une réelle opportunité pour notre pays pour exporter de l'énergie verte [43]

L'établissement d'une industrie nationale basée sur l'hydrogène permettrait d'abord de remplacer les importations d'ammoniac par une production locale de cette importante matière première du secteur des engrais.

Les potentialités du Maroc s'est basé sur différentes clés principales tels que la baisse du prix du kilowattheure renouvelable, ainsi que l'abondance de sites Marocains alliant un fort ensoleillement à des vitesses de vent élevées et ouvrant une réelle opportunité pour produire de l'hydrogène et des dérivés sans CO₂, le positionnement géographique se focalise sur la proximité avec le continent Européen qui permet au Maroc d'être un partenaire stratégique de premier d'où plusieurs pays européens ont exprimé leur disposition pour consolider leur partenariat énergétique avec le Maroc surtout l'Allemagne et l'avantage compétitif est la disposition d'infrastructures d'interconnexions énergétiques déjà établies. Le Maroc pourrait s'appuyer sur ses infrastructures gazières et portuaires bien connectées à l'Atlantique et à la Méditerranée pour mettre en place une plateforme logistique d'exportation de l'hydrogène vert et de ses produits vers l'Europe.

En raison de sa situation géographique, de ses interconnexions énergétiques et ses ressources exceptionnelles d'EnR. Il s'est engagé dans la réalisation des actions principales telles la mise en place de la Commission Nationale Hydrogène Vert, réunissant les acteurs publics et privés et lancement d'une étude pour élaborer la Feuille de Route Hydrogène vert, dont l'achèvement est prévu en mai 2020. L'élaboration d'un programme intégré de production d'ammoniac vert, par redéploiement des énergies renouvelables.

Le processus de l'industrialisation des secteurs en développement, l'essor des activités économiques nationales et l'augmentation du niveau de vie ont influencé la demande en énergie avec une forte augmentation qui se joint à des enjeux universelles tels le dérèglement climatique et la diminution des apports en eau surtout en 2022 alors que l'eau joue un rôle central et où la dépendance énergétique demeure encore très forte et surtout que le Maroc ambitionne de devenir un important exportateur mondial pour l'hydrogène vert. Il se prépare à s'intégrer dans un grand projet de production d'hydrogène vert et d'ammoniac vert annoncé à l'échelle mondiale. [44]

Le Maroc est largement qualifié pour devenir un acteur clé dans le développement de l'hydrogène vert, basé essentiellement sur la montée en puissance des énergies renouvelables. Il a entamé depuis 10 ans une révolution en termes de déploiement des énergies renouvelables, affichant des objectifs

ambitieux et volontaristes quant aux capacités à installer pour dépasser le cap de 52% à l'horizon 2030, annoncé lors de la COP21¹⁴

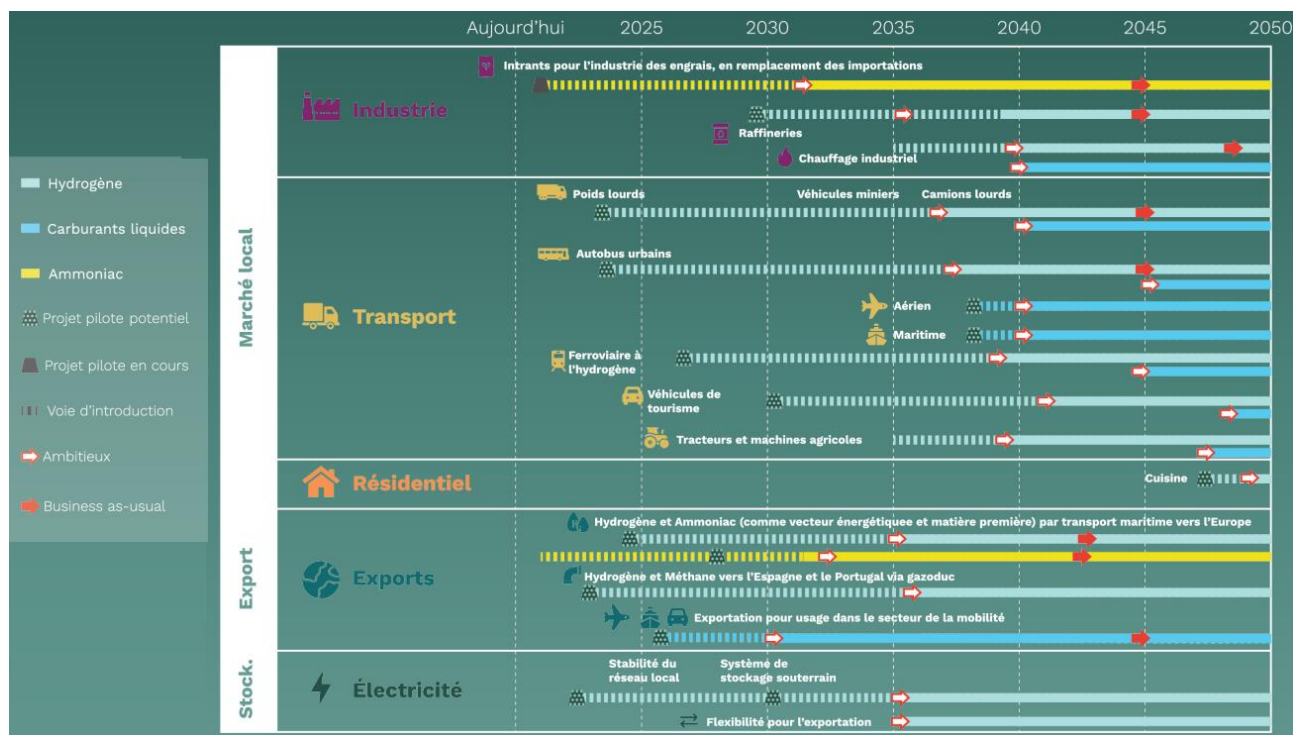


Figure 10 : Projet de développement des applications de l'hydrogène vert d'aujourd'hui à 2050 au Maroc¹⁵

Le développement de l'hydrogène vert sera concrétisé de manière progressive en vue d'assurer une exploitation optimale de l'ensemble du potentiel aussi bien pour l'économie nationale que pour l'exportation.

2020 – 2030 : Sur le court terme, deux piliers seront envisagés pour le développement de l'industrie de l'hydrogène vert au Maroc :

1. L'utilisation locale comme matière première dans l'industrie, pour la production de l'ammoniac vert dans l'industrie des engrais,
2. L'exportation de produits issus de l'hydrogène vert vers des pays engagés dans des objectifs ambitieux de décarbonation.

2030 – 2040 : À moyen terme, la réduction des coûts des produits de l'hydrogène vert et la mise en place d'une réglementation environnementale, permettront de :

¹⁴ Feuille de route « Hydrogène vert, vecteur de transition énergétique et de croissance durable » Ministère de l'Energie des Mines et de l'Environnement (Janvier 2021)

¹⁵ Image extraite du Feuille de route « Hydrogène vert, vecteur de transition énergétique et de croissance durable » Ministère de l'Energie des Mines et de l'Environnement (Janvier 2021)

1. Développer des premiers projets économiquement viables notamment pour l'ammoniac et l'hydrogène verts, au niveau national et international.
2. L'utilisation locale de produits de l'hydrogène vert dans le secteur de l'électricité, comme vecteur pour le stockage de l'énergie, et dans le transport comme carburant, pourrait soutenir l'expansion de l'industrie de l'hydrogène au Maroc.

2040 – 2050 : Les analyses de rentabilité concernant l'ammoniac, l'hydrogène et les carburants synthétiques verts destinés à l'exportation s'améliorent, et le développement des technologies et de l'industrie de l'hydrogène vert s'accéléraient au niveau mondial, notamment au niveau de notre pays.¹⁶

Conclusion :

Dans cette partie, nous avons dressé un aperçu sur la situation des énergies renouvelables au niveau mondial, le déploiement des objectifs du changement climatique à travers les politiques publiques et les investissements favorisant la transition énergétique vers les énergies vertes. Nombreux débats instaurés pour une prise de conscience écologique pour préserver les ressources naturelles en œuvrant à une gestion des responsabilités du développement durable et promouvoir les modes de production d'énergie. Les décisions prises dans les économies internationales conditionnent l'avenir énergétique et climatique mondial et orientent les flux de financement des projets et leurs investissements. Les projets relatifs à la production d'énergie s'orientent vers les nouvelles technologies basées sur la production des énergies vertes, essentiellement l'Hydrogène, par plusieurs voies et principalement la méthode la plus propre et directe qui est la photocatalyse et surtout que les photocatalyseurs renforcent les marchés pour être un élan potentiel des revenus à une grande estimation. Dans cet aperçu, nous avons élaboré aussi un résumé sur les états des lieux du volet énergétique au Maroc pour deux pôles, l'industriel et celui de la recherche, qui se focalisent sur l'efficacité énergétique et qui recèlent un gisement potentiel en matière de croissance durable qui s'étale sur la réduction de la facture énergétique et aussi la réduction des émissions de GES. Le potentiel et les ambitions du Maroc en matière de production s'orientent vers la production, l'utilisation et l'export d'hydrogène et de molécules vertes compétitives dans des projets de développement. Elle apportera aussi une valeur ajoutée à la production d'électricité de source renouvelable, en particulier sa transformation en produits à forte densité énergétique et à fort potentiel de demande de grandes économies mondiales ce qui représente aussi une réelle opportunité pour la croissance économique qui contribue à la décarbonation de son industrie et renforcera son approvisionnement en énergie verte.

Partie II : **Etude bibliographique**

Chapitre 2 : Photocatalyse et les matériaux oxydes

Partie II : Étude bibliographique

Chapitre 2 : Photocatalyse et les matériaux oxydes

I. État d'art de photocatalyse

I.1. Introduction

L'objectif de ce deuxième chapitre est de situer, dans le contexte général, les travaux de recherche réalisés dans ce projet de thèse en dressant un état d'art succinct sur la photocatalyse.

Une première partie porte sur un bref historique de la photocatalyse pour survoler les travaux amorces et leur exploitation dans différentes applications tout en se focalisant sur celle de la production d'hydrogène qui permet de comprendre le principe de la photocatalyse.

Une deuxième partie s'intéresse en détail aux semi-conducteurs pour comprendre leurs propriétés et leurs caractéristiques en termes de conduction et les phénomènes de génération et de recombinaison produits dans un semi-conducteur. Une troisième partie aborde le choix des semi-conducteurs pour les applications photocatalytiques principalement les matériaux oxydes tout en explicitant comment modifier ces semi-conducteurs à travers le dopage et les matériaux de transition et également leur interaction avec la lumière et son absorption.

I.2. Historique de photocatalyse

Les premières expériences consacrées à étudier la lumière qui permet de réaliser des réactions chimiques ont commencé par le chimiste Giacomo Ciamician en 1901 [45], ses travaux en chimie organique et végétale ont conduit à fonder le domaine de la photochimie organique. Il était persuadé que la puissance du soleil pourrait être exploitée comme une source d'énergie. La première utilisation du terme « Photocatalyse » remonte à 1911 dans la publication de Bruner et al. et dans un journal allemand et cette publication a traité la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium [46].

Entre 1918 et 1927, Baur et al. ont montré l'oxydation et la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension d'oxyde de zinc (ZnO) irradiée par une source lumineuse solaire [47] et le processus de photosensibilisation a été développé dans les années 1960 par H. Gerischer et al. par des travaux des monocristaux incolores d'oxyde de zinc qui rendus sensibles à la lumière visible à l'aide des colorants organiques tels que la Rhodamine B, la Riboflavine [48, 49].

Dans la période 1932 et 1938, des travaux de recherches ont entraîné la réduction photocatalytique de AgNO_3 en Ag par TiO_2 et le Nb_2O_5 [50] et d'autres travaux ont étudié le TiO_2 comme photosensibilisateur pour blanchir les colorants en présence de O_2 [51].

En 1972, Fujishima et al, ont rapporté l'oxydation photo-assistée de l' H_2O avec production d' H_2 en utilisant des électrodes de TiO_2 sous irradiation de lumière UV [52] et plus-tard, en 1979 ils ont réalisé des études sur la réduction photocatalytique du CO_2 en utilisant divers semi-conducteurs inorganiques comme photocatalyseurs [53]. Dans les années 1980, des chercheurs exploitent les travaux réalisés auparavant pour réaliser des applications de la photocatalyse avec des réactions similaires utilisant, en particulier, des nanoparticules de TiO_2 comme photocatalyseurs [54-56].

Depuis lors, les recherches se sont concentrées sur la compréhension des principes fondamentaux, l'amélioration des efficacités photocatalytiques, la recherche de nouveaux photocatalyseurs et l'élargissement de la portée des réactions [57].

Au fil des années, la photocatalyse s'oriente vers la gestion de l'environnement en termes de traitement des eaux ou dépollution de l'eau et de l'air. C'est une technologie alternative qui s'inscrit dans la perspective du développement durable en utilisant les énergies renouvelables. Les procédés réalisés en ce domaine ont montré leurs efficacités et avec des coûts relatifs basées sur l'utilisation de l'énergie renouvelable abondante, qui est l'énergie solaire et les semi- conducteurs à coût limité. Dans la littérature scientifique, c'est un domaine qui s'instaure sur des applications rapportées par différentes études théoriques et d'autres expérimentales d'évaluation à base des matériaux solides.

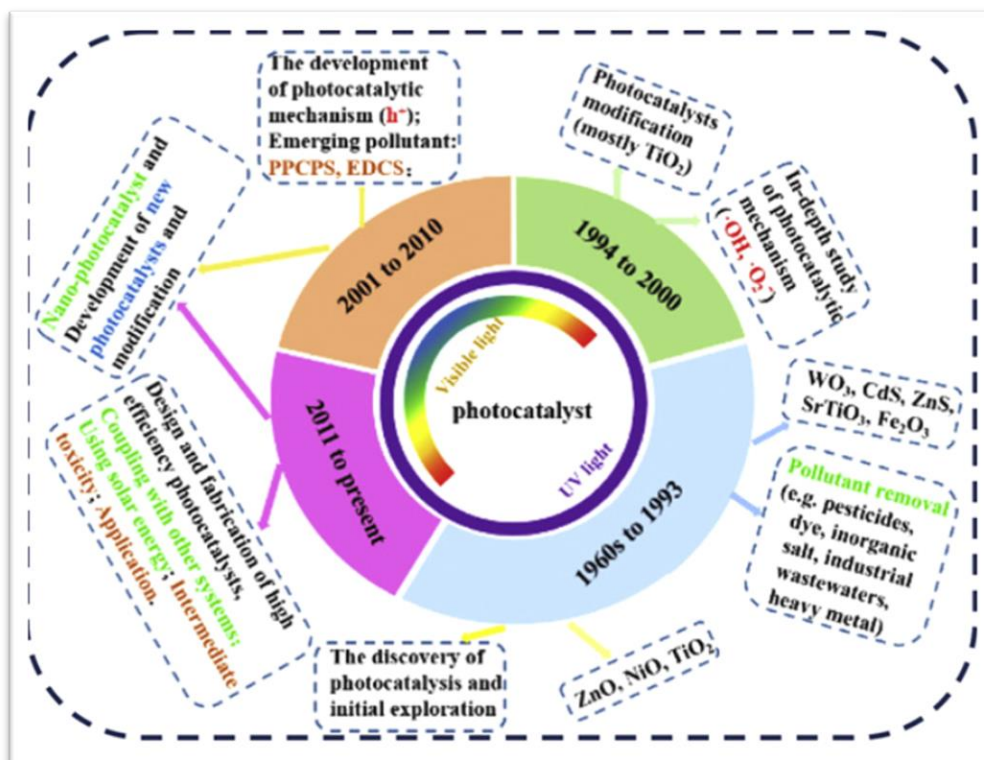


Figure 11 : Développement historique des photocatalyseurs et des applications du 1994 à présent [58]

Dans le développement des applications photocatalytiques et des nouveaux photocatalyseurs, de nombreux candidats concouraient le TiO_2 , en présentant de larges bandes interdites[59].

Les recherches étudient le potentiel technologique basées sur les applications industrielles de la photocatalyse par exemple : Purification de l'air et de l'eau, élimination des odeurs, nettoyage des revêtements des surfaces et d'autres. Ce développement actuel de la photocatalyse s'oriente vers une normalisation et un développement du marché par des projets orientées dans ce domaine.

Dans cette section, notre objectif est de fournir un aperçu historique des recherches qui ont instauré le traitement des études de la photocatalyse à travers des réactions chimiques induits par la lumière, ces différents travaux ont permis la mise au point des applications photocatalytiques de différents types.

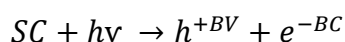
Comme nous le verrons ensuite, le but est de fournir une définition générale de la photocatalyse et son principe ainsi que les différentes activités pour le développement de la photocatalyse qui s'est effectivement fondu à travers les applications photocatalytiques basés sur le traitement des semi-conducteurs par la lumière.

II . Photocatalyse

II.1 Principe de photocatalyse

La photocatalyse est une technologie d'oxydation qui repose sur la photo-réaction et la photosensibilisation d'un catalyseur : C'est une technique spécifique des procédés d'oxydation avancés (POA), qui se base sur les réactions chimiques d'oxydo-réduction initiées par l'excitation électronique d'un matériau semi-conducteur suite à l'absorption des photons.

L'énergie des photons absorbés doit être égale ou supérieur à celle de la largeur de bande interdite du matériau (E_g) pour promouvoir le déplacement d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et générer ainsi un site oxydant (un trou : h^+) dans la bande de valence. L'électron photo-généré à la bande de conduction constitue également un site réducteur (électron : e^-). La bande interdite (E_g) correspond à l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC).



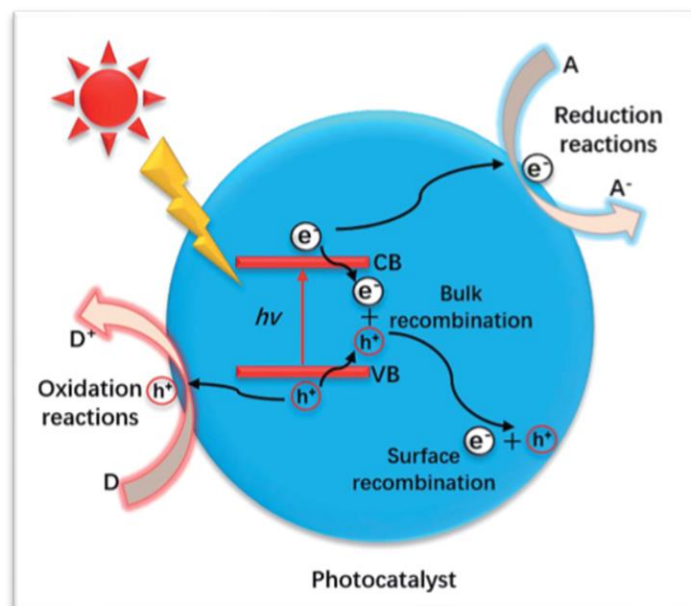


Figure 12 : Schéma du mécanisme photocatalytique des semi-conducteurs [60]

II.2 Types de photocatalyse et applications

II.2.1 Type de photocatalyse

Les réactions photo-induites, qui sont accélérées par la présence d'un catalyseur (semi-conducteur), existent sous deux types de photocatalyse : homogène et hétérogène.

La photocatalyse est homogène : Lorsque le réactif et le photocatalyseur existent dans la même phase. Les composés de coordination, les colorants, les pigments naturels, etc. sont les exemples les plus courants de photocatalyseurs homogènes.

La photocatalyse est hétérogène : Quand le réactif et le photocatalyseur existent dans des phases différentes. Les chalcogènes (métaux de transition) sont les exemples les plus courants de photocatalyseurs hétérogènes, qui présentent certaines caractéristiques uniques. [61]

II.2.2 Types de réactions de photocatalyse

Dans cette section, nous trouverons les classes des réactions de la photocatalyse existants qui s'illustrent en 4 catégories dans la figure suivante: a) la photosynthèse naturelle chez les plantes, b) photosynthèse par les microalgues, c) photocatalyse par nanoparticules, d) photo-électrocatalyse.

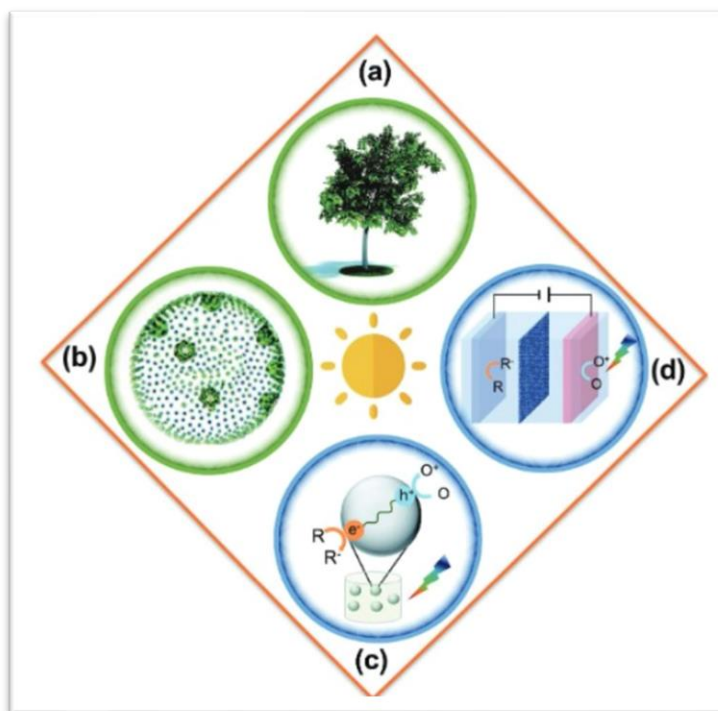


Figure 13 : Types de réactions photocatalytiques. a) photosynthèse naturelle chez les plantes, b) photosynthèse par les microalgues, c) photocatalyse par nanoparticules, d) photoélectrocatalyse. [62]

La photosynthèse naturelle est la photocatalyse la plus aboutie par le processus qui favorise la principale source de l'approvisionnement énergétique. [63]

Dans la photosynthèse des plantes, l'énergie fournie par la lumière du soleil est absorbée par les chlorophylles pour alimenter la conversion du CO_2 et de H_2O en hydrates de carbone, avec la production de O_2 . Ce processus produit de la nourriture (directement ou indirectement via des produits animaux), de l'oxygène et de l'énergie thermique pour la vie. Ce processus est la source ultime d'approvisionnement en énergie pour la plupart des combustibles fossiles, le charbon, le pétrole et une grande partie des gaz naturels. La photosynthèse végétale représente également un mécanisme principal par lequel le CO_2 atmosphérique est consommé et réduit, équilibrant ainsi l'effet de réchauffement de la planète.

En fait, si l'on considère le large spectre solaire, en ne comptant que la partie de l'énergie qui est récoltable et utile, et en calculant la moyenne sur les saisons, les nuits et les jours, on voit rarement des plantes dont l'efficacité de conversion et de stockage de l'énergie solaire est supérieure à 1 % [64-66]

Une variante de cette réaction est illustrée à la photosynthèse par les microalgues, où les microalgues effectuent des réactions similaires à celles des plantes mais synthétisent des produits chimiques

uniques tels que H_2 ou d'autres produits chimiques précieux (par exemple, l'éthanol, le butanol, le glycérol et l'isoprène).[67]

En ce qui concerne les systèmes de photosynthèse artificielle, ils sont regroupés en deux types généraux, comme le résument les figures 6c et 6d. Lorsque les réactions de réduction et d'oxydation ne sont pas intentionnellement séparées (figure 6c), on obtient un système présentant l'avantage d'un coût essentiellement faible. Les réactions impliquant des catalyseurs hétérogènes et homogènes peuvent être incluses dans cette catégorie. Une stratégie concurrente consiste à séparer physiquement les sites de réduction et d'oxydation.

La figure 6d représente la photo-électrocatalyse est appelée également photo-électrochimie (PEC) : cette approche consiste à combiner des catalyseurs photo-actifs hétérogènes avec un appareil électrochimique. Cette approche offre plusieurs avantages distincts. Tout d'abord, en séparant les sites de réduction et d'oxydation, la PEC limite considérablement les impacts des problèmes liés au croisement des produits. Deuxièmement, la mesure quantitative du nombre de charges (courant) et de leurs énergies relatives (tension ou potentiel) permet de comprendre les principes qui sous-tendent la fonction des photocatalyseurs.

II.2.3. Applications de photocatalyse

Dans cette section, nous nous intéressons principalement aux applications de la photocatalyse hétérogène où nous tenons à expliquer le mécanisme de quelques exemples d'applications et qui présentent un intérêt industriel, environnemental et énergétique, tout en se focalisant sur la décomposition de l'eau et la production d'hydrogène, l'application qui illustre l'objectif de nos travaux de recherches explicités et présentés dans les chapitres suivantes 4 et 5.



Figure 14 : Applications potentielles de la photocatalyse hétérogène [68]

a. Application de traitement de l'air :

Exemple de purificateur d'air à base de photocatalyse et TiO_2

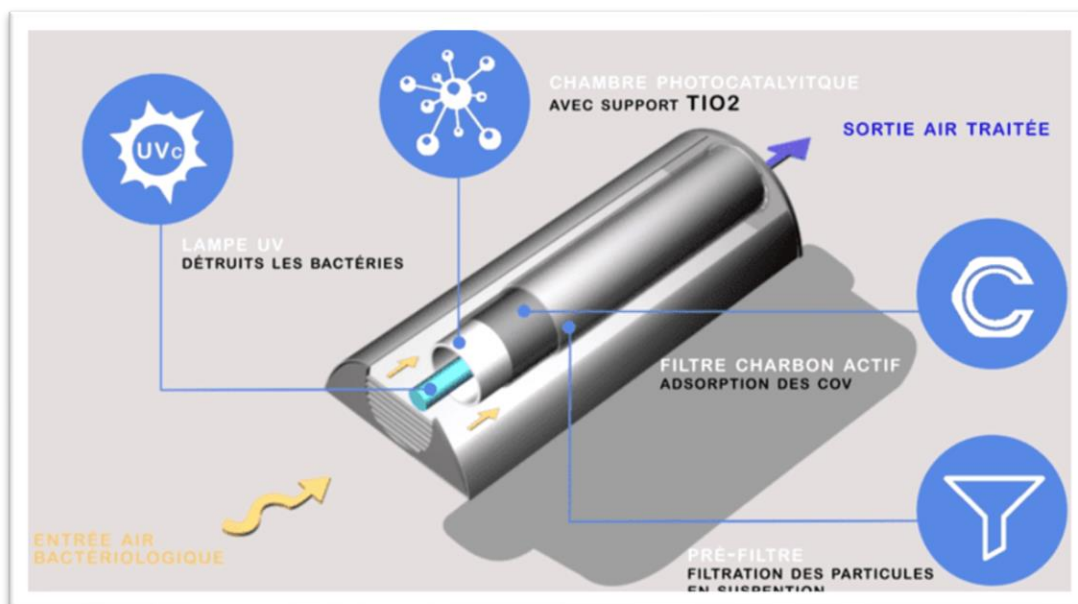


Figure 15 : Schéma de principe du procédé de traitement de l'air¹⁷

¹⁷ image extraite de <https://lacentrale-eco.com/conseils/ventilation/coronavirus-et-purificateur-air-comment-assainir-air-et-diminuer-les-risques.html>

Un purificateur d'air a pour but d'éliminer la pollution bactériologique et chimique présente dans l'air d'un espace clos. La technologie s'allie au photocatalyse dans le traitement de l'air pour favoriser des solutions limitant les sources de pollution par exemple dans cet exemple de purificateur d'air qui se base sur l'ultraviolet et la photocatalyse où on a la génération des radicaux oxydants qui vont casser les liaisons chimiques des composants organiques volatiles (COV) et qui seront dégradés en molécules d'eau (H₂O) et en CO₂. La photocatalyse génère des radicaux hydroxyles qui ont un potentiel d'oxydation plus important que l'ozone pour une meilleure dégradation des polluants. Ce type d'application de purification d'air ne produisent de sous-produits tels que l'ozone ou de radicaux oxydants qui sont rapidement consommé par les réactions de photocatalyse.

La figure suivante décrit le principe de photocatalyse pour les applications des purificateurs d'air, en explicitant les équations des réactions oxydatives ainsi que des réactions réductrices dues à l'effet photocatalytique :

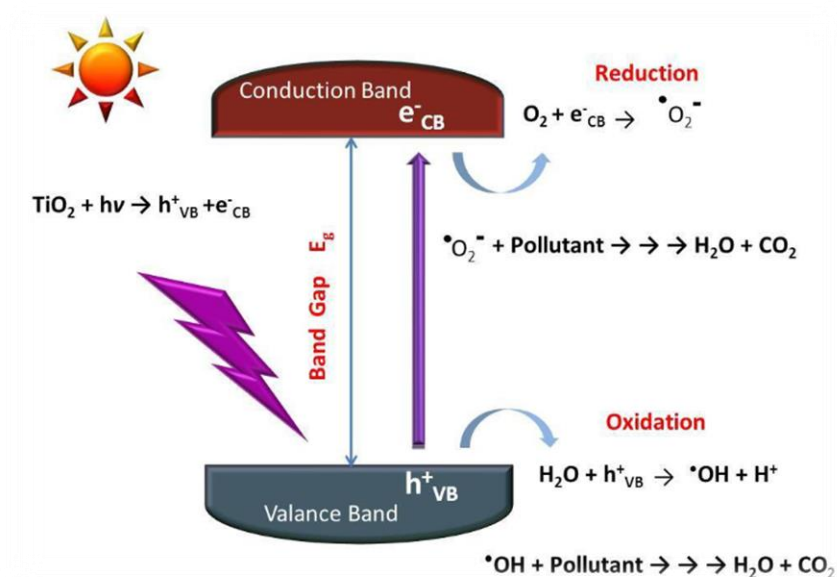
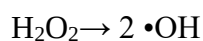
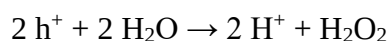
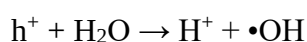
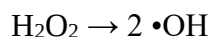
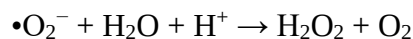
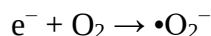


Figure 16 : Illustration schématique des différents processus se produisant après la photo-excitation du TiO₂ pur avec de la lumière UV [69]

▪ Réactions oxydatives :



- Réactions réductrices :



b. Application de fractionnement et production d'hydrogène :

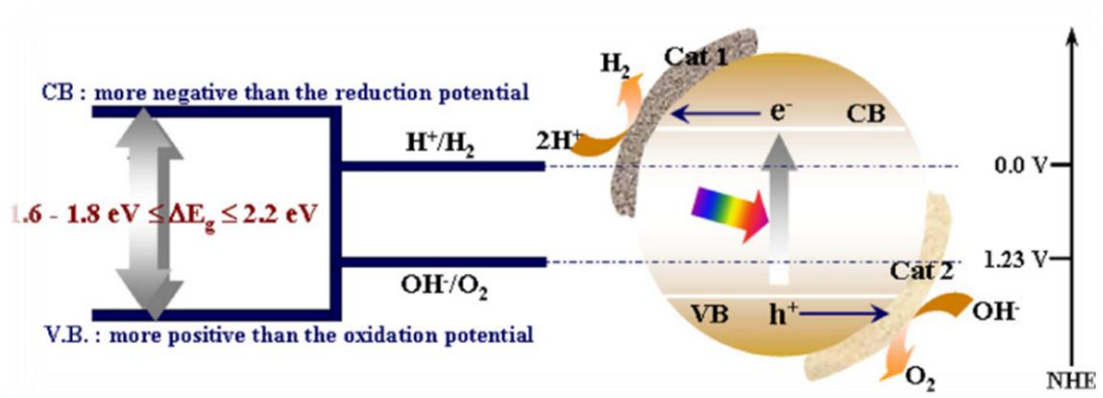
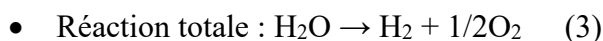
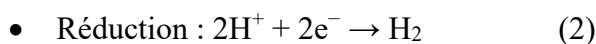
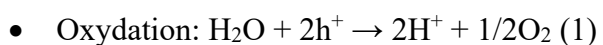


Figure 17 : Le principe des réactions photocatalytiques de fractionnement de l'eau [70]

La décomposition de l'eau par photocatalyse est une réaction photocatalytique initiée lorsqu'un photocatalyseur semi-conducteur absorbe des photons avec des énergies supérieures à son énergie de bande interdite (E_g). Cette absorption crée des photoélectrons excités (e^-) dans la bande de conduction et des trous (h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur.

Les photoélectrons et les trous réduisent et oxydent l'eau, respectivement, pour produire du H_2 et de O_2 par les réactions suivantes :



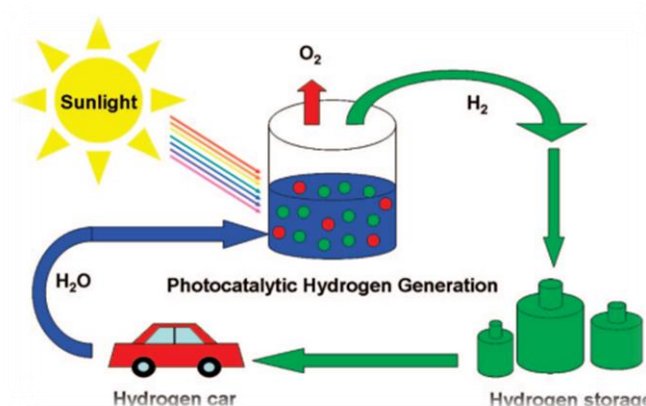


Figure 18 : Schéma de la production photocatalytique d'hydrogène dans le système d'énergie hydrogène. [71]

La figure du schéma de la production photocatalytique d'hydrogène dans le système hydrogène-énergie illustre l'approche de la production d'énergie qui présente d'un réel souci des questions environnementales dans notre monde actuel [72-73].

Cependant, la technologie permettant de produire de l'hydrogène de manière rentable et à faible émission de gaz à effet de serre reste toujours dans les quêtes des recherches scientifiques.

Depuis la découverte du dégagement d'hydrogène par le fractionnement photoélectrochimique de l'eau sur des électrodes de TiO₂ de type n [74] la technologie de fractionnement photocatalytique de l'eau à base de semi-conducteurs pour produire de l'hydrogène en utilisant l'énergie solaire a été considérée comme l'une des approches les plus importantes pour résoudre la crise énergétique mondiale [75]. Par conséquent, le développement des photocatalyseurs (semi-conducteurs) nécessaires a fait l'objet de recherches considérables.

Nous entamerons dans les parties prochaines une brève introduction aux photocatalyseurs à base de semi-conducteurs d'une façon générale puis plus particulièrement ceux spécifiques pour la production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau et nous donnerons aussi un aperçu sur les caractéristiques des semi-conducteurs et leurs du développement et comment les modifier pour ajuster la structure de bande pour absorber la lumière visible et améliorer la séparation des charges en photocatalyse.

III. Photocatalyseur

Un photocatalyseur a un rôle très crucial dans les applications photocatalytiques qui est d'accélérer les processus spécifiques d'oxydation et de réduction en présence d'une énergie lumineuse.

Les recherches actuelles sur les matériaux photocatalytiques ont porté sur plusieurs photocatalyseurs et leurs propriétés. Un photocatalyseur devrait posséder les propriétés suivantes : photo-activité, l'inertie biologique et chimique, la stabilité vis-à-vis de la photo-corrosion, l'aptitude à l'exploitation de l'énergie de la lumière visible ou proche de l'UV, le faible coût, la capacité d'adaptation et l'absence de toxicité. [76-77]

Les photocatalyseurs les plus utilisées sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite E_g et souvent, ce sont des oxydes (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 etc.). Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ montre qu'une interaction entre eux-ci est possible. En effet, les espèces radicalaires sont formées à partir l'oxydation d' O_2 et la réduction d' H_2O . [78]

En raison de cette applicabilité universelle, la photocatalyse avec des nanoparticules comme catalyseurs est utilisée pour réduire la pollution atmosphérique, dans les matériaux de construction, pour les surfaces autonettoyantes en plus de la purification de l'eau. [79]

III.1. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides à plusieurs usages et avec des propriétés électriques intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. Ce sont des solides cristallins isolants à basse température et leurs résistivités décroissent quand la température augmente.

Leurs propriétés ont été exploitées et utilisés dans différentes applications. Il y a plusieurs types de semi-conducteurs usuels : le silicium (Si) qui est pratiquement le plus utilisé, le germanium (Ge), l'arséniure de gallium (AsGa) et leurs comportements sont liés à leurs propriétés de conduction électrique qui sont déterminées par les bandes d'énergie, que nous explicitons dans la suite.

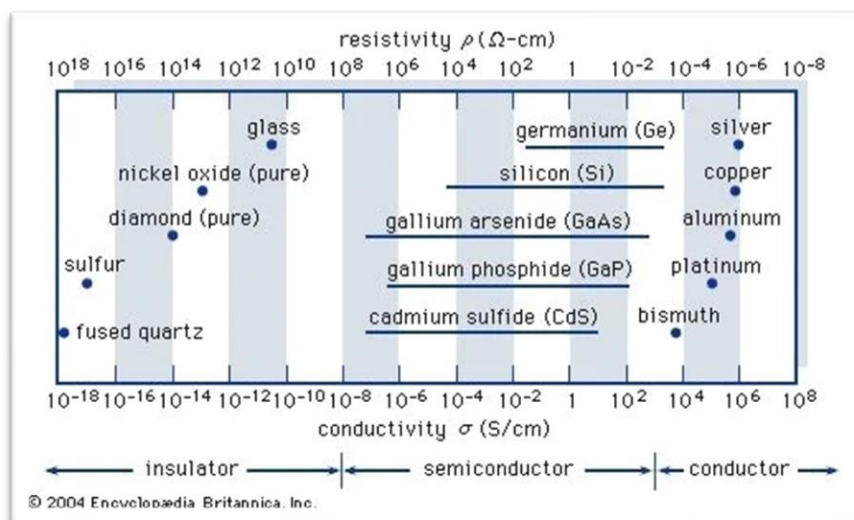


Figure 19 : Conductivité électrique des semi-conducteurs¹⁸

III.1.1. Modèles des bandes d'énergie :

Le diagramme de bande se base sur la distribution des états d'énergie, qui est une modélisation des états autorisés dans un semi-conducteur, connus sous le nom de bandes d'énergie. On distingue trois régions énergétiques pour chaque semi-conducteur : Les deux bandes d'états autorisés sont la bande de conduction E_c et la bande de valence E_v et qui sont séparées par une troisième bande intermédiaire dont sa largeur d'énergie est délimitée par le niveau d'énergie maximum du VB et le niveau minimum du CB est appelé la bande interdite E_g et qui correspond à une barrière d'énergie caractérisant les matériaux semi-conducteurs.

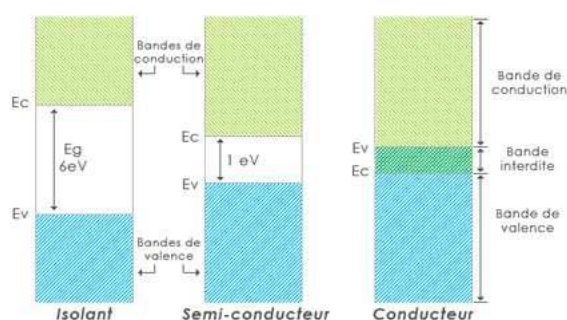


Figure 20 : Diagramme de bande dans un isolant, un semi-conducteur et un solide (Image extraite)¹⁹

¹⁸ Figure extraite du site <https://www.rs-online.com/designspark/what-are-semiconductors-definition-types-industries> visité le 08/02/2022 à 21:20

¹⁹ Image extraite de : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-theorie-bandes-5040/> Crédits : energies2demain.com, contrat <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr/>

Une bande est une gamme de niveaux d'énergie électronique très rapprochés dans les solides, dont la distribution et la nature déterminent les propriétés électriques d'un matériau : isolant, semi-conducteur et métal. Il faut une énergie externe pour faire passer un électron de la B_V à la B_C ²⁰. Les électrons de la bande de conduction sont libres de se déplacer dans le cristal. Cette énergie dépend et varie selon les semi-conducteurs, et détermine à l'inverse les propriétés physiques et chimiques d'un semi-conducteur, telles que les propriétés électriques, optiques, magnétiques, entre autres [80].

Si un électron parvient à atteindre la bande de conduction, il y reste pendant quelques fractions de seconde (durée de vie moyenne). Lorsqu'il perd son énergie, il redescend dans la bande de valence et émet son énergie sous forme de chaleur, de lumière ou en la transférant à un autre électron, cette bande correspond aussi aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes, d'où la description de la valence qui représente la capacité d'un atome ou d'un groupe d'atomes à se combiner dans des proportions spécifiques avec d'autres atomes. Un électron de valence peut participer à la formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes.²¹

La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p . Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome impurité. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque.

III.1.2. Les caractéristiques des semi-conducteurs :

Le principal défi auquel sont confrontés les semi-conducteurs à base d'oxyde métallique est donc l'équilibre entre l'absorption de la lumière et le transfert des porteurs de charge.

Ces deux éléments dépendent de la structure de la bande d'énergie électronique et sont couplés pour déterminer le rendement final de la conversion solaire. Nous présentons ici les principes de physique des solides et de mécanique quantique pour les caractéristiques d'un semi-conducteur.

Un solide est constitué d'un très grand nombre d'atomes (N) qui sont liés selon un arrangement atomique ordonné. À une distance de séparation relativement grande, les atomes sont indépendants les uns des autres, et chaque atome présente un niveau d'énergie atomique discret [81].

²⁰ Cours en ligne « The Energy Band Model » : <https://nanohub.org/wiki/TheEnergyBandModelLesson>

²¹ <http://www.ece.utep.edu/courses/ee3329/ee3329/Studyguide/ToC/Fundamentals/BDiagrams/conduction.htm>

Si les atomes sont placés très près les uns des autres, les électrons extérieurs commencent à se perturber mutuellement. En conséquence, chaque niveau d'énergie atomique distinct se divise en une série de niveaux électroniques très rapprochés. L'intervalle d'espacement dépend du nombre N .

Lorsque N devient très grand, ces niveaux d'énergie sont restreints dans une largeur d'énergie très limitée, qui peut être considérée comme un continuum d'états d'énergie, c'est-à-dire une bande d'énergie électronique [82].

III.1.2.1. La conductivité d'un semi-conducteur

a. Conduction dans un semi-conducteur

La conduction dans un semi-conducteur se produit à haute température parce que les électrons entourant les atomes du semi-conducteur peuvent se détacher de leur liaison covalente et se déplacer librement dans le réseau. La propriété de conduction des semi-conducteurs constitue la base de la compréhension de la manière dont nous pouvons utiliser ces matériaux dans les applications photocatalytiques.

La structure de liaison d'un semi-conducteur détermine les propriétés élémentaires de ce dernier. Les niveaux d'énergie que les électrons peuvent occuper et la façon dont ils se déplacent dans le réseau cristallin constituent un effet clé. Les électrons de la liaison covalente formée entre chacun des atomes de la structure du réseau sont maintenus en place par cette liaison et sont donc localisés dans la région entourant l'atome. Ces électrons liés ne peuvent pas se déplacer ni changer d'énergie. Ils ne sont donc pas considérés comme "libres" et ne peuvent pas participer à la circulation du courant, à l'absorption ou à d'autres processus physiques intéressants dans les cellules solaires. Toutefois, ce n'est qu'au zéro absolu que tous les électrons se trouvent dans cette disposition "bloquée" et liée. À des températures élevées, en particulier aux températures dû à une exposition aux rayons solaires ou artificiels les cellules photocatalytiques fonctionnent, les électrons peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour s'échapper de leurs liaisons. Dans ce cas, les électrons sont libres de se déplacer dans le réseau cristallin et de participer à la conduction. À température ambiante, un semi-conducteur possède suffisamment d'électrons libres pour lui permettre de conduire le courant. À une température proche du zéro absolu, un semi-conducteur se comporte comme un isolant²².

²² Cours en ligne <https://www.pveducation.org/pvcdrom/conduction-in-semiconductors> (visité 10/02/2022 10:08)

b. Conductivité électrique :

La conductivité σ d'un semi-conducteur est donnée par : $\sigma = n\mu_n e + p\mu_p e$ où n (p) et μ_n (μ_p) sont respectivement la concentration et la mobilité des électrons (des trous) en bande de conduction (de valence) alors que la conductivité électrique est déterminée par la structure du matériau et ne dépend que de la température. Au zéro absolu, cette conductivité est nulle. Lorsque la température augmente, la probabilité qu'un électron de la bande de valence, obtienne suffisamment d'énergie pour rejoindre la bande de conduction, augmente également. En conséquence, la conductivité du semi-conducteur augmente par génération thermique.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction sont générés en laissant un trou dans la bande de valence ; en conséquence, les concentrations d'électrons (n) et de trous (p) sont égales et valent n_i , contrairement à un semi-conducteur extrinsèque. Sachant que :

$$n = N_c * e^{\frac{E_F - E_c}{KT}} \quad \text{et} \quad p = N_v * e^{\frac{E_v - E_F}{KT}}$$

où N_c et N_v sont les densités d'états effectives respective des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Ces densités N_c et N_v dépendent faiblement de la température.

$$N_{c,v} = 2 \left(\frac{m_{c,v} KT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{m_{c,v}}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} * 2.5 * 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$$

E_F est le niveau de Fermi.

- KT est l'énergie thermique, produit de la constante de Boltzmann et de la température, qui vaut 26 meV à température ambiante.

En posant $E_g = E_c - E_v$, largeur de la bande interdite, on peut facilement déduire n_i : $n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{-E_g}{2KT}}$

Ainsi que le niveau de Fermi : $E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3KT}{4} \ln\left(\frac{m_v}{m_c}\right)$

Soit environ à la moitié de la bande interdite, le second terme étant souvent négligeable.

Tableau 3: Conductivité électrique et thermique des semi-conducteurs

Matériaux	Conductivité électrique
Silicium (Si)	$2,52 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
Germanium (Ge)	$1,45 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
Gallium (Ga)	$6,78 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

c. Excitation lumineuse et recombinaison des porteurs de charge d'un semi-conducteur

Les porteurs de charge générés dans un semi-conducteur lors de l'illumination lumineuse peuvent être extraits pour d'autres applications, c'est-à-dire pour l'optoélectronique.

Diverses transitions électroniques sont possibles lors d'une excitation lumineuse, car les cristaux des semi-conducteurs ne sont pas parfaits et contiennent divers défauts intrinsèques ou sont dopés manuellement avec des impuretés à des fins particulières. [83-85]. Ces transitions sont relatives aux processus de la génération et de la recombinaison par lesquels les porteurs de charge mobiles (électrons et trous) sont créés et éliminés. Ces processus sont fondamentaux pour le fonctionnement des semi-conducteurs dans différentes applications et dispositifs.

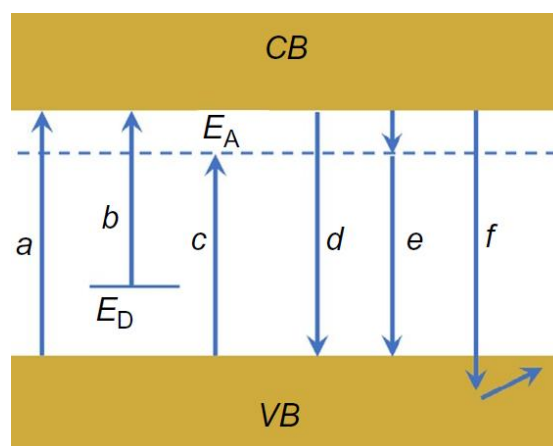


Figure 21: Excitation et recombinaison des électrons dans un semi-conducteur [86]

a : absorption bande à bande, b et c : absorptions intra-bandes, d : émission radiative,

e : recombinaison du piège, et f : recombinaison Auger.

Nous avons ici, en plus des transitions de l'absorption bande-bande (a), l'excitation d'un électron d'un état donneur ou d'un niveau d'impureté (b) dans la bande CB (ou de la VB à une bande acceptée, (c) est possible. Si la concentration d'impuretés est très faible, la section d'absorption et le coefficient d'absorption correspondant seront inférieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux d'une transition bande-bande.

Les porteurs de charge excités sont aptes à revenir à leur état d'équilibre. C'est la recombinaison des porteurs de charge. Il existe trois mécanismes de recombinaison populaires : recombinaison radiative (d), recombinaison par piège (e) et recombinaison Auger (f), respectivement. [87-88]

La recombinaison radiative est le processus inverse de l'absorption bande-bande, où l'électron photogénéré retombe dans sa bande d'énergie d'équilibre vide et émet en même temps un photon.

Le photon émis peut avoir l'énergie de la bande interdite ou moins. Cette recombinaison se produit principalement dans les semi-conducteurs à bande interdite directe.

La recombinaison en piège, également appelée recombinaison de Shockley-Read-Hall, se produit lorsqu'un électron tombe dans un état de piège à bande interne causé par un dopage étranger ou un défaut structurel.

Ce type de recombinaison a toujours lieu lorsque le niveau du défaut se situe près du milieu de la bande interdite.

Par conséquent, les impuretés qui introduisent des niveaux d'énergie proches du niveau profond du gap qui sont des centres de recombinaison très efficaces.

Cela se produit également à la surface, où il y a une abondance de défauts qui introduisent des états de piégeage.

Par conséquent, la recombinaison des pièges par les niveaux de défauts contribue de manière significative à la perte des porteurs de charge aux surfaces.

La recombinaison Auger est similaire à la recombinaison radiative, mais l'énergie excédentaire dégagée par l'électron est transférée à un second électron au lieu d'être simplement émise sous forme de photon. La photocatalyse a lieu si les porteurs de charge photogénérés se séparent et survivent jusqu'à la surface pour des réactions chimiques sans être recombinaisonnés, ce qui sera abordé dans les sections suivantes.

c.1. Piégeage des électrons par un accepteur

La durée de vie des porteurs de charge dans un semi-conducteur est souvent limitée par la présence de défauts de réseau du matériau (lacunes, interstitiels, impuretés étrangères...). Ces défauts, qui jouent le rôle de pièges pour les porteurs libres, introduisent des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite.[89] Ces pièges créent des puits d'énergie profonds où les porteurs de charge (électrons ou trous) peuvent être piégés, de façon temporaire ou permanente. Cela entraîne l'apparition d'une charge dans le matériau qui peut modifier ses propriétés électriques.

c.2. Exemples de réactions de génération, de piégeage, de recombinaison pour photocatalyse :

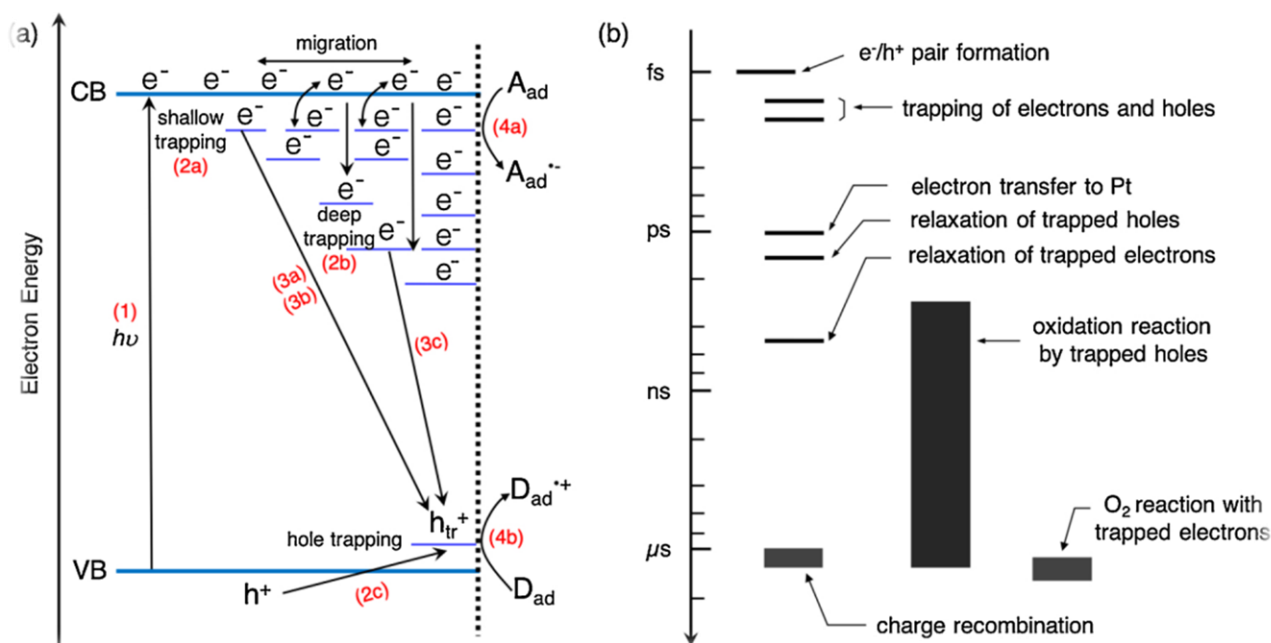


Figure 22 : Réactions de génération, de piégeage, de recombinaison et de transfert interfacial de porteurs de charge photoinduits dans la photocatalyse du semi-conducteur TiO_2 (a) et leurs échelles de temps correspondantes [90-92]

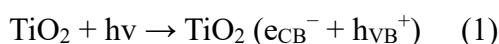
L'application de la photocatalyse sur les semi-conducteurs est initiée par l'absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite. La photo-excitation induit une transition inter-bande avec la formation d'électrons de la bande de conduction (e^-) et de trous de la bande de valence (h^+). Les paires (e^-/h^+) sont photo-générées à un temps de l'ordre de la femtoseconde peuvent facilement se recombiner soit dans la masse, soit à la surface, ce qui libère de l'énergie sous forme de lumière ou de chaleur.

Les porteurs de charge libres qui migrent vers la surface du semi-conducteur en échappant à la recombinaison peuvent être piégés avant le transfert de charge interfacial. Les réactions d'oxydoréduction photocatalytiques, régies par la position énergétique des porteurs de charge piégés, peuvent se produire.

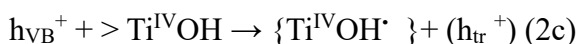
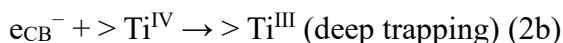
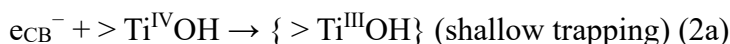
La figure 22 illustre les porteurs de charge, le piégeage, la recombinaison et le transfert interfacial avec l'échelle de temps correspondante [90-92].

Les processus peuvent être énumérés comme suit.

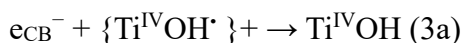
(1) Génération de porteurs de charge :



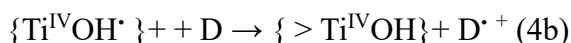
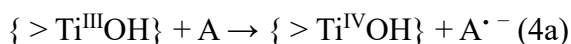
(2) Piégeage des porteurs de charge:



(3) Recombinaison des porteurs de charge:



(4) Transfert de charge interfacial vers les molécules acceptrices (A) ou donneuses (D) adsorbées en surface.:



L'efficacité photocatalytique globale à base des semi-conducteurs est déterminée d'une part par la compétition entre la recombinaison et le piégeage des porteurs de charge, d'autre part par la compétition ultérieure entre la recombinaison des porteurs de charge piégés et la recombinaison des porteurs de charge piégés.

La compétition ultérieure entre la recombinaison des porteurs de charge piégés et le transfert de charge interfacial (microsecondes à millisecondes) [93].

L'exploration de la cinétique des porteurs de charge est donc essentielle pour la compréhension du mécanisme photocatalytique et pour le transfert de charge interfacial. mécanisme photocatalytique et pour développer de nouveaux systèmes photocatalytiques (par exemple, photoréaction, photocatalyseurs, photoréacteurs) [94].

III.2 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse

La photocatalyse assistée par un semi-conducteur est une approche commode pour moduler les transformations chimiques à l'aide d'une technologie de pointe, une approche pratique pour articuler les transformations chimiques avec la lumière. Le choix d'un semi-conducteur avec une bande interdite souhaitable offre une opportunité intéressante de régler la photo-réponse ainsi que l'énergie pour induire des processus d'oxydation et de réduction. [95]

Les semi-conducteurs sont choisis et classés selon leurs activités, leurs propriétés et leur stabilité chimique dans une solution aqueuse, leur activité photocatalytique, leur toxicité, leur coût et leur disponibilité dans le commerce et des caractéristiques physiques tels (gap, surface spécifique et limite d'absorption dans l'ultraviolet ou le visible).

III.2.1. Les matériaux oxydes

Les oxydes sont des composés chimiques constitués d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif que lui. Il y a des oxydes métalliques et d'autres non métalliques.

Les applications possibles des oxydes métalliques sont les cellules solaires, les applications photovoltaïques, la production d'énergie propre, les capteurs.

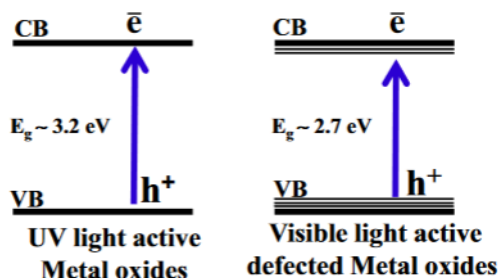


Figure 23 : Oxydes métalliques actifs en lumière UV et en lumière visible présentant une photo-excitation [96]

Les oxydes métalliques ont une grande importance technologique dans les applications photocatalytiques en raison de leur capacité à générer des porteurs de charge lorsqu'ils sont stimulés par une quantité d'énergie requise.

L'arrangement prometteur de la structure électronique, des propriétés d'absorption de la lumière et des caractéristiques de transport de charge de la plupart des oxydes métalliques a rendu possible leur application comme photocatalyseurs. Dans cette section, nous allons définir les oxydes métalliques en tant que photocatalyseurs, leurs caractéristiques structurelles, les exigences du photocatalyseur.

Un oxyde métallique s'active par de la lumière UV, de la lumière visible ou une combinaison des deux, et les électrons photoexcités passent de la bande de valence à la bande de conduction, formant une paire électron/trou (e^-/h^+) qui est capable de réduire et/ou d'oxyder un composé adsorbé sur la surface du photocatalyseur. L'activité photocatalytique de l'oxyde métallique provient de deux sources : la génération de radicaux OH par oxydation des anions OH, la génération de radicaux O_2 . Les radicaux et les anions peuvent réagir avec les polluants pour les dégrader ou les transformer en des sous-produits moins nocifs [97-98]

Parmi les matériaux oxydes, les plus utilisés, on trouve (TiO_2 , ZnO , SnO_2 et CeO_2), qui sont abondants dans la nature, ont été largement utilisés comme photocatalyseurs. [99]

Il y a les oxydes mixtes qui sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour des structures cristallographiques bien définies. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux. Les oxydes mixtes sont classés en trois familles : les pérovskites, les spinelles et les pyrochlores et dans la suite nous nous concentrons seulement sur les pérovskites qui sont des oxydes de formule ABO_3 où A est un cation (Lanthanide) et B est un cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn ...).

III.2.2. Matériaux pérovskites

La pérovskite est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom est du nom du minéralogiste russe L. A. Perovski et il désigne le titanate de calcium de formule $CaTiO_3$, avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent

ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (par exemple SrTiO_3), ferroélectricité (par exemple BaTiO_3), antiferroélectricité (par exemple PbZrO_3), ferromagnétisme (par exemple YTiO_3), antiferromagnétisme (LaTiO_3), etc. la Pérovskite est utilisée dans de nombreuses applications telles que l'activité photocatalytique [100], la luminescence rouge [101] et la décomposition de l'eau [102-107], par exemple NaTaO_3 et KTaO_3 sont des semi-conducteurs très efficaces en tant que photocatalyseurs et participent au fractionnement de l'eau pure et à la production d'hydrogène et d'oxygène. [108]

III.2.2.1 Stabilité de la structure pérovskite cubique :

La structure **pérovskite** de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. Dans la structure pérovskite cubique, les anions (O^{2-}) forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé le site B. Il est occupé par un cation. Le cation B présentera donc une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. La coordinence des cations A est 12, en effet ils se trouvent sur un site à environnement anticuboctaédrique d'oxygène. La stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, ici l'oxygène.

III.2.2.2 Facteur de Goldschmidt

La stabilité et l'existence de la structure pérovskite se prête à une grande variété de substitutions, selon le choix des atomes sur les sites A et B. La relation entre les longueurs des sous-réseaux A et B joue un rôle important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. Cette relation est souvent caractérisée par le facteur de tolérance de Goldschmidt, t .

Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance B-O est égale à $\frac{a}{2}$ (où a désigne le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est $\frac{a}{\sqrt{2}}$, donnant lieu à ces relation entre les rayons ioniques .

$$a = 2R_O + 2R_B \quad (\text{II.1})$$

$$a\sqrt{2} = (2R_O + 2R_A) \quad (\text{II.2})$$

Le facteur de tolérance de Goldschmidt mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes [165] et permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O :

$$t = \frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2(R_O + R_B)}} \quad [109] \quad (\text{II.3})$$

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0.88 < t < 1.10$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés ayant cette structure. Selon la valeur de t , on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique.

Tableau 4 : Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques et leurs facteurs de tolérance (calculés)²³ [110]

Oxyde pérovskite	Facteur de tolérance t	Site du cation A	Rayon ionique (Å)	Site du cation B	Rayon ionique (Å)
SrTiO ₃	1.001	Sr ²⁺	1.44	Ti ⁴⁺	0.605
PbZrO ₃	0.943	Pb ²⁺	1.49	Zr ⁴⁺	0.72
KTaO ₃	1.085	K ⁺	1.6	Ta ⁵⁺	0.68
KNbO ₃	1.090	K ⁺	1.6	Nb ⁵⁺	0.64

III.2.2.3. Ionicté des liaisons

On peut analyser la stabilité thermique de la structure pérovskite ABO₃ à l'aide de l'ionicté de la liaison anion-cation ou le caractère ionique moyen de la structure et qui est décrit par l'équation ci-dessous, se basant sur la différence d'électronégativités sur l'échelle de Pauling [111], où plus la valeur de $\bar{\chi}$ est grand, plus le composé est stable thermiquement:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Avec χ sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B et O associés. [112]

²³ <http://data.gokhansurucu.com/#home>

III.2.3 Electronégativité

L'électronégativité est une propriété clé des éléments. Elle est utile pour rationaliser la stabilité, la structure et les propriétés des molécules et des solides. elle a façonné une grande partie de la réflexion dans les domaines de la chimie structurale, de la chimie et de la physique de l'état solide. Il existe de nombreuses définitions de l'électronégativité, qui peuvent être classées grossièrement comme étant soit spectroscopiques (elles sont définies pour des atomes isolés), soit thermochimiques (caractérisant les énergies de liaison et les chaleurs de formation des composés). La plus utilisée est l'échelle thermochimique de Pauling, où les électronégativités sont exprimées en $\text{eV}^{1/2}$. L'électronégativité est définie comme la tendance d'un atome à attirer la densité électronique, c'est-à-dire à polariser la liaison chimique. Le concept d'électronégativité remonte à 1819, lorsque le Jöns Jacob Berzelius a divisé les éléments en électropositifs et électronégatifs [113].

C'était utile en tant que concept qualitatif, bien avant la découverte de l'électron en 1897 [114]. Puis, en 1916, Gilbert Newton Lewis a formulé sa théorie de la liaison chimique, selon laquelle la liaison chimique résulte du partage des électrons de valence[115]. Le développement de cette théorie a conduit Linus Pauling à formuler en 1932 à un concept quantitatif d'électronégativité (X) basé sur la thermochimie[116]. Pauling a dérivé les valeurs de X à partir des énergies de liaison, en supposant que la stabilisation supplémentaire d'une liaison due à sa polarisation est un effet additif. Traditionnellement, toute nouvelle échelle, pour être prise au sérieux, devait être conforme à celle de Pauling. Par exemple, pour les réactions d'échange : une réaction $AB + CD = AC + BD$ serait énergétiquement favorable lorsque la liaison AC est la plus polaire, et la liaison BD la moins polaire (c'est-à-dire que les électronégativités sont $XA < XB < XD < XC$). Ceci est lié au principe des acides et des bases durs et mous [117].

De nombreuses échelles d'électronégativité ont été proposées, mais la plus utilisée est celle qui a été conçue à l'origine par Pauling .

III.2.4 Les positions énergétiques des bandes de conduction et de valence

Le transfert d'électrons entre le semi-conducteur et les réactifs adsorbés est l'étape cruciale des réactions photocatalytiques. La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence (EVB) et le bas de la bande de conduction (ECB) est la propriété fondamentale d'un photocatalyseur semi-conducteur qui détermine si un transfert d'électrons entre le semi-conducteur et les dopants est possible.

a. Calcul des positions de bords des bandes

Pour dégager de l'hydrogène et de l'oxygène, les bords de bande du composé doivent être à la limite des niveaux d'oxydoréduction de l'eau.

Théoriquement, le calcul est compliqué, surtout pour une étude de vérification, pour calculer les positions des bords de bande en utilisant la DFT car cela nécessite l'étude d'une ou plusieurs surfaces, et du rôle du pH de l'environnement et des molécules d'eau présentes sur la surface. Pour cela l'estimation des positions des bords de bande a été faite en utilisant une formule empirique basée sur l'électronégativité des éléments chimiques et sur la taille de la bande interdite. Selon cette formule, le centre de la bande interdite d'un matériau est donné par

la moyenne géométrique des électronégativités dans l'échelle* de Mulliken, χ_{Mi} , de ses atomes constitutifs, M_i ; les positions des bords des bandes de valence et de conduction, EVB, CB, sont alors obtenues en ajoutant ou en retranchant la moitié de la bande interdite. [118]

Cette approximation ne tient pas compte des effets dû aux interactions entre les atomes et d'un éventuel effet de surface. Par exemple, pour la pérovskite ABO_3 , les positions de la bande de valence et de la bande de conduction sont données par :

$$E_{BV,BC} = E_0 + (\chi_A \chi_B \chi_O^3)^{1/5} \pm E_{gap}/2$$

où E_0 est la différence entre l'électrode normale à hydrogène (NHE) et le vide ($E_0 = -4,5$ eV).

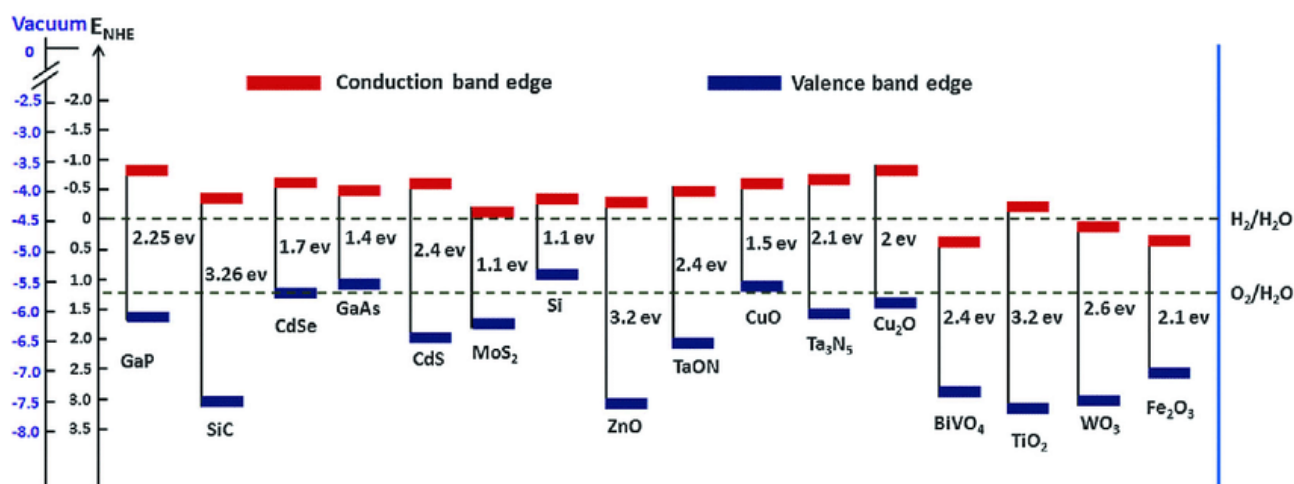


Figure 24: Exemples de Position des bords de bande des semi-conducteurs [119]

IV. Dopage d'un semi-conducteur pour les applications photocatalytiques

IV.1. Principe

Le dopage repose sur l'introduction des impuretés en petites quantités dans un semi-conducteur intrinsèque afin de modifier ses propriétés de conductivité à travers l'augmentation de la densité des porteurs à l'intérieur du matériau **semi-conducteur**. Les propriétés des semi-conducteurs sont gérées par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, qui contient peu d'impuretés en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement²⁴. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

Les dopants qui produisent ces changements sont classés comme accepteurs d'électrons ou donneurs.

IV.2 .Types de dopage

Les semi-conducteurs dopés sont qualifiés d'extrinsèques, où on distingue deux types de dopage :

- Semi-conducteurs de type n.
- Semi-conducteurs de type p.

Dans un semi-conducteur, les électrons externes sont engagés dans des liaisons covalentes et lorsqu'une liaison est brisée, par un photon ou par agitation thermique, un électron devient mobile et il est remplacé par un "trou" ou une lacune. Un électron voisin, libéré par le même phénomène, va occuper cette lacune et laisser à son tour un "trou", et ainsi de suite. Sous l'influence d'un champ électrique ou un des rayons solaires, les électrons se déplacent réellement dans le réseau, alors que les trous, eux, semblent se déplacer uniquement. Leur nombre est augmenté en fonction de la température.

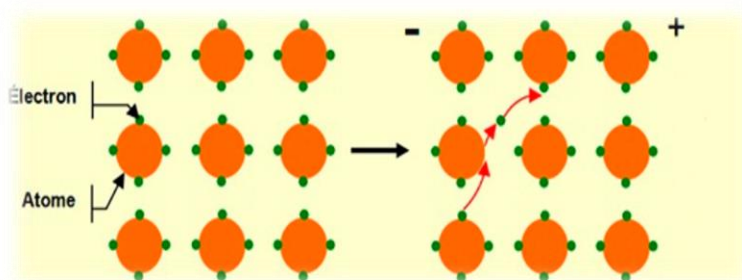


Figure 25 : Conduction par électrons et trous dans un semi-conducteur pur²⁵

²⁴ Cours en ligne: http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_03.html

²⁵ Image extraite du cours en ligne http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri_semiconducteurs_2.htm

Dans le type p, un élément de groupe de semi-conducteurs III est ajouté en tant qu'élément dopant. L'impureté ajoutée crée une vacance d'électrons (trous) appelée accepteur Atom. Des impuretés trivalentes telles que Al, Ga, In, etc. sont ajoutées.

Transporteurs majoritaires sont Les trous sont majoritaires et Les électrons sont des porteurs minoritaires

La densité de trous est beaucoup plus grande que la densité d'électrons. $n_h \gg n_e$

Le niveau d'énergie de l'accepteur est proche de la bande de valence et éloigné de la bande de conduction.

Le niveau de Fermi se situe entre le niveau d'énergie de l'accepteur et la bande de valence. Les transporteurs majoritaires passent d'un potentiel élevé à un potentiel inférieur

Dans le type n, un élément de groupe V semi-conducteur est ajouté en tant qu'élément dopant.

L'impureté ajoutée fournit des électrons supplémentaires et est connue sous le nom d'atome donneur. Des impuretés pentavalentes telles que P, As, Sb, Bi, etc. sont ajoutées. Les électrons sont majoritaires. Les trous sont des porteurs minoritaires. La densité électronique est beaucoup plus grande que la densité de trous. $n_e \gg n_h$

Le niveau d'énergie du donneur est proche de la bande de conduction et éloigné de la bande de valence. Le niveau de Fermi se situe entre le niveau d'énergie du donneur et la bande de conduction. Les transporteurs majoritaires passent d'un potentiel faible à élever.

Tableau 5: Différence entre les semi-conducteurs de type p et de type n²⁶

Paramètre	Type p	Type n
Impureté dopée	Impureté trivalente	Impureté pentavalente
Connu sous le nom	Atome accepteur en raison de la présence d'un trou supplémentaire.	Atome donneur en raison de l'existence d'un électron supplémentaire.
Groupe dopé	Les éléments du groupe III. Par exemple, le bore, le gallium, l'indium, l'aluminium, etc	Éléments du groupe V. Par exemple, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le phosphore, etc.
Porteurs majoritaires	Trous	Électrons
Porteurs minoritaires	Électrons	Trous

²⁶ Cours en ligne <https://electronicsdesk.com/difference-between-p-type-and-n-type-semiconductor.html>

Conductivité	En raison de la présence de trous	En raison de la présence d'électrons.
Présence d'un niveau de fermi	Le niveau de Fermi est plus proche de la bande de valence que de la bande de conduction.	Le niveau de Fermi est présent plus près de la bande de conduction que de la bande de valence.
Concentration électrons	Bas	Très élevé par rapport au semi-conducteur de type p
Concentration des trous	élevé	Comparativement moins que le semi-conducteur de type p.

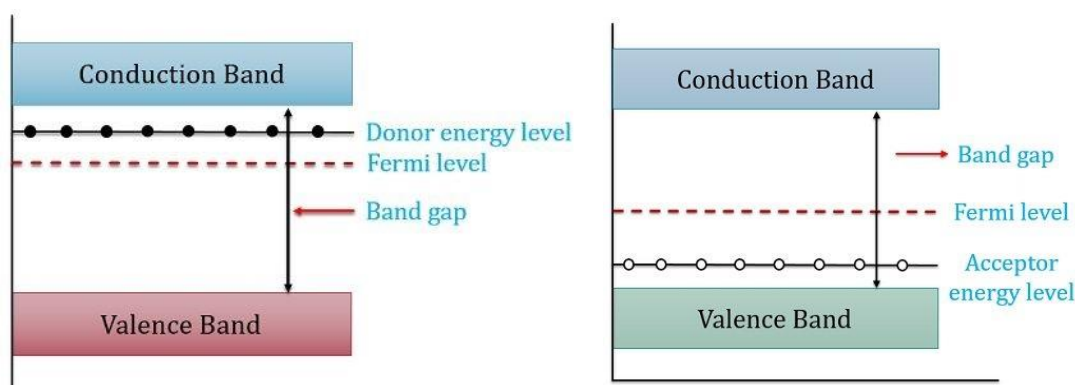


Figure 26 : le diagramme de bande d'énergie du semi-conducteur de type n et type p²⁷

V. L'absorption de la lumière dans un semi-conducteur

V.1. Les sources lumineuses:

Les activités photocatalytiques nécessitent une source lumineuse adéquate et adaptée aux réactions considérées pour les applications de photocatalyse, il y a deux types de sources lumineuses: une lumière naturelle(solaire) et une autre artificielle (des lampes ou des réacteurs...etc)

Les principaux paramètres qui déterminent le choix de la source lumineuse sont la distribution spectrale de la lumière émise par cette source et sa puissance.

²⁷ Image extraite du Cours en ligne <http://www.physique-et-matiere.com/semi-conducteur.php>

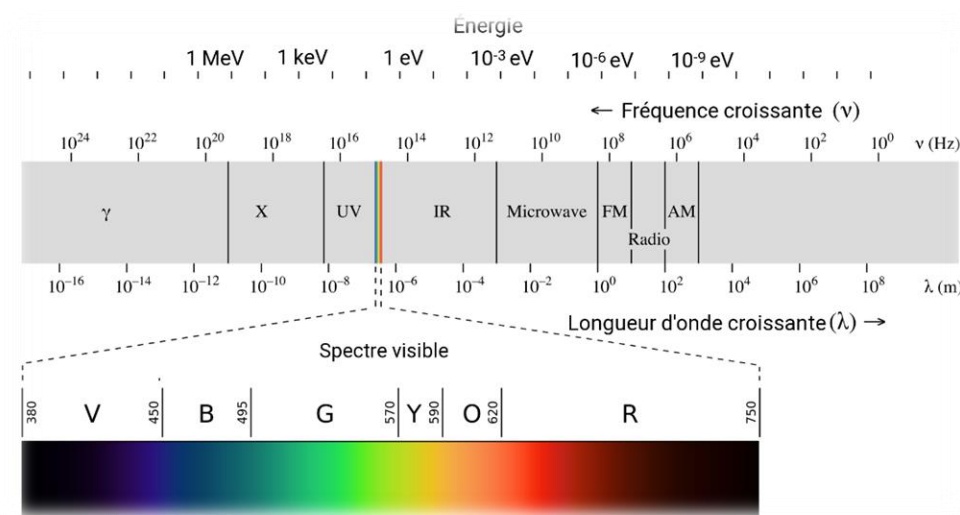


Figure 27 : Situation du visible dans le spectre électromagnétique

Source ²⁸

V.2. Les caractéristiques d'absorption d'un semi-conducteur :

Dans cette partie, nous définissons la relation entre l'absorption de la lumière et la structure de la bande d'énergie électronique, et nous renforçons ainsi les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs qui sont fortement liées à leur processus photocatalytique et à leurs performances. Comme nous l'avons cité que dans la région d'énergie interdite aucun état d'énergie ne peut exister et pour déplacer un électron de la VB à la CB, il a besoin d'une énergie supplémentaire qui peut être l'énergie thermique ou lumineuse. La bande interdite qui détermine l'absorption de lumière d'un semi-conducteur et seuls les photons dont l'énergie est supérieure ou égale à la bande interdite peuvent exciter le semi-conducteur et générer les paires trou-électron pour cela le seuil d'absorption peut être calculé par l'énergie du photon.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

Où

E_g : est la bande interdite (eV) du semi-conducteur.

h : est la constante de Planck

c : est la vitesse de la lumière 299,79 m s⁻¹,

λ : est la longueur d'onde (nm).

²⁸ Image extraite de l'URL : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EM_spectrumrevised_fr.png

Le coefficient d'absorption de la lumière est une propriété du matériau qui définit la quantité de la lumière qu'il absorbe.

L'inverse du coefficient d'absorption, α^{-1} , correspond à la distance moyenne parcourue par un photon avant qu'il ne soit absorbé, c'est-à-dire la profondeur de pénétration.

La relation entre le coefficient d'absorption et l'intensité lumineuse peut être décrite par la loi de Lambert-Baer, comme suit : [120]

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha \cdot x} \quad (1)$$

où α est le coefficient d'absorption,

I et I_0 sont les intensités lumineuses transmises et incidentes, respectivement

x est la distance à la surface.

Par conséquent, l'intensité de la lumière décroît exponentiellement lorsqu'elle traverse le semi-conducteur, selon la règle suivante : $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$ (2)

où d est l'épaisseur de l'échantillon.

La valeur de α , dépend de la longueur d'onde et détermine la distance à laquelle la lumière pénètre dans le semi-conducteur. [121-123]

Nous distinguons ici les semi-conducteurs à bande interdite directe et indirecte, qui sont le résultat de structures de bande d'énergie électronique différentes. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique du semi-conducteur : le diagramme d'énergie (E) (Energie) et le vecteur d'onde (k)

La différence apparente entre eux est l'alignement du VB/CB dans la zone de Brillouin, comme le montre la figure 28

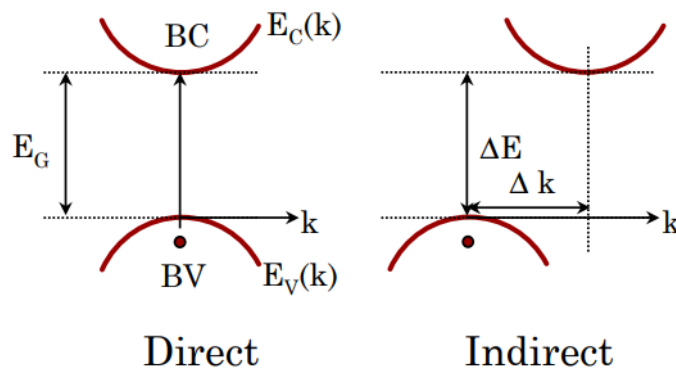


Figure 28: Représentation du schéma du gap direct et indirect d'un semi-conducteur [124]

Si le VB et le CB sont alignés avec le même vecteur K, on parle de semi-conducteur à bande interdite directe. Sinon, il s'agit d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte. Dans le premier cas, un électron peut être directement excité vers le CB, puis se désintégrer en émettant directement un photon. Alors que dans le second, ces processus d'excitation et d'émission doivent passer par un état intermédiaire et transférer l'impulsion au réseau cristallin, ce qui nécessite l'assistance d'une transition photonique ; [125]

Une telle différence dans la structure électronique entraîne une absorption de la lumière complètement différente pour les semi-conducteurs à bande interdite directe et indirecte.

Pour une transition à bande interdite directe le coefficient d'absorption de la lumière est donné par :

$$\alpha \sim (E_{\text{photon}} - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

alors que pour une transition de bande interdite indirecte, elle est donnée par : $\alpha \sim (E_{\text{photon}} - E_g)^2$ (4)

où E_g est la bande interdite, et E_{photon} est l'énergie des photons.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu accentuer l'importance de la photocatalyse qui est devenue un domaine de recherche accentué au cours des dernières années par différentes applications qui sont développés à base des matériaux oxydes ainsi que leurs caractéristiques spécifiques.

La photocatalyse touche différents domaines avec des applications délicates pour la santé, l'environnement et l'industriel passant par la désinfection à la purification de l'air et de l'eau, à la dégradation des polluants ou la génération d'énergie à base des rayons solaires.

Ce domaine s'accroît sur le traitement des semi-conducteurs en étudiant et analysant leur conduction, ainsi que les réactions de la génération, du piégeage et de la recombinaison et nous avons entamés les critères du choix pour ces matériaux en photocatalyse et comment modifier leurs propriétés de conductivité, d'absorption et de la densité des porteurs du semi-conducteur par le dopage.

Chapitre 3 : **Les méthodes quantiques et les techniques** **ab-initio**

Partie II : Etude bibliographique

Chapitre 3: Les méthodes quantiques et les techniques ab-initio

Introduction:

Les matériaux dépendent de la description et l'illustration de leur comportement selon leurs propriétés structurales, énergétiques, qui nécessite l'utilisation de méthodes capables de sonder la matière à l'échelle atomique et qui tiennent compte explicitement la structure électronique des éléments chimiques. Les méthodes expérimentales ne permettent pas de fournir une information complète sur la structure alors que les méthodes théoriques se révèlent être des outils de choix maîtres pour modéliser des matériaux à l'échelle atomique et électronique pour accéder de manière directe à un ensemble de données fondamentales[126]. Dans ce cadre, la mécanique quantique fournit le cadre idéal pour étudier ces structures, en ayant le recours aux méthodes ab initio, qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système afin d'obtenir la fonction d'onde du système. Il est nécessaire pour cela d'effectuer de nombreuses approximations.

Ces méthodes ab-initio se joint à la simulation qui est une technique de modélisation pour reproduire le comportement d'un système afin de le connaître et maîtriser son évolution dans un environnement donné et d'évaluer ses performances. [127]

Parmi ces méthodes théoriques, nous avons choisi de privilégier les calculs de structure électronique à travers la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Elle explicite les bases théoriques et met en accent l'influence des différentes approximations mises en jeu sur la pertinence des résultats obtenus. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases de la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

1. Equation de Schrödinger :

Les propriétés physiques d'un système solide, sont définies par l'image des électrons légers en mouvement autour des noyaux lourds et dépendent de sa structure électronique. La mécanique quantique offre le cadre idéal pour décrire complètement un système quantique à N électrons avec la fonction d'onde correspondante : $\Psi(a_1, a_2, \dots, a_N)$ et ceci peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad [128] \quad (1)$$

Dans la suite nous explicitons les différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle densité -électronique- (DFT).

Avec :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2)$$

Où les deux premiers termes correspondent respectivement à l'opérateur énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois termes suivants désignent respectivement les potentiels d'interaction entre électrons, entre électrons et noyaux et entre noyaux.

où T_n est l'énergie cinétique des noyaux : $T_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_k^n \frac{1}{M_k} \nabla_k^2$

L'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux : $V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_l^n \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}}$

L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons : $V_{Ne} = \sum_a^m \sum_{a \neq k}^m \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons : $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_a^m \sum_{a \neq k}^m \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$

L'énergie cinétique des électrons : $T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_a \nabla_a^2$

Avec :

- **e** : la charge de l'électron.
- **m** : la masse de l'électron.
- **M** : la masse du noyau.
- **R_{ab}** : la distance entre l'électron a et l'électron b.
- **M_i** : la masse du noyau.
- **R_{kl}** : la distance entre les centres des noyaux k et l.
- **Z_k et Z_l** : les nombres atomiques des noyaux k et l.

Pour un système possédant P atomes et Q électrons, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger serait celle d'un système de (M+N) corps en interaction. Cette résolution n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

2. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation introduite par Born-Oppenheimer [129] réduit la complexité du problème, c'est une approximation dite hypothèse adiabatique qui sépare le problème électronique du celui des vibrations d'un réseau et qui permet une première simplification du problème.

Toutefois la solution de l'équation de Schrödinger reste toujours difficile, il faut donc faire d'autres approximations pour résoudre ce problème. Et en raison de la grande différence entre la masse d'un électron (m_e) et la masse d'un noyau (M), ce dernier est considéré comme immobile : son énergie cinétique est alors nulle et l'énergie d'interaction noyau-noyau est une constante notée E_{NN} .

Les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre, cela simplifie notablement l'équation :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} + E_{nn} \quad (3)$$

La recherche des solutions de ce système macroscopique (énergie et fonctions d'onde) est appelée problème à plusieurs corps (ou à N-corps).

En négligeant l'interaction des spins, l'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{III.1})$$

$\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}$: L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux de masse M_i et coordonnées R_i

$\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i}$: L'opérateur d'énergie cinétique des électrons de masse m_i et de coordonnées r_i

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$: L'interaction Coulombienne entre électrons et noyaux

$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'interaction Coulombienne entre électrons-électrons

$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$: L'interaction Coulombienne entre noyaux-noyaux

Ou encore on peut écrire : $H = H_N + H_{el}$

L'Hamiltonien électronique H_{el} dépend des coordonnées nucléaires, c'est pourquoi la partie de l'Hamiltonien correspondant à l'énergie cinétique des noyaux ne commute pas avec l'Hamiltonien électronique. Ainsi, nous ne pouvons pas, en toute rigueur, écrire la fonction d'onde totale $\psi_{tot}(\vec{R}, \vec{r})$ comme étant le produit d'une fonction d'onde pour les noyaux par une fonction d'onde pour les électrons. Cependant les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, nous pouvons les considérer comme étant fixes lors du mouvement des électrons. Nous pouvons donc effectuer une séparation adiabatique et écrire ce que nous appelons l'approximation **de Born-Oppenheimer** [130] c'est-à-dire une séparation de la fonction d'onde entre une partie pour les noyaux (fonction de R) et

une autre pour les électrons lorsque les noyaux sont dans une position R_0 (fonction de r_i connaissant R_0)

$$\psi_{tot}(\vec{R}, \vec{r}) = \zeta_n(R) \phi(r_i | R) \quad (\text{III.2})$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e$$

Ou

$$\psi_e = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R}_0) = \psi_e(\vec{r}) \quad (\text{III.3})$$

Représente la fonction d'onde des électrons, et E_e leur énergie. ψ_e et E_e ne dépendent que des coordonnées des noyaux $\vec{R}_0$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

3. L'approximation à un électron

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules n'existe plus. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes à fin d'écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.4})$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{\text{ème}}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique [131]:

4. Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [103] a proposé une méthode, dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques) :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.5})$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + V_{ee} + V_{en} | \psi \rangle \quad (\text{III.5.a})$$

$$E = \sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 | \varphi_i(\vec{r}) \rangle + \underbrace{\sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}) | V_{ext} | \varphi_i(\vec{r}) \rangle}_{E_{ext}} + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq 1} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \right\rangle}_{E_H} \quad (\text{III.5.b})$$

$T = \langle \psi | T | \psi \rangle$ L'énergie cinétique totale des électrons

$E_H = \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle$ L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \psi | V_{en} | \psi \rangle$ L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Avec : $V_{en} = -ke^2 \sum_{i,K} \frac{ZK}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i)$

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation (III.3), elle ne tient pas en compte la nature des électrons comme des *fermions*, et elle ne respecte pas aussi le *principe d'exclusion de Pauli*, parce qu'elle n'est pas *antisymétrique* par rapport à l'échange de deux particules quelconques. En dépit de ces manques, l'approximation de Hartree peut être très utile, par exemple quand appliqué aux atomes à plusieurs électrons. Elle est aussi utile pour avoir une compréhension brute de la validité du modèle des électrons quasi-libres de métaux.

Finalement, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité

1. Principe de la théorie de la densité fonctionnelle

L'évolution de la puissance informatique et le développement d'algorithmes ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux. Il est actuellement possible de déterminer fidèlement les propriétés de nombreux matériaux à l'échelle atomique en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique. Néanmoins, l'étude des systèmes complexes limite toujours les solutions des outils informatiques et nécessite des théorèmes et des approximations bien adaptés pour les traiter et obtenir des résultats qui ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. D'où s'annonce la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les études théoriques basées sur les méthodes quantiques employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique et pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par **Llewellyn Thomas** [132] [et **Enrico Fermi** [133-135] à la fin des années

1927, mais il fallait attendre les années 1960 et les contributions de **Pierre Hohenberg**, **Walter Kohn** et **Lu Sham** pour établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [136]. La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste.

Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la *DFT*. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* [137] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels. La théorie de la DFT constitue une théorie exacte des effets de corrélations électroniques.

2. Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, basée sur 2 théorèmes :

Théorème 1 : « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système peuvent être calculées. Mathématiquement parlant: la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable $\hat{O}$, est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]$

Théorème 2 : Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E(\rho)$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min_{\rho} E(\rho) \quad (\text{III.6})$$

Pour trouver ρ_0 correspondant à l'état fondamental, on doit minimiser $E(\rho)$ avec la condition

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$$

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E(\rho) - \lambda \int \rho(\vec{r}) d^3r\} = 0 \quad (\text{III.6.a})$$

En principe le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r})d^3r = Ne$ à ce stade la DFT permet de reformuler le problème mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $E_{HK}[n]$ avec :

$$E_{HK}[n] = T[n] + E[n] \int d^3_{extnn} \vec{R}_{int} \quad (\text{III.6.b})$$

3. Approche Kohn et Sham.

La théorie de la densité fonctionnelle demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit succéder à l'approche proposée par Kohn et Sham en 1965.[138] cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement résolvable, cette approche assure que la densité à l'état fondamentale du système en question est égale à celle des systèmes à particules non interagissant entre elles, ceci implique des équations de particules indépendantes obtenues en regroupant tous les termes compliqués et difficile à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-correlation $E_{xc}[n]$:

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_s[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{III.7})$$

T_s est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_s[n] = \langle \psi | T_e | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

E_H l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associé à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{Ne} |\varphi_i(r)|^2$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vu tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. L'exception de T_s qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité, par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde en ainsi l'équation variationnelle :

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \varphi_i^*(r)} = \frac{\partial T_s}{\partial \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\partial E_{ext}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)} \right] \frac{\partial n(r)}{\partial \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{III.8})$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Ceci donne la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrodinger : $(H_{KS} - \varepsilon_i)\varphi_i(r) = 0$ (III.9)

ε_i représente les valeurs propres et H_{KS} est l'Hamiltonian effectif

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)$$

$$H_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$$

Les équations (III.7)-(III.8) sont connues sous le nom des équations de *Kohn et Sham*, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultante. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition qu' $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] + -(Ts[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (III.10)$$

Ou plus explicitement

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] - E_{Hartree}[n] \quad (III.11)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$$

4. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. La seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn et Sham* (*KS*) est le terme d'échange-corrélation qui est inconnu. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de *KS* difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (III.12)$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ au voisinage de r .

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles à savoir qu'il s'agit de deux types d'approximations [139]

- l'approximation de la densité locale (LDA)
- l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

a. Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, [140] *Kohn et Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA).

Cette approximation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\epsilon_{xc}[n(r)]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{hom}[n(r)] d^3r = \int n(r) \{ \epsilon_x^{hom}[n(r)] + \epsilon_c^{hom}[n(r)] \} d^3r \quad (III.13)$$

Le terme d'échange ϵ_x^{hom} peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation est calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par *Ceperley et Alder* (CA) [141] et ensuite paramétré en différentes formes. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité ne donne pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes.

La réussite de cette approximation dans le traitement des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer. Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue. Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de **l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation)**. En particulier, les formalismes PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), [142] WC (Wu-Cohen)[143] et EV (Engel Vosko) [144] ont été utilisés dans cette étude. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. Elles permettent de garder le meilleur de la méthode LDA tout en l'améliorant.

b. L'approximation du gradient généralisé

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité

n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche ; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par *Kohn* et *Sham*, ensuite elle sera utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al. [145]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [146]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc} [n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \equiv \int n(r) \left\{ \varepsilon_x^{hom_{xc}[n, |\nabla_n|, \dots]} \right\}^3 \quad (\text{III.14})$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew* et *Wang* et *Perdew*. Meta-GGA introduite par Tao al en 2003 et GGA-WC introduite par Wu-Cohen en 2006.

III. Résolution des équations de Kohn-Sham

1. Introduction

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*. On différencie ces méthodes selon :

- le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}).
- le potentiel d'échange-corrélation.
- la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2}_a + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_b + V_{Hartree}(\vec{r}) + \underbrace{V_{xc}(\vec{r})}_c \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \underbrace{\varphi_i(\vec{r})}_d \quad (\text{III.15})$$

(a) Energie cinétique déterminée par **un calcul relativiste ou non**.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} .

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- **Les pseudo-potentiels**
- **Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential**

(c) Potentiel d'échange-corrélation :

- LDA
- GGA

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes.

- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO),
- Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

2. La méthode FP-LAPW

La méthode « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » développée par l'équipe de Schwarz, [147-148] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} (mt = muffin tin), ou on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires.

La région II est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (III-1).

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par *Blaha* et *Schwarz* depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

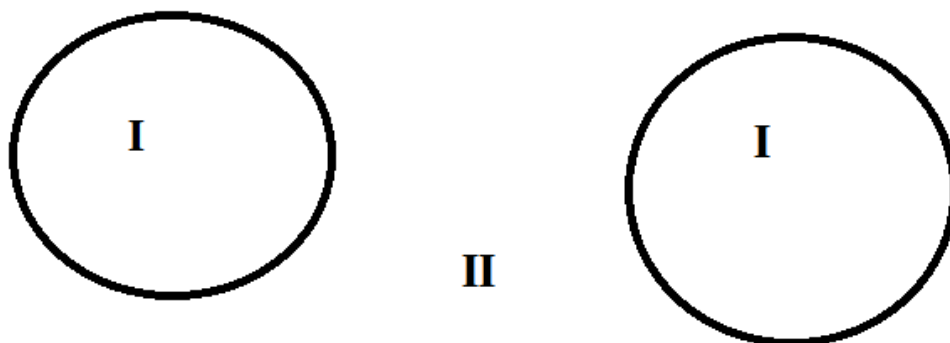


Figure 24 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II[149]

IV. Approches de correction

1. Introduction

La théorie de la densité fonctionnelle a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides. Cette méthode est valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé dans la méthode de Hartree-Fock. Cependant, certaines prédictions de la LDA ne s'accordent pas avec l'expérience. Par exemple, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaisons des molécules sont souvent surestimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée. Autre exemple, l'approximation LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène d'électrons, il semble logique d'imputer le désaccord relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Cette forte localisation donne lieu à une densité qui n'est plus lentement variable et engendre des inhomogénéités. L'énergie de corrélation évaluée par LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas suffisamment le terme de répulsion coulombienne. Ce défaut apparaît essentiellement pour des systèmes comportant des électrons d ou f en couche ouverte. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées. Elles tentent de corriger l'approximation elle-même. La question est donc de savoir si ce désaccord et notamment l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-GGA est imputable à l'utilisation de la GGA ou inhérente la DFT elle-même.

Pour les systèmes périodiques, l'équation de KS pour une fonction d'onde d'un seul électron s'écrit:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{KS}(r)\right)\psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\psi_{i,\sigma}(r)$$

Avec $v_{eff,\sigma}^{KS}(r) = v_{ext} + v_H + v_{xc,\sigma}$, est le potentiel multiplicatif effective qui est la somme du potentiel externe, Hartree et le terme d'échange corrélation(XC). Le dernier terme est donné approximativement alors que les autres termes sont calculés numériquement.

La DFT ne peut pas prédire les propriétés des états excités, les équations de KS sous-estiment le gap des semi-conducteurs ou les isolants.

Le problème pour le LDA/GGA est que le terme xc est nul, le potentiel optimisé effective [150] appliqué au fonctionnel exchange exacte permet d'avoir le gap proche de l'expérimental mais cette méthode est trop lourde et le terme xc est peut être empirique.

Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [151] qui est une fraction de l'échange exacte remplace une fraction de la LDA/GGA (trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas) on propose d'étudier l'approche suivante : l'approche TB-mBJ.

2. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [152], a été récemment publiée par Tran et Blaha [153]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k .

Tran et Blaha [154] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [155] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Plaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus couteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{III.22})$$

Ou $\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}) \quad (\text{III.23})$$

$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme σx dans l'équation (III.23) a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla \rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$; tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante : $b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]$

Dans l'équation (III.22) c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (\text{III.23})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire. L'équation (III.22) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA : $U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (2\rho_{\sigma}(r))^{1/3}$ (quel que soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{\chi,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{\chi,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [133] $U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{\chi,\sigma}^{Slater}(r)$ il en

résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.48) (sans (3c-2)) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = (\frac{3}{20})(3\pi^2)^{2/3} * (2\rho_\sigma)^{5/3}$ pour une densité constante. Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} s'étends de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) Tran et Blaha ont utilisé l'équation I.22 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation I.22 est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c . [156] Cependant, à la différence des deux méthodes précédentes, l'approche mBJ propose une correction sur le XC-potentiel, et non sur le XC-fonctionnelle d'énergie, ainsi HT est prise à partir de LSDA et les énergies et les forces ne peuvent pas être utilisés.

L'enjeu maintenant est de déterminer à partir de ces équations les fonctions d'ondes qui à leur tour vont déterminer la densité électronique sachant que le potentiel effectif dépend de cette densité. Il s'agit d'un processus auto-cohérent ou self consistent. A partir d'une densité initiale, le potentiel est alors calculé et les équations de KS sont résolues pour les orbitales i . À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée, et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence.

2.1. Amélioration du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ pour pérovskites

La modification du potentiel BJ a été proposée par Tran et Blaha [157], connue sous le nom de TB-mBJ, le potentiel d'échange inclus dans le code de calcul Wien2k a permis de montrer à travers différentes études que le potentiel TB-mBJ est généralement précis pour prédire les bandes interdites de nombreux semi-conducteurs que la méthode beaucoup plus coûteuse GW beaucoup plus coûteuse. [158]

Cependant, malgré ses nombreux succès, les performances de la méthode TB-mBJ ne sont pas très satisfaisantes dans certains cas, notamment pour les oxydes de métaux de transition. Pour améliorer la prédiction de la bande interdite, Koller, Tran et Blaha [159] considèrent une forme plus générale de c .

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}}$$

L'original relation adoptait la forme suivante : $c = A + B\sqrt{g}$ alors qu'actuellement pour quelques oxydes et des pérovskites adopte la nouvelle forme : $c = A' + B'g^e$

Où
$$g = \frac{1}{V_{cell}} \left(\int \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2}$$

Les paramètres $A = -0,012$ et $B = 1,023 \text{ bohr}^{1/2}$ ont été choisis car ils produisent le meilleur ajustement aux bandes interdites expérimentales de nombreux semi-conducteurs et afin d'améliorer la qualité de l'ajustement entre les écarts d'énergie calculés et expérimentaux de nombreux semi-conducteurs, Ils font varier les valeurs des paramètres A, B vers A' et B' ce qui donne une amélioration générale de la prédiction des écarts énergétiques des semi-conducteurs avec des écarts modérés lorsque $A' = 0,267, B' = 0,656$ et $e = 1$. [160]

La méthode BJ modifiée employant ces valeurs pour A', B' et e sera appelée la méthode KTB-mBJ(Koller, Tran et Blaha). Il convient de souligner que, en termes de temps et de ressources de calcul, les exigences des méthodes TB-mBJ et KTB-mBJ sont essentiellement les mêmes que celles des méthodes LDA ou GGA standard.

Par conséquent, ces méthodes peuvent être facilement utilisées pour calculer la structure électronique de cristaux avec de grandes cellules unitaires, où le coût de la méthode GW est prohibitif.

V. Etude théorique des propriétés optiques

V.1. Spectres d'absorption optique

L'étude des propriétés optiques d'un photocatalyseur est significative d'un point de vue applicatif.

Le coefficient d'absorption indique la fraction de perte d'énergie de l'onde électromagnétique lorsqu'elle traverse une unité d'épaisseur. électromagnétique lorsqu'elle traverse une unité d'épaisseur du matériau.

Le coefficient d'absorption $\eta(\omega)$ peut être obtenu par la formule suivante la formule suivante : [161]

$$\eta(\omega) = \sqrt{2}\omega(\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega))^{\frac{1}{2}}$$

où ε_1 et ε_2 sont les parties réelles et imaginaires du tenseur diélectrique, respectivement.

La partie réelle du tenseur diélectrique ε_1 est obtenue par une transformation de Kramers-Kronig.

En outre, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est donnée par l'expression suivante expression suivante :

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{Q\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | ur | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) [162]$$

$\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique, qui peut être calculée à partir des éléments de la matrice de momentum entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées avec les règles de

sélection. $\epsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique, qui peut également être évaluée à partir de la partie imaginaire par la relation de Kramer-Kronig.

V.2. Les propriétés élastiques et dynamiques

L'énergie d'une vibration du réseau ou onde élastique est quantifiée, le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé phonon, les spectres des phonons sont calculés par la méthode de la réponse linéaire dans le cadre de la DFT. Les vibrations du réseau dans les semiconducteurs sont décrites par la réponse à une distorsion de la cellule élémentaire, cette distorsion est obtenue par les déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre qui correspondent à l'état fondamental.

Les spectres des phonons

S'il y a N atomes dans la maille élémentaire. On a $3N$ branches selon la relation de dispersion des phonons, trois de ces branches sont acoustiques, et le reste ($3N-3$) sont des branches optiques. Donc, il y a deux types de phonons : acoustique et optique.

Les branches acoustiques

Les branches acoustiques correspondent aux ondes sonores dans le réseau, Les deux premières branches acoustiques sont transversales et le dernier est longitudinale, leurs dispersions est maximal au point Γ et relativement plate aux limites de la zone de Brillouin. Les branches acoustiques correspondent à la vibration du centre de masse de la maille. Les phonons transversaux ont des petites énergies en comparaison avec les phonons longitudinale, c'est à dire que les phonons transversaux se propagent avec des petites vitesses par rapport aux phonons longitudinales.

Les branches optiques

Elles sont appelés optiques parce que dans les cristaux ioniques, leurs fréquences propres sont dans la gamme optique, ils sont aussi excitable par les ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge), ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels 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 branches optiques correspondent au mouvement de vibration à l'intérieur de la maille. [163]

VI. Code de calcul :

Différents codes sont utilisés pour décrire les solides avec des vitesses de calculs et des précisions différentes. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le code : WIEN2K basé sur la méthode FP-LAPW.

Une partie importante du travail consiste à optimiser les structures qui revient à déterminer une structure à l'équilibre et de déterminer son énergie fondamentale. Sur chaque atome de la cellule primitive s'exercent des forces. Quand ses forces sont négligeables, les atomes ont atteint leur position d'équilibre.

En se basant sur la structure optimisée, le calcul itératif (self consistent) sera appliqué pour extraire l'énergie totale, le gap, le moment total ...

On propose un schéma qui résume la résolution de l'équation de Schrödinger avec les différentes approches.

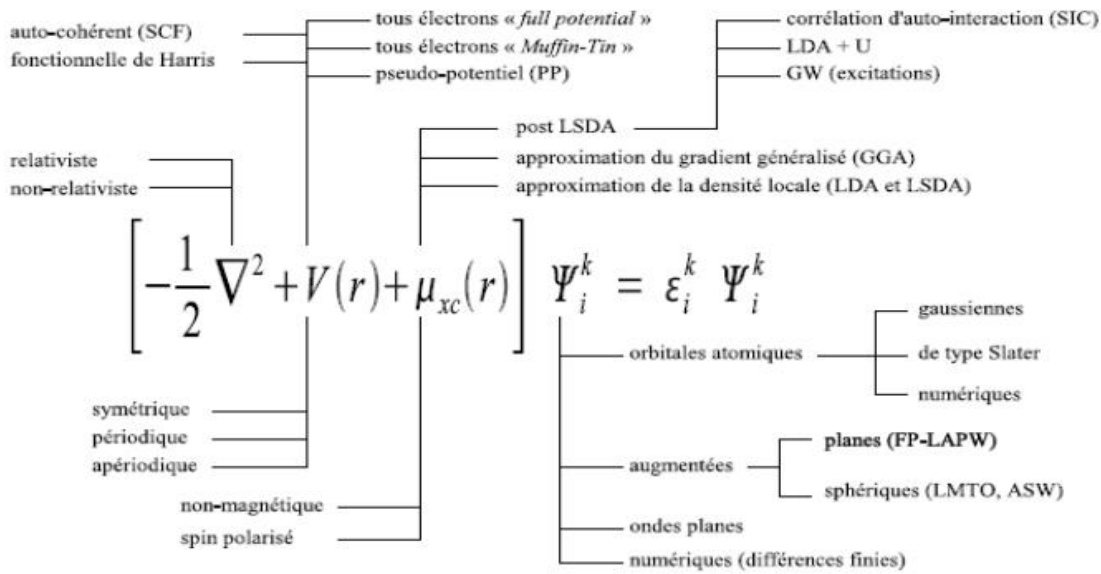


Figure 25: Représentation schématique de différentes méthodes basées sur la DFT [164].

VI.1. Le code Wien2K :

Dans ce travail, nous avons choisi le code WIEN2k, qui est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz (Vienna University of Technology, Austria). Wien2k [165] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont [166] :

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plusieurs proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

- **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillon.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

VI.2. Le cycle SCF

Le cycle auto-cohérent (SCF) dans WIEN2k consiste en un flux de travail complexe ; il se termine lorsque le nombre maximal d'itérations est atteint (initialisation et répétition) et le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

lapw0 : Calcule le potentiel de Coulomb et d'échange-corrélation (xc) à partir de la densité.

lapw1 : Calcule les valeurs propres et les vecteurs propres de valence et de semi-cœur à tous les points k demandés.

lapw2 : Calcule la densité des électrons de valence

lcore : Calcule les valeurs propres et la densité du noyau.

mixer : Additionne les densités de noyau et de valence et mélange la densité totale avec les densités des itérations précédentes.

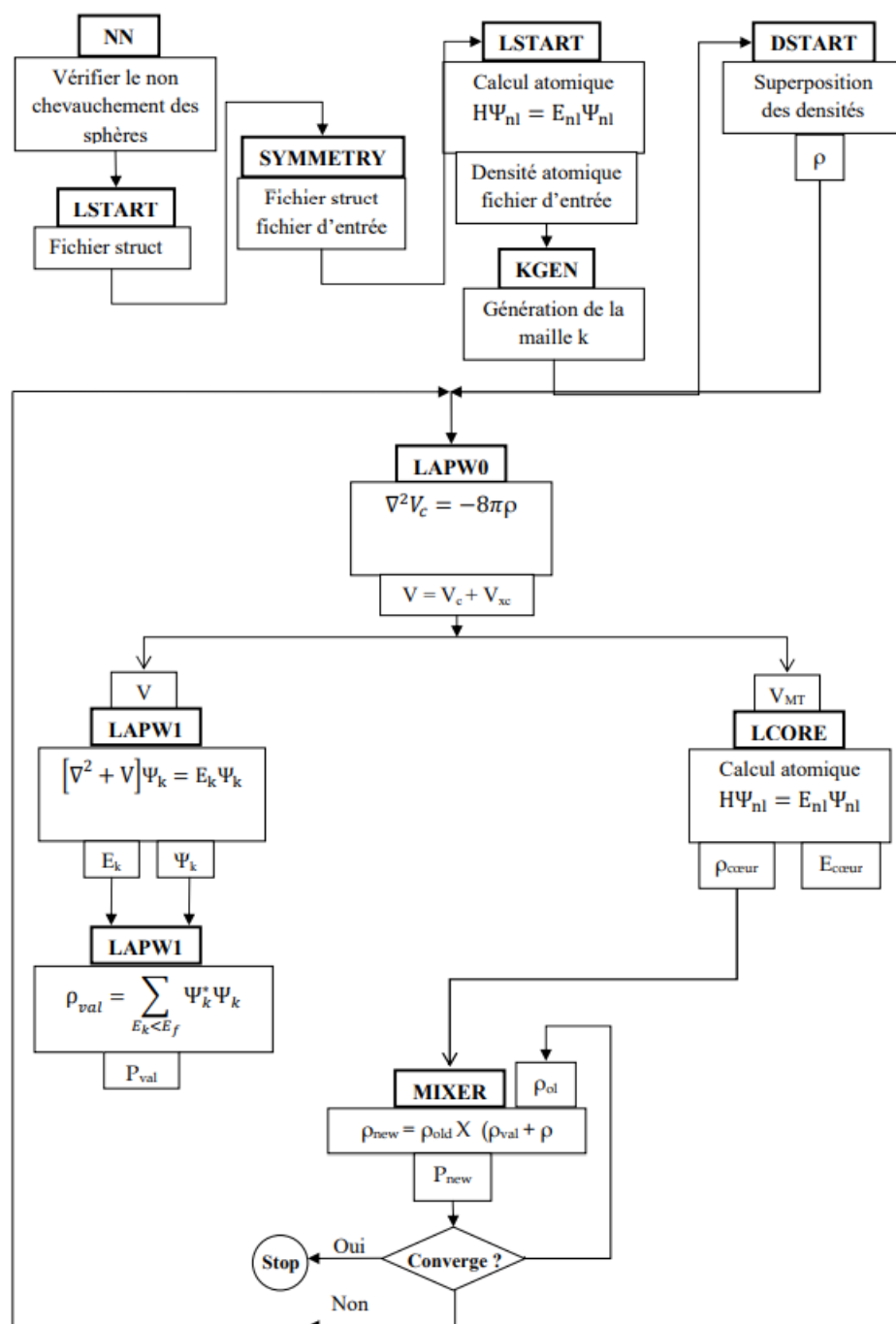


Figure 26 : Diagramme du code Wien2k [167]

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes approches théoriques « méthodes ab-initio » pour la résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la théorie de la densité fonctionnelle, qui permet de déterminer l'état fondamental des systèmes étudiés.

La DFT répond à nos besoins autant que chercheurs pour étudier les systèmes et l'approximation sur laquelle on s'est basé est la fonctionnelle d'échange et de corrélation et précisément nous avons opté pour des fonctionnelles mBJ, qui offrent une description plus proche de la réalité.

Le recours à ces méthodes reste toujours un champ vaste à exploiter et nécessite un choix judicieux des fonctionnelles pour les adapter aux calculs à effectuer des systèmes, car malgré le grand nombre de travaux effectués par les méthodes DFT dans les dernières années, il reste toujours difficile de choisir une telle fonctionnelle plutôt qu'une autre sans analyser les résultats pour certains systèmes et les confronter à l'expérience.

Partie III : Résultats

Chapitre 4 : Propriétés optiques et photocatalytiques des matériaux oxydes - cas TiO_2

Partie III: Résultats

Chapitre 4: Effet du dopage sur les propriétés optiques et photo-catalytiques des matériaux oxydes - cas TiO_2

I. Introduction

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Son principe est proche de celui de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction a lieu à la surface du catalyseur [168]. Plusieurs approches ont été proposés pour la modification du TiO_2 : implémentation des ions en utilisant des métaux de transitions [169-171], le mécanisme de modification par des non-métaux a été également analysé.[172]

Différents mécanismes de réaction ont été proposés mais il a été démontré que la présence d'eau est nécessaire pour réaliser la réaction photocatalytique. L'oxydation photocatalytique dépend d'une synergie entre plusieurs paramètres : durée de vie des porteurs de charge, taux d'adsorption/désorption des composés à la surface du semi-conducteur [173]. L'activation d'un catalyseur n'est possible que pour des photons avec des énergies, supérieures au gap du semi-conducteur, pour une longueur d'onde correspondant à l'ultraviolet pour le dioxyde de titane. Ce photo-catalyseur n'a pas une grande activité sous irradiation solaire alors notre étude vise donc à élargir la longueur d'onde dans la réponse spectrale du catalyseur et la situer dans la zone du visible, par exemple en dopant et co-dopant le semi-conducteur avec des éléments Se, S et Zr. [174]

II. Caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 :

Le dioxyde de titane est un minéral, qui possède de nombreuses propriétés importantes. Il est non chimiquement toxique, présent dans la nature et pouvant être produit industriellement à bas prix. La spécificité de sa cristallinité lui confère une activité photo-catalytique importante, notamment sa phase anatase avec une énergie gap variant [3-3,2]eV. [175-179].

Le dioxyde de titane, est utilisé dans différentes applications (additif alimentaire, cosmétique, pigments, photocatalyse, agents dépolluants, purification...).

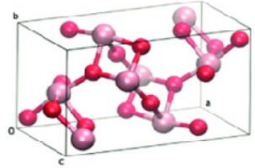
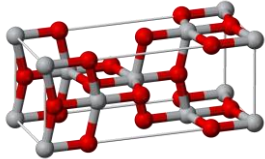
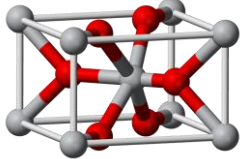
Il existe principalement sous 3 formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite.

L'anatase est une forme minérale métastable de dioxyde de titane (TiO_2). Le minéral sous ses formes naturelles est principalement rencontré sous forme de solide noir, bien que le matériau pur soit incolore ou blanc. Les principales utilisations du rutile sont la fabrication de céramique réfractaire, en tant que pigment, et pour la production de titane métallique. Le rutile finement en poudre est un

pigment blanc brillant et utilisé dans les peintures, les plastiques, le papier, les aliments et d'autres applications qui nécessitent une couleur blanc brillant alors que le brookite se présente généralement sous forme de cristaux métalliques bruns dans les veines du gneiss et du schiste ; on le trouve également dans les dépôts de placers et, moins fréquemment, dans les zones de métamorphisme de contact.

L'anatase cristallise dans une structure quadratique allongée suivant l'axe c, contenant des octaèdres d'oxygènes irréguliers possédant 4 arêtes en communs. La brookite présente une structure orthorhombique, constituée de chaînes d'octaèdres ayant 3 arêtes communes. Le rutile, également quadratique, possède un réseau tétraédrique de cations entourés d'octaèdres anioniques alignés suivant l'axe c. La cristallinité et la dimension particulières du dioxyde de titane peuvent lui conférer une activité photocatalytique. Les différentes propriétés des types de dioxyde de titane (brookite, rutile et anatase) sont présentées ci-dessous :

Tableau 6 : Les différentes propriétés des types de dioxyde de titane (brookite, rutile et anatase)

	 Brookite ²⁹	 Anatase ³⁰	 Rutile ³¹
Système cristalline	Orthorhombique	Tétragonale	Tétragonale
Groupe d'espace	Pcab	I41/amd	P 4/mnm
Paramètres de maille	a = 5.4558 Å, b = 9.1819 Å, c = 5.1429 Å	a=b=3.82 Å c=9.43 Å (Wang et al. 2014b)	a=b=4.653 Å c=2.969 Å
Couleur	brun, brun rougeâtre, noir, brun jaune, orange	Plus blanc	Moins blanc

²⁹ Image brookite, Source: +By Materialschemist at English Wikipedia, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=34966591>

³⁰ Image Anatase, source: Par Benjah-bmm27 -Travail personnel, Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2095098>

³¹ Image rutile, source: By Ben Mills - Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2036065>

Opacité	Opacifiant	Moins opacifiant	Plus opacifiant
Stabilité	-----	Réactif à la lumière	Photostable
Texture	-----	Plus lisse	Plus rêche

iii. Les applications photo-catalytiques à base de TiO₂ :

La plupart des applications utilisent des matériaux à base de dioxyde de titane TiO₂ plus particulièrement des applications environnementales pour la purification de l'air ou de l'eau ou pour les applications autonettoyantes voire aussi des applications dans le domaine énergétique spécifiquement pour des systèmes capables de stocker l'énergie solaire, telles que les cellules solaires photovoltaïques sensibilisées par des colorants pour la production d'électricité ou la production d'hydrogène par décomposition photo-catalytique de l'eau.

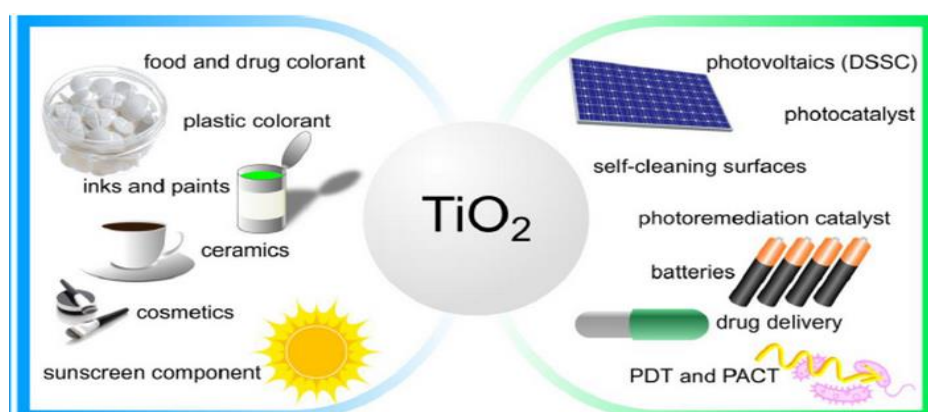


Figure 29 : Applications de TiO₂ ³²

IV. L'absorption des rayonnements par le TiO₂

Le dioxyde de titane (TiO₂) est le photocatalyseur le plus utilisé et commercialisé, pour éviter la présence de nanoparticules libres dans l'eau, les nanoparticules de TiO₂ sont généralement immobilisées sur un substrat [180] ou intégrées dans des films minces et d'autres matériaux. Pour l'activation du TiO₂, l'irradiation UV de la lumière solaire ou artificielle est nécessaire, les UVB étant plus efficaces que les UVA. Pour permettre l'activation par la lumière visible, le TiO₂ peut être modifié

³² Image extraite du site <https://glantreo.com/titania-end-uses/>

avec un second semi-conducteur, des colorants, de l'azote, du carbone ou du soufre. Par exemple, le TiO_2 dopé à l'azote a démontré des activités photo-catalytiques supérieures à celles des nanoparticules de TiO_2 non modifiées couramment utilisées, tant dans la dégradation des composés chimiques que dans les réactions bactéricides [181].

Les rayonnements deviennent de plus en plus énergétiques à mesure que l'on s'approche des ultraviolets et en irradiant de l'oxyde de titane dans ces régions, il devient photoactif et peut être utilisé en photocatalyse selon les applications appropriées (Figure 27).

Les propriétés d'absorption des UV ne sont efficaces qu'avec les formes anatase et rutile car ils peuvent absorber les rayons d'ultra-violet à longueurs d'onde aux alentours de 400 nm. Le dioxyde de titane est utilisé dans plusieurs applications environnementales et énergétiques, qui ne sont possibles que pour des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet en raison de sa bande interdite (3eV). Cette région représente 3 à 5% de la quantité totale du rayonnement solaire atteignant la terre.

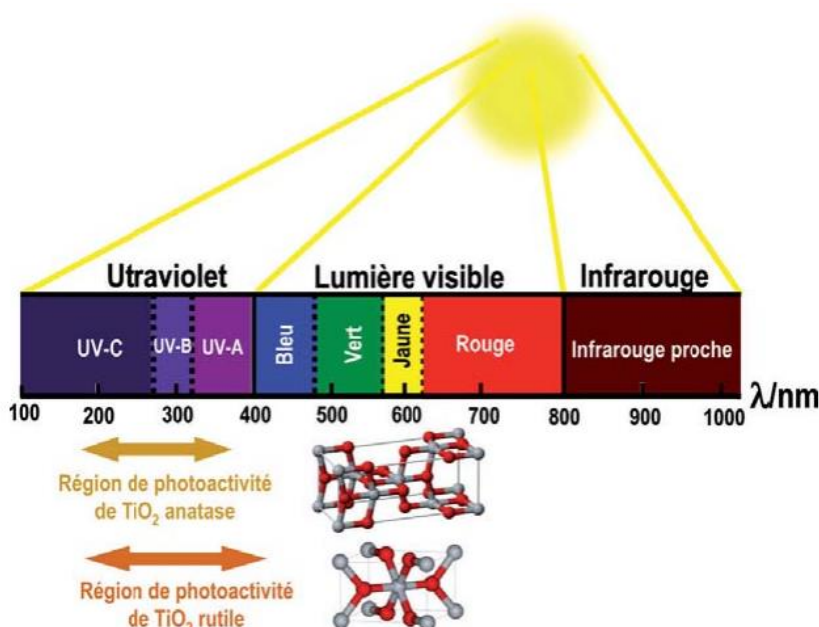


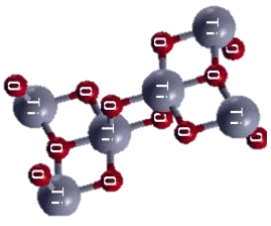
Figure 30 : Spectre de la lumière solaire et l'activation du TiO_2 [182]

V. Investigation des caractéristiques du TiO_2 anatase

V.1. Les propriétés structurales du TiO_2 anatase pur

Notre étude se concentre sur l'anatase TiO_2 en utilisant les paramètres du réseau : $a=b=3.82\text{\AA}$ $c=9.43\text{\AA}$. Sa structure cristalline est décrite par une cellule unitaire, qui comporte 6 sites : 2 sites pour le Ti et 4 sites pour l'Oxygène.

Tableau 7 : Structure cristalline de la cellule unitaire de TiO₂ anatase

 Cellule unitaire TiO ₂	Ti			O		
	<u>Positions</u>			<u>Positions</u>		
	0.0	0.25	0.857	0.0	0.25	0.083
	0.0	0.75	0.125	0.0	0.75	0.0917
				0.0	0.75	0.333
				0.5	0.75	0.167

V.2. Propriétés électroniques et optiques du TiO₂ pur

Pour mieux analyser et comprendre les propriétés électroniques et optiques du TiO₂, nous utilisons la densité d'états et les spectres d'absorption du TiO₂(Fig 29).

Le spectre d'absorption du TiO₂ est fort dans l'UV, ces pics d'absorption sont dus aux transitions optiques (p-O et d-Ti).

Le gap du TiO₂ est d'environ 2.008 eV en utilisant l'approche GGA, avec la correction mbJ, nous pouvons revenir à 3 eV.

On peut également noter que lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe z, il y a plus d'intensité d'absorption que dans le plan (xy), donc le TiO₂ est un composé anisotrope.

La bande interdite du TiO₂ est proche de 3 eV, et l'absorption est plus importante dans la gamme UV, dans la zone de la lumière visible nous ne pouvons pas avoir d'absorption, donc aucune transition optique n'existe dans cette gamme. D'après la densité d'états, la bande de valence (VB) est formée avec les orbitales p et s des atomes d'oxygène, les atomes de Ti ont Ti⁴⁺ donc l'orbitale d est vide et elle est localisée dans la bande de conduction (CB), l'électron existant dans l'orbitale p (VB) peut absorber plus de 3 eV pour exciter l'orbitale d dans CB, donc l'absorption est importante dans l'UV.

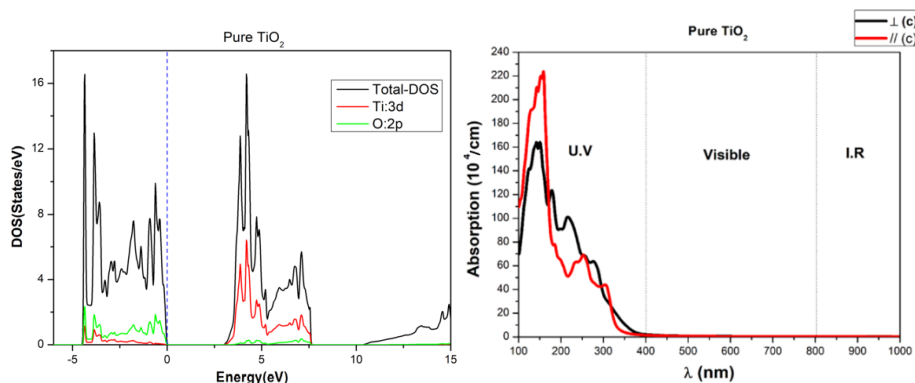


Figure 31 : Densité d'états et spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde du TiO₂

Notre but est de réduire la valeur de la bande interdite et d'obtenir une bonne absorption dans le domaine visible, nous verrons plus tard si le dopage donnera cet effet ?

VI. *Modification des propriétés du TiO_2*

Le TiO_2 n'absorbe environ que 3 % du spectre solaire, uniquement l'Ultra-Violet, et pour cela différentes recherches tentent d'élargir son domaine spectral utile vers le visible, en modifiant ses propriétés qui se fait principalement par la modification de ses propriétés optiques à travers la technique du dopage qui agit essentiellement sur l'énergie de la bande interdite sachant qu'il est caractérisé par un large gap environ 3 eV.

Le dopage des matériaux se base sur la réalisation d'une supercellule correspondante du matériau mais de taille différente, elle est plus grande et volumineuse et qui permet de déterminer des propriétés qui ne peuvent pas être déterminées par la cellule initiale pour pouvoir analyser et étudier les propriétés d'un matériau dopé en créant des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite et/ou de déplacer convenablement les bandes de valence et/ou de conduction, dans notre cas on a une supercellule de $2 \times 2 \times 1$ formée de 48 atomes.

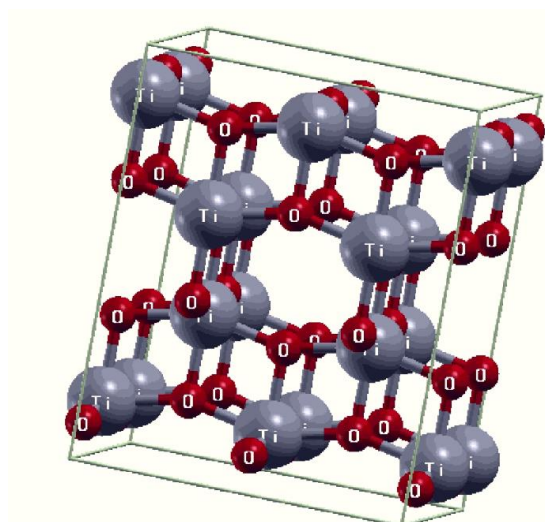


Figure 32: Supercellule de TiO_2 Anatase pur

VI.1. *Stabilité du matériau dopé : TiO_2 anatase*

Pour modifier un matériau et analyser ses propriétés, il faut vérifier sa stabilité à travers l'énergie de formation du matériau dopé et vérifier les critères pour manier une application de photocatalyse en choisissant un élément qui stabilise le TiO_2 après dopage et qui permet de rendre l'absorption plus intense dans le domaine du visible.

Les éléments choisis sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8: les caractéristiques des dopants

TiO ₂ dopé	Elément /Dopant	Ti	O	S	Zr	Se
	Configuration électronique	3d ² 4s ²		3s ² 3p ⁴	5s ² 4d ²	4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
	Oxydation	4	-2	2,4	4	-2,2,4
	Valence	3d ⁰	2p ⁰	3p ⁰	4d ⁰	4p ⁰
	Rayon atomique (Å)	2.00	0.65	1.09	2.16	1.22

Nous présentons l'énergie de formation pour vérifier chaque type du dopage. Tout d'abord, nous avons calculé l'énergie totale du TiO_2 dopé et co-dopé avec un élément différent, en substituant à Ti ou O d'autres atomes (dopants).

La différence d'énergie totale entre TiO_2 pur et TiO_2 dopé, nous permet de calculer l'énergie de formation, les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 9: Energie de formation et bande interdite pour le TiO_2 dopé avec différents éléments

	TiO ₂	Ti _{0.94} Zr _{0.06} O ₂	TiO _{1.97} S _{0.03}	TiO _{1.94} Se _{0.06}	Ti _{0.89} Zr _{0.11} O _{1.97} S _{0.03}
Ef (eV)	---	-10.20	- 13.48	-196.20	-242.26
Eg(eV)	2.088	2.343	2.012	1.709	2.063

D'après le tableau 6, en utilisant le GGA et en estimant l'erreur due à la sous-estimation de la bande interdite, nous pouvons dire que pour les autres dopages, la valeur de la bande interdite proche de la limite du domaine visible se situe entre 2 et 2.35 eV. Ensuite, le dopage TiO_2 réduit la bande interdite de 3 eV à une valeur inférieure, nous pouvons prédire que l'absorption sera significative dans le domaine visible.

VI.2. Dopage du TiO_2 par le zirconium

L'élément Zr existe sur la même colonne que Ti, c'est-à-dire qu'on garde la même valence Zr^{4+} , le rayon atomique de Zr est plus grand que celui de Ti, donc le fait d'introduire cet atome dans la structure du TiO_2 , donne des interactions entre les atomes, l'orbitale d de Zr est située dans le BC à 4eV, elle a poussé l'orbitale d de Ti à occuper un niveau plus bas, ce qui réduit la valeur de la bande interdite à 2.343 eV, et a donné lieu à une faible absorption dans le visible (Figs. 31)

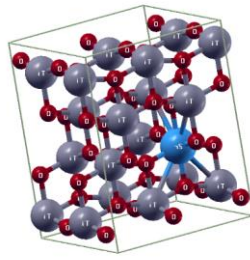


Figure 33 : Super-cellule du TiO_2 dopé par le zirconium
(Position du zirconium Zr : $x=0.25$ $y=0.625$ $z=0.625$)

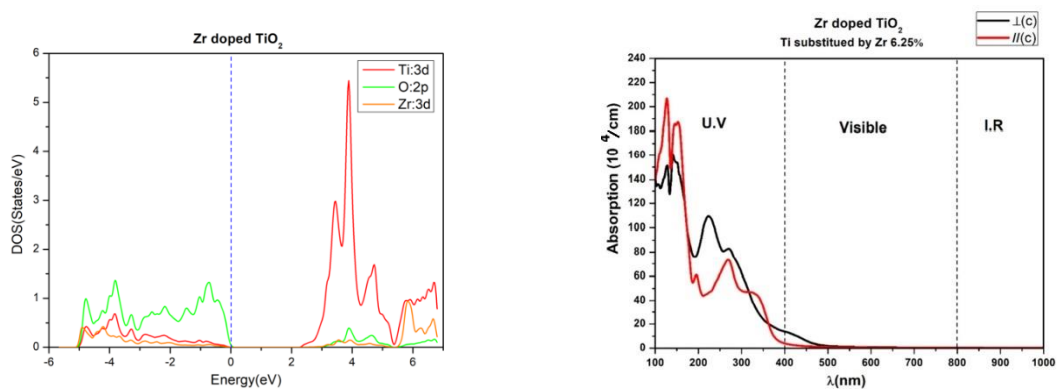


Figure 34 : Densité d'états et spectres d'absorption du TiO_2 dopé au Zr
en fonction de la longueur d'onde

VI.2.1.Codopage du TiO_2 par le Zirconium, et le Soufre

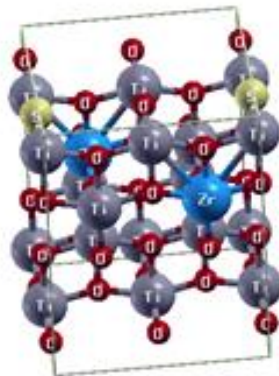


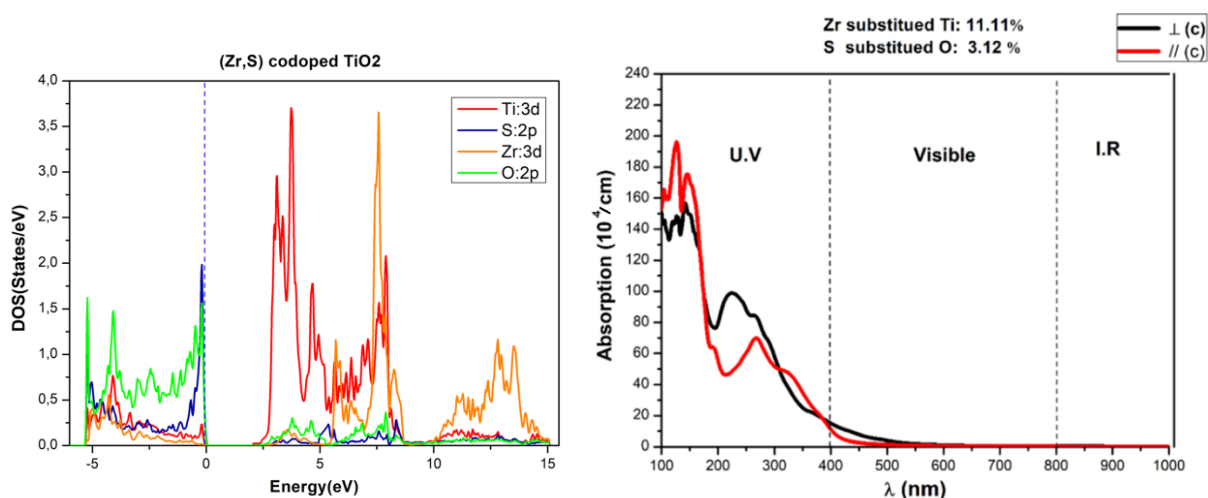
Figure 35 : Supercellule du TiO_2 dopé par le zirconium et le soufre

Table 10 : Energie de gap du Co-dopé du TiO_2 (Zr, S) et les positions des dopants

TiO ₂ dopé	Energie de gap	Positions des dopants
TiZr _{11.11%} OS _{3.12%}	2.063 eV	S: x=0.000 y=0.375 z=0.917 Zr₁: x=0.75 y=0.125 z=0.625 Zr₂ : x=0.25 y= 0.625 z=0.625

D'après la Fig. 33, l'introduction de l'atome de S dans la structure permet de localiser les orbitales p-O et p-S dans le BV à la limite du niveau de fermi ce qui favorise beaucoup plus la transition optique mais l'absorption reste toujours plus importante dans l'UV et très faible dans le visible.

Le TiO_2 co-dopé avec S et Zr reste anisotrope, il y a une différence dans les spectres d'absorption entre les axes x et z.

**Figure 36** : Densité d'états et spectres d'absorption du TiO_2 dopé au Zr et S en fonction de la longueur d'onde

VI.3. Dopage du TiO_2 par le Sélénium

Nous pouvons garder les mêmes résultats que dans les cas précédents, mais cette fois le gap est réduit à 1.2 eV et donne une absorption dans le visible, ce qui signifie que nous avons une transition possible dans le spectre visible. (Figs. 34).

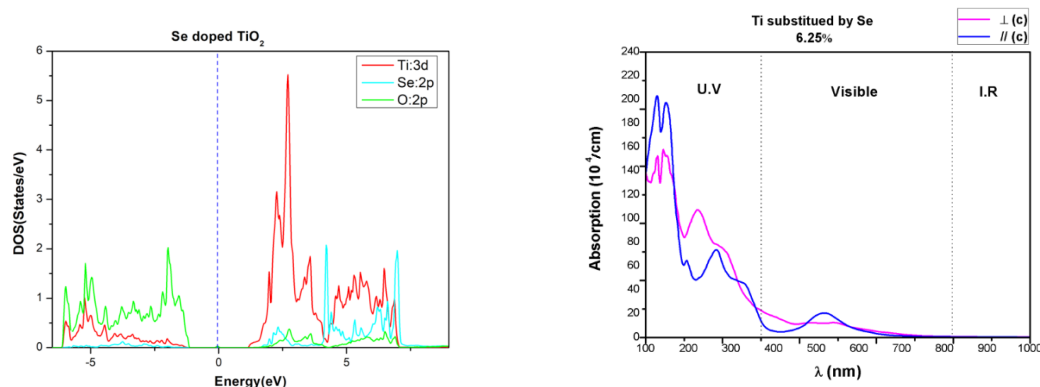


Figure 37 : Densité d'états et spectres d'absorption du TiO_2 dopé au Se en fonction de la longueur d'onde

VII. Indice de réfraction

L'indice de réfraction n est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques. D'un point de vue théorique, il existe essentiellement deux approches différentes pour aborder ce sujet : l'indice de réfraction sera lié à la densité et à la polarisation locale de ces entités (Gomathi Devi et al. 2010a). Il décrit le comportement de la lumière dans un milieu qui dépend de la longueur d'onde et les caractéristiques de l'environnement.

D'après le tableau, nous pouvons voir qu'un indice de réfraction élevé à 400 nm est obtenu pour le TiO_2 . est un petit changement dans cette valeur dans le cas du dopage, mais elle reste plus grande que la valeur de n à 800 nm.

Tableau 11: Indice de réfraction du TiO_2 pur et du TiO_2 dopé en fonction de la longueur d'onde

			Elément dopant	$\lambda = 400 \text{ nm}$	$\lambda = 800 \text{ nm}$
Indice de réfraction	TiO_2 pur		-----	3,14	2,613
	TiO ₂ dopé	Ti_{1-x}O₂ x= 0,0625	S	2,98	2,75
			Se	2,93	2,79
			Zr	3,04	2,53
		TiO_{2-y} y= 0,0625	Se	3,08	2,68
		Ti_{1-x}O_{2-y} (Zr,S)	Zr(x=0,0625) S (y=0,0312)	3,09	2,60
			Zr(x=0,111) S (y=0,0312)	3,04	2,5

VIII. *Constante diélectrique*

La constante diélectrique (ou permittivité relative) est la permittivité d'un matériau exprimée comme un rapport avec la permittivité électrique du vide. Un diélectrique est un matériau isolant, et la constante diélectrique d'un isolant mesure la capacité de l'isolant à stocker l'énergie électrique dans un champ électrique.

Dans le tableau 12, nous avons une constante diélectrique élevée, ce qui signifie que le TiO_2 conserve ses propriétés diélectriques même lorsque nous le dopons avec des éléments différents, (Fig. 9).

Tableau 12 : Constante diélectrique du TiO_2 pur et du TiO_2 dopé

	TiO_2 pur	$\text{TiZr}_{6.25\%}\text{O}_2$	$\text{TiO}_2\text{S}_{3.12\%}$	$\text{TiSe}_{6.25\%}\text{O}_2$	$\text{TiZr}_{11.11\%}\text{OS}_{3.12\%}$
ϵ_{xx}	4.61	5.85	6.52	6.52	5.97
ϵ_{zz}	4.75	5.32	6.13	6.04	5.61

IX. *Diagramme des différentes structures pur et dopés du TiO_2*

L'ingénierie de la bande interdite pour une structure donnée, dopé ou co-dopé, permet de contrôler la bande interdite et l'absorption pour mieux l'appliquer en photocatalyse. Un bon contrôle du gap est déterminer la position énergétique, sur une échelle absolue, des bandes de valence et de conduction pour prédire à terme les potentialités d'un matériau en réactions d'oxydation et de réduction en se basant sur les deux critères principaux pour une application en photocatalyse est d'avoir une bonne stabilité de l'élément et un potentiel des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ qui doit être compris entre la bande de valence et la bande de conduction avec 1,23 eV

Les dopages réalisés sur le TiO_2 , soit avec des cations de métaux de transition remplaçant le Ti, soit avec des espèces anioniques remplaçant l'O, peut étendre son absorption de la lumière à la région de la lumière visible, nous avons pu répondre aux principaux critères de photocatalyse, notamment le dopage au Se sur l'oxygène et le dopage au Zr sur Ti et au S sur O, qui garantissent les deux critères. mais pour quelques éléments la photo- réponse est faible dans la zone du visible excepté le dopage avec le sélénium et le codopé au Zr et S.

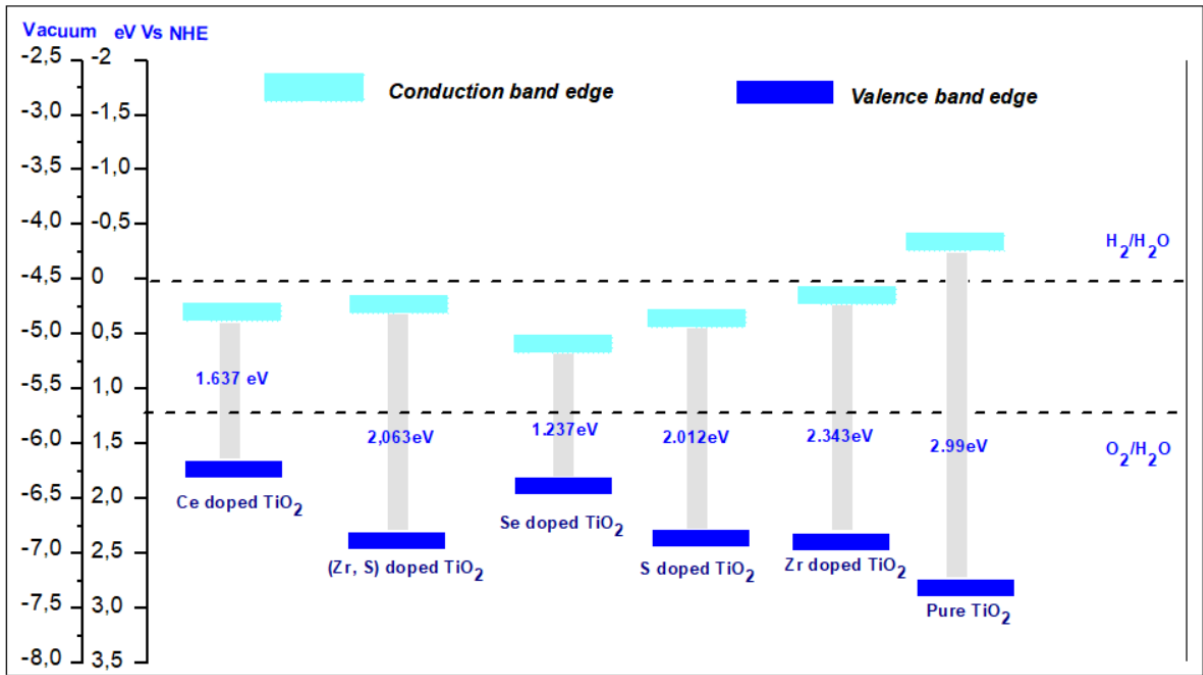


Figure 38 : Diagramme des différentes structures pur et dopés

Chapitre 5: **Propriétés photo-catalytiques des pérovskites** **- cas KTaO_3 -**

Partie III : Résultats

Chapitre 5: Propriétés photo-catalytiques des pérovskites- cas KTaO_3

I. Introduction

Le développement et la recherche dans le domaine de la photocatalyse, se concentrent principalement sur le choix de matériaux appropriés pour optimiser les processus de décomposition de l'eau et de production d'hydrogène. Le matériau classique et le plus prometteur dans ce domaine qui favorise des applications dans différents domaines est le TiO_2 mais d'autres catalyseurs émergent pour contribuer à ces activités, nous trouvons les matériaux pérovskites qui sont devenus compétitifs pour enrichir la famille des matériaux spécifiques à la photocatalyse et à ses applications.

Nous exploitons l'étude des dopants et leur impact sur les structures électroniques et les propriétés optiques des pérovskites cubiques et également leur effet sur l'efficacité quantique, en particulier, l'étude de l'activité photo-catalytique du KTaO_3 dopé et leur impact sur les positions de la bande de conduction et de la bande de valence avec la comparaison du pH et localiser les positions de bande appropriées pour l'exploitation du KTaO_3 dopé dans les applications photo-catalytiques sous la lumière visible.

II. Caractéristiques du pérovskite KTaO_3

Le KTaO_3 cristallise dans une structure cubique avec le groupe d'espace Pm-3m [183]. Nous utilisons les paramètres de réseau optimisés : $a=b=c= 4.16 \text{ \AA}$, dont les états de valence de Ta, K et O sont respectivement : $(6s^2 5d^3)$, $(3p^6 4s^1)$, $(2s^2 2p^4)$ et on va analyser le critère de sa stabilité à travers le facteur de Goldschmidt et la stabilité dynamique et élastique.

Le facteur de Goldschmidt détermine la stabilité et l'existence structurale des pérovskites et confirme dans notre cas la stabilité du pérovskite KTaO_3 : $0.88 < t(\text{KTaO}_3)=1.085 < 1.10$ avec les rayons atomiques de $1.6 \text{ \AA}$ et $0.68 \text{ \AA}$ pour le potassium et le tantale respectivement.

II.2 La stabilité dynamique et élastique.

Le critère de la stabilité est essentiel et nous devons le vérifier par calcul numérique à travers la stabilité dynamique et élastique du KTaO_3 .

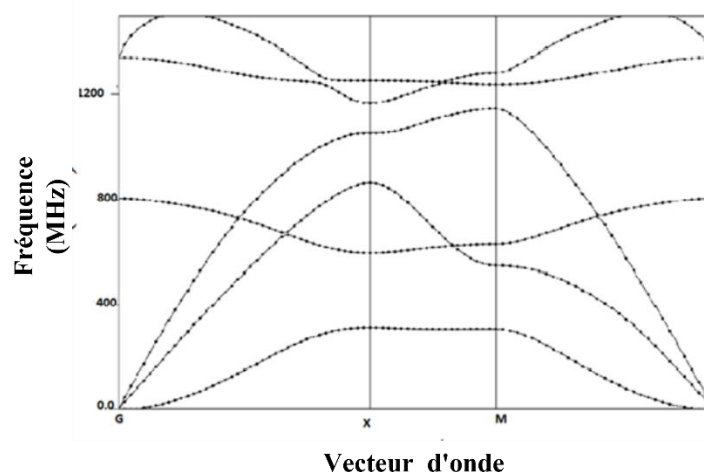


Figure 39: Courbe de dispersion du KTaO_3

La courbe de dispersion représente qu'il n'y a pas de fréquence négative ce qui signifie que le KTaO_3 est dynamiquement stable.

Les modes vibrationnels des atomes de Ta et K forment la zone acoustique (basse fréquence) et la vibration de l'oxygène forme la zone optique (haute fréquence). (Figure 40)

Dans les pérovskites cubiques, KTaO_3 , il existe trois modes de phonons actifs dans la représentation irréductible (IR) : Avec l'augmentation de la fréquence, les modes externes, de flexion et d'étirement apparaissent successivement dans les spectres. Elles sont attribuées à la vibration des octaèdres de TaO_6 contre les ions K, à la flexion de l'angle de la liaison K-O et à la variation de la longueur de la liaison Ta-O, respectivement.

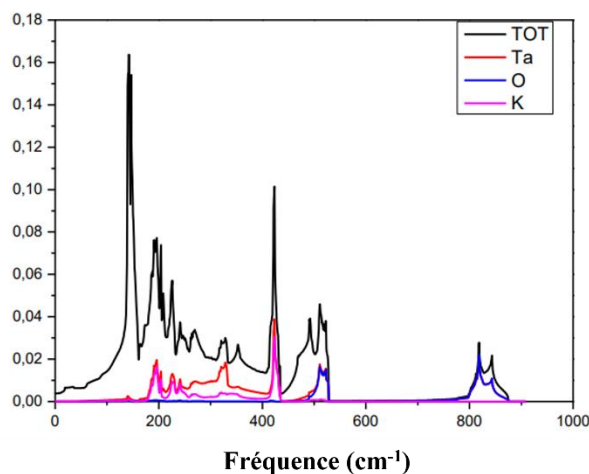


Figure 40: Spectres de densité de phonons

Les constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation PBEsol sont présentées dans le tableau 1. Les constantes élastiques indépendantes C_{ij} pour une structure cubique doivent remplir les critères de stabilité bien connus de Born [166].

- $C_1 - C_2 > 0$, $C_1 - C_2 = 4\,043.0295 \text{ kbar} > 0$
 - $C_1 + 2C_2 > 0$, $C_1 + 2C_2 = 3\,228.62 \text{ kbar} > 0$
 - $C_3 > 0$, $C_3 = 1009.37 \text{ kbar} > 0$
- (II.4)

Ces conditions sont vérifiées et le système est dynamiquement et mécaniquement stable.

Tableau 13: Les constantes élastiques et les constantes de conformité élastique calculées pour une structure cubique.

Les constantes élastiques C_{ij}	C1	C2	C3
Les constantes élastiques calculées (Kbar)	4875.43	823.40	1009.37

III. Propriétés électroniques et optiques

III.1. Propriétés électroniques de KTaO_3 pur

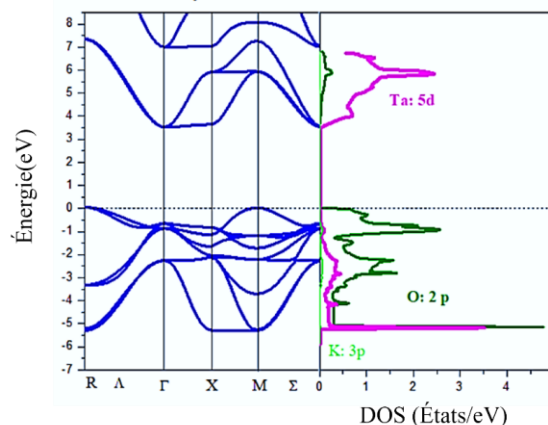


Figure 41: Structure de bande et densité d'états partiels calculées pour le KTaO_3 cubique à l'aide du potentiel TB-mBJ

Les structures de bande et la densité d'état partielle calculées pour KTaO_3 avec l'approximation TB-mBJ sont présentées dans la Figure 41. Le tantalate de potassium KTaO_3 a une bande interdite indirecte. La bande de valence est formée par les orbitales p et d des atomes de O et Ta, comme nous

l'avons mentionné précédemment Ta a 5+ donc les orbitales d et s sont vides, elles forment la bande de conduction, tandis que les états p de O sont localisés dans la bande de valence. Ces états p sont à l'origine des transitions optiques vers les états d du Ta.

III.2. Propriétés optiques de KTaO_3 pur

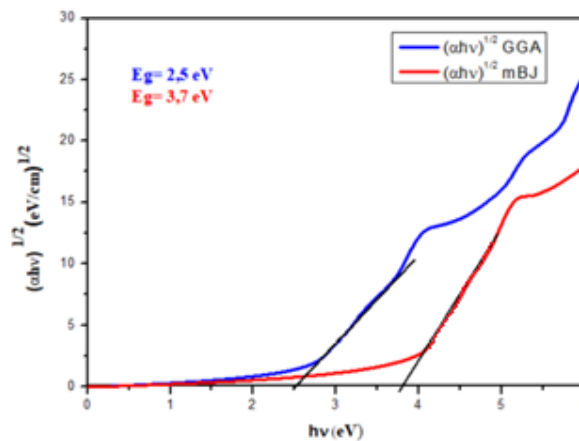


Figure 42: Gap optique du KTaO_3 pur

Le gap optique, nous permettent de calculer la bande interdite optique selon la relation [184-186] :

$$(\alpha h\nu)^n = K * (h\nu - E_g) \quad (\text{III.1})$$

Dans notre cas, $n=1/2$ et la bande interdite est estimée à 2,5 eV avec GGA et à 3,7 eV avec la correction mBJ.

IV. Dopage des pérovskites

Le dopage est une opération très délicate qui consiste à modifier les propriétés d'un semi-conducteur en ajoutant des impuretés en petites quantités au KTaO_3 pur. Cette modification affecte la quantité et la qualité des porteurs et des chargeurs contenus dans le semi-conducteur, en priori avec la réalisation d'une supercellule correspondante du matériau mais de taille différente, dans notre cas, une supercellule comprenant $2 * 2 * 2$ avec 40 atomes.

Pour le KTaO_3 , les atomes de tantale et d'oxygène sont remplacés par des dopants, pour ces raisons nous devons nous assurer de la stabilité du KTaO_3 dopé en calculant l'énergie de formation.

IV.1. L'énergie de formation du KtaO_3 dopé

Pour déterminer la structure la plus stable, l'énergie de formation a été calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$E_f = E_{doped} - \mu_x + E_0 - \mu_y \quad [187] \quad (\text{V.1})$$

Où E_{doped} dopé et E_0 non dopé sont les énergies totales de la supercellule respectivement, et μ_x , μ_y sont les potentiels chimiques de l'atome qui a été substitué et de l'impureté qui sont le sélénium et le vanadium.

Tableau14 : Énergie de formation pour KTaO_3 dopé avec le sélénium

KTa (O_{3-x}, Se_x)				
Substituants	x=0.0416	x=0.0833	x=0.125	x=0.166
E_f (eV/atom)	-18.32	-26.97	-35.61	-44.26

Tableau 15 : Énergie de formation pour KTaO_3 dopé avec le vanadium

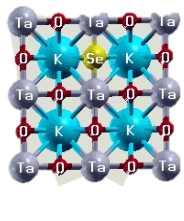
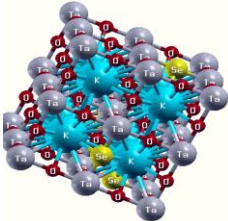
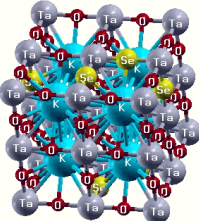
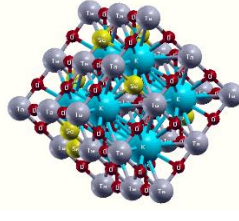
K(Ta_{1-y}, V_y)O_3		
Substituants	y=0.125	y=0.25
E_f (eV/atom)	-7.01	-8.20

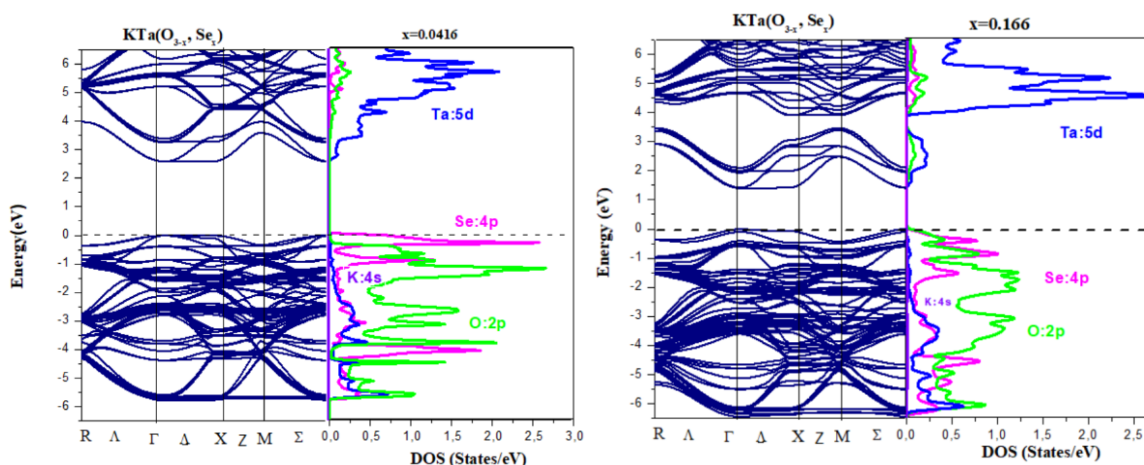
Table 16 : Énergie de formation pour KTaO_3 co-dopé avec le sélénium et le vanadium

K(Ta_{1-y}, V_y) (O_{3-x}, Se_x)		
Substituants	x=0.0416	y=0.125
E_f (eV/atom)	-15.63	

Selon les résultats des tableaux, la structure la plus stable est celle de KTaO_3 dopé avec le vanadium V et co-dopé avec le sélénium et le vanadium (Se, V).

IV.2. Dopage du KTaO_3 avec le sélénium :**Tableau 17 :** Valeur de l'énergie de gap de KTaO_3 dopé au Se

Crystal structure				
$\text{KTa}(\text{O}_{3-x}, \text{Se}_x)$	0.0416	0.083	0.125	0.166
Eg GGA (eV)	1.579	1.514	0.740	0.732
Eg mBJ (eV)	2.583 eV	2.511 eV	1.555 eV	1.403 eV
Fermi Level (eV)	6.5	6.8	7.6	7.8

**Figure 43 :** Structure de bande calculée et densité d'état partielle de KTaO_3 dopé au Se en utilisant le potentiel TB-mBJ.

La figure 43 présente la structure de bande et la densité d'états du KTaO_3 dopé au Sélénium. Lorsque le pourcentage augmente, les états 5d du Ta se rapprochent du niveau de Fermi, ce qui réduit l'énergie de gap et le gap devient direct dans la direction gamma.

Les valeurs de gap en fonction du pourcentage sont représentées dans le tableau 3 avec l'énergie de formation correspondante à chaque élément, ici encore on remarque que l'augmentation du pourcentage de dopants a permis la stabilité du système pour le sélénium.

Les résultats présentés dans le tableau 14, peuvent être interprétés à l'aide de la figure 43 : à partir de la densité d'état partielle et de la structure de bande, nous pouvons voir que les bandes p du Se sont situées au même niveau que l'orbitale p de l'oxygène, la valeur du niveau de fermi augmente avec le pourcentage de dopage du Se, la bande de valence est plus proche de la bande de conduction et le gap diminue.

Pour $x = 0.166$ on voit une partie de la bande 5d du Ta entre 1.5 et 3.5 eV, Théoriquement, on pense que le dopage agit sur la structure électronique du matériau en modifiant les bandes, en particulier une séparation entre les bandes peut avoir lieu pour modifier la valeur du gap.

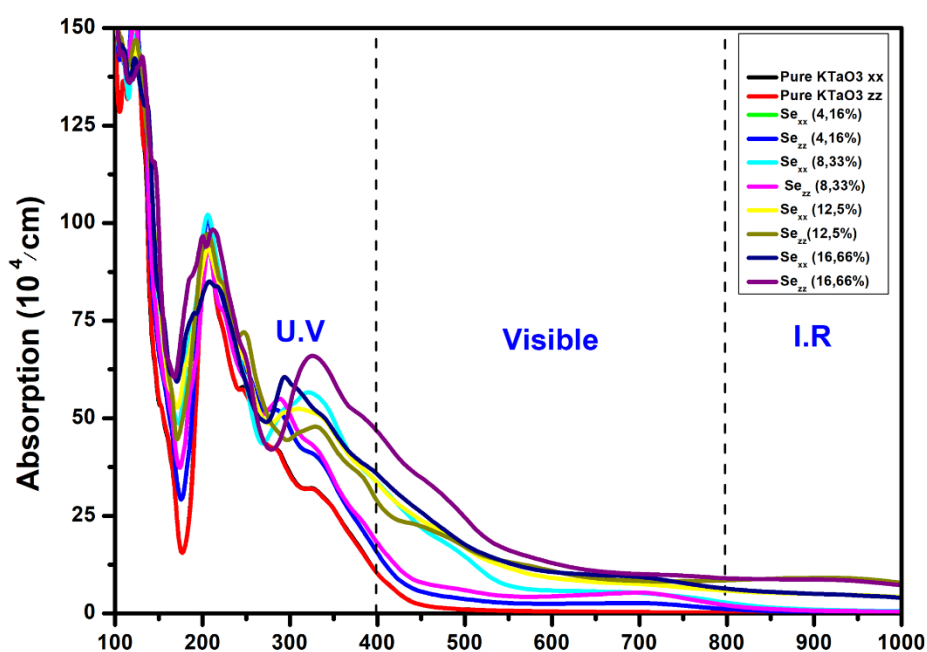


Figure 44 : Spectres d'absorption de différentes valeurs de KTaO_3 dopé au Se en fonction de la longueur d'onde.

Le KTaO_3 pur montre une forte absorption UV entre 100 et 280 nm, puis elle diminue progressivement entre 300 et 400 nm et disparaît dans les zones visibles et IR. Le KTaO_3 dopé au sélénium avec les variantes ($x=0.0416$; $x=0.0833$; $x=0.125$; $x=0.166$) montre une absorption dans la région visible qui varie entre 49.10^4 cm^{-1} , $37.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $31.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $20. \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à la longueur d'onde 400 nm et qui diminue progressivement entre 420 nm et 520 vers 21.10^4 cm^{-1} puis se stabilise à 18.10^4 cm^{-1} pour le KTaO_3 dopé au Se avec ($x=0.166$) dans la région visible entre les longueurs d'onde de 550 et 800 nm.

IV.3. Dopage du KTaO_3 avec le vanadium

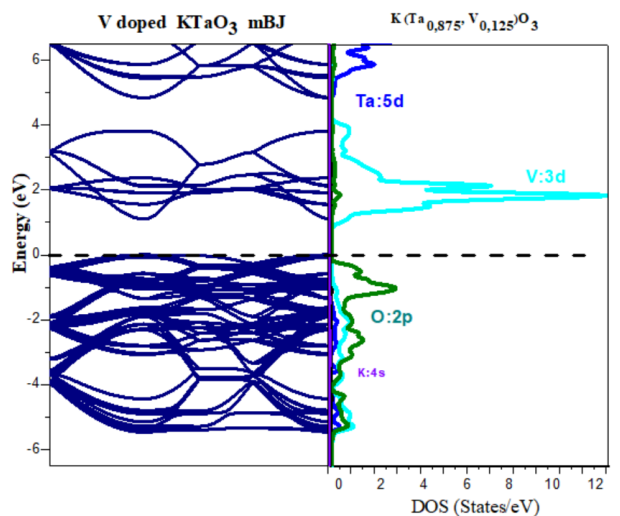


Figure 45 : Structure de bande et densité d'état partielle calculées pour le KTaO_3 dopé V en utilisant le potentiel d'approximation TB-mBJ.

Les états 3d du vanadium sont vides et localisés sur la bande de conduction proche de zéro, le gap est réduit à 1,10 eV, (figure 45) et nous avons beaucoup plus de transitions p-d dans le spectre visible (figure 46).

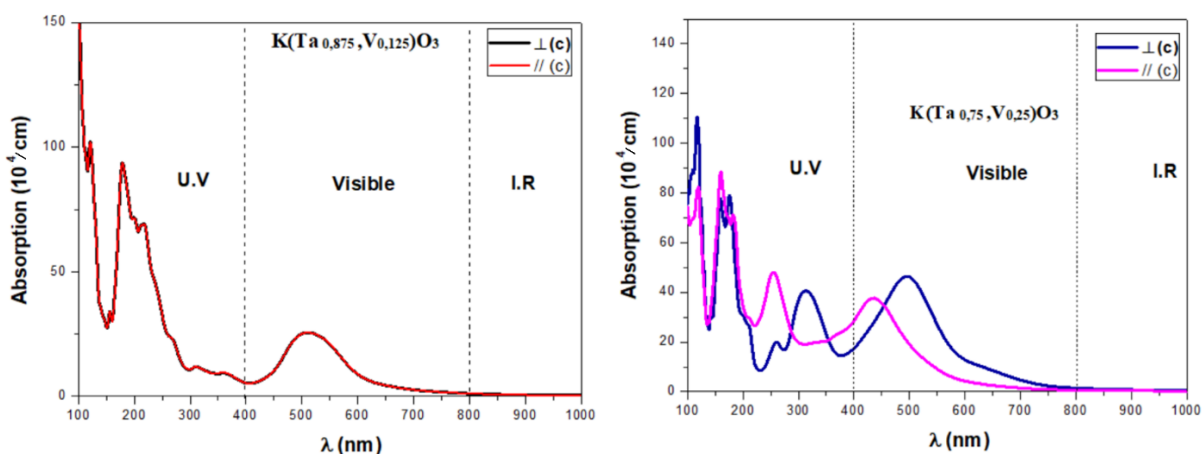


Figure 46 : Spectres d'absorption de différentes valeurs de KTaO_3 dopé V en fonction de la longueur d'onde.

IV.4. Le codopage du KTaO_3 avec (Se,V)

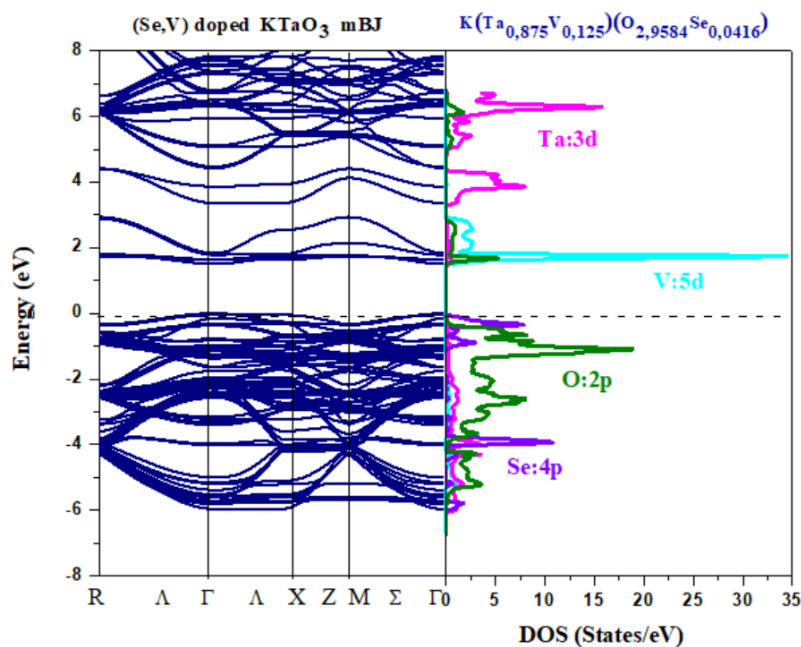


Figure 47 : Structure de bande calculée et densité d'états partiels de KTaO_3 dopé au (Se,V) dopé KTaO_3 en utilisant l'approximation GGA et le potentiel TB-mBJ

Le codopage par le Se et V permet de réduire le gap à 0,7 eV et nous avons un gap direct, les états p de Se et O sont situés sur la bande de valence ce qui nous permet de définir des p-d (3d du Vanadium et Ta) (Figure 47). Nous constatons également que les transitions sont directes sur la direction Γ et indirectes sur la direction M, ce qui donne un pic maximal à 550nm pour l'absorption dans le visible et un autre minimal (transition indirecte accompagnée d'une perte d'énergie à 450nm. (Figure 48)

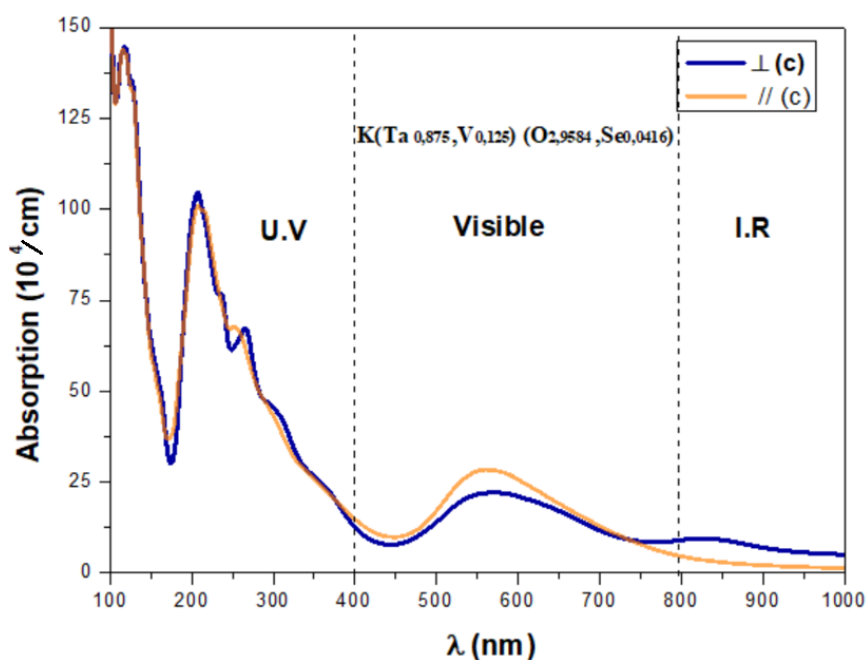


Figure 48 : Spectres d'absorption de différentes valeurs de KTaO_3 (Se,V) co-dopé en fonction de la longueur d'onde

V. Rendement quantique

Nous avons calculé les propriétés optiques du KTaO_3 pur et spécifiquement dopé en ce qui concerne le coefficient d'absorption et l'efficacité quantique. Pour obtenir une application photocatalytique efficace, une absorption effective dans le spectre visible et une bonne performance optique sont nécessaires.

Le rendement quantique (QE) est un paramètre important pour sa proportionnalité au nombre d'électrons et de trous générés par les semi-conducteurs. Il représente le rapport entre le nombre de charges électroniques collectées et le nombre de photons incidents sur une surface photo-réactive.

Le rendement quantique est considéré comme un indicateur de performance du matériau photocatalytique.

Il est calculé à l'aide de la relation suivante [188] :

$$\text{QE} = (1-R) * (1-e^{-\alpha l}) \quad (\text{V.2})$$

α est le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ et R est la réflectivité $R(E)$.

Le paramètre t est l'épaisseur de l'échantillon et ici nous utilisons le paramètre $a=4.16 \text{ \AA}$ de la structure cubique du pérovskite KTaO_3 .

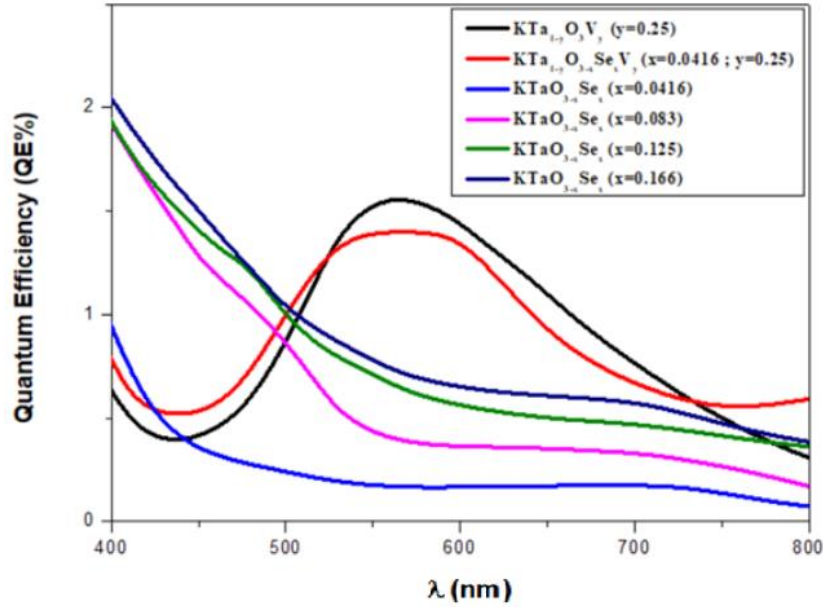


Figure 49 : Efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde

Les réponses effectives de KTaO_3 en QE, dans la région visible, sont représentées par KTaO_3 dopé au vanadium est de l'ordre de 1,6%, de 525nm à 600nm et pour co-dopé au vanadium et au sélénium est de l'ordre de 1,45%, de 525nm à 612,5nm. Alors que les composés KTaO_3 de 425nm à 475 sont réduits.

Le dopage ou le codopage permet d'obtenir beaucoup plus de transitions ce qui augmente l'absorption et l'efficacité quantique.

VI. Bords des bandes d'énergie

Pour le calcul des positions des bords des bandes de valence et de conduction, on utilise le concept de l'électronégativité des semi-conducteurs et l'équation de Nernst.

$$E_{CB}^0 = X(S) - E^0 - \frac{1}{2}E_g \quad \text{and} \quad E_{VB}^0 = E_{CB} + E_g \quad (\text{VI.1})$$

$$E_0 = 4.5 \text{ eV}$$

Où E_g est la bande interdite et E_0 est le facteur d'échelle reliant le niveau de redox de l'électrode de référence à la l'échelle du vide absolu (AVS) ($E_0 \sim 4,5$ eV pour une électrode à hydrogène normale (NHE)).

Tableau 18 : Electronégativité (X), et bande interdite (E_g) Niveaux d'énergie du bord de la bande de conduction calculée (E_{CB}) et position énergétique relative du bord de la bande de valence (E_{VB}).

	X (eV)	E_g (eV)	E_{CB} (eV)	E_{VB} (eV)
Pure KTaO_3	5.27	3.67	-1.06	2.61
$\text{KTa}(\text{O}_{3-x}, \text{Se}_x)$ $x=0.0416$	5.30	2.58	-0.49	2.09
$\text{KTa}(\text{O}_{3-x}, \text{Se}_x)$ $x=0.083$	5.244	2.51	-0.51	2
$\text{KTa}(\text{O}_{3-x}, \text{Se}_x)$ $x=0.125$	5.254	1.55	-0.02	1.53
$\text{KTa}(\text{O}_{3-x}, \text{Se}_x)$ $x=0.166$	5.265	1.40	0.06	1.46
$\text{K}(\text{Ta}_{0.875}, \text{V}_{0.125})\text{O}_3$	5.265	1.35	0.08	1.43
$\text{K}(\text{Ta}_{0.75}, \text{V}_{0.25})\text{O}_3$	5.254	1.10	0.20	1.30
$\text{K}(\text{Ta}_{0.875}, \text{V}_{0.125})(\text{O}_{2.9584}, \text{Se}_{0.0416})$	5.254	1.49	0	1.49

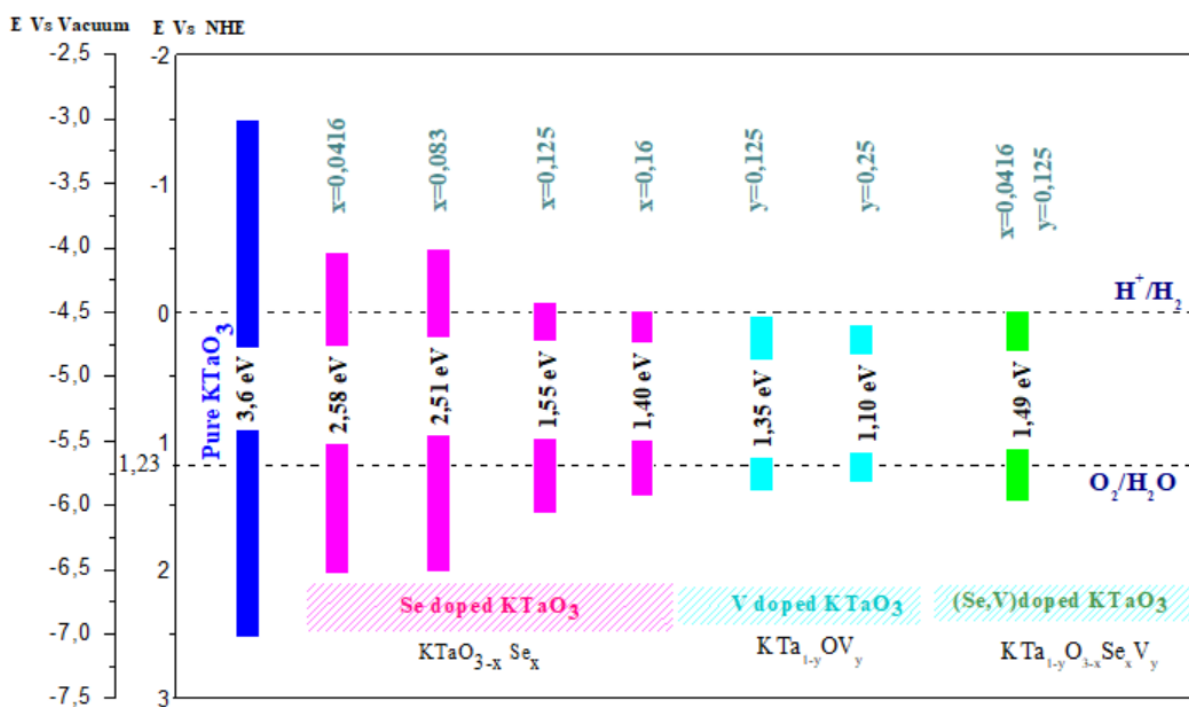


Figure 50 : Diagramme sur l'échelle des différentes structures

D'après la Figure 50, les structures qui peuvent avoir une activité photo-catalytique sont :

- KTaO₃ dopé au Se avec (x=0,0416) et (x=0,083) et (x=0,125) respectivement.
- KTaO₃ dopé au Se (x=0,125) et KTaO₃ dopé au (Se,V) (x=0,0416 - y= 0,125).
- Les autres structures KTaO₃ pur, KTaO₃ dopé au Se (x=0,166), KTaO₃ dopé au V (y=0,25) sont en dehors de la zone active de la photocatalyse.

VII. Effet du pH sur l'activité photocatalytique

Le pH est un paramètre d'une grande importance car il change la chimie de surface des molécules ce qui oriente, déclenche ou inhibe certaines réactions chimiques. La concentration d'oxydant ou de catalyseur ; la densité du flux de photons, et la composition du milieu qui peut inhiber ou améliorer les réactions mises en jeu, sont également des grandeurs qui influencent les performances des procédés d'oxydation avancées [Oturan and Aaron, 2014]

Dans une application photo-catalytique basée sur la décomposition de l'eau, le pH des solutions a un fort impact sur le potentiel redox, qui agit sur les bords des bandes de conduction et de valence, exprimé ci-dessous en fonction du pH par :

$$E_{CB}^{pH} = E_{CB}^0 - 0.05911 \times (pH - pH_{pzc})$$

$$E_{VB}^{pH} = E_{CB}^{pH} + E_g \quad (VII.2)$$

pH_{pzc} est la valeur du pH au point de charge nulle ($pH_{pzc} = 0$)

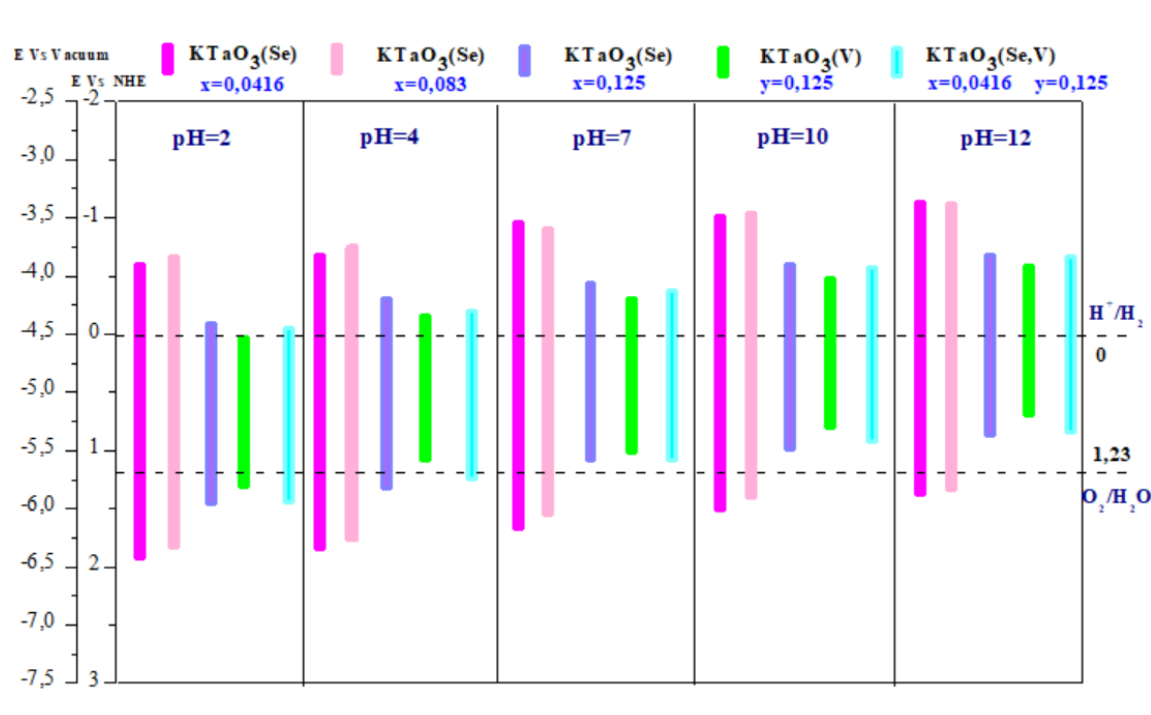


Figure 51 : Diagramme des différentes structures selon le PH

Pour pH=2, les matériaux KTaO_3 dopés Se avec les variantes de pourcentage $x=0,0416$ et $x=0,083$ et $x=0,125$ et KTaO_3 dopé V avec $y=0,125$ et KTaO_3 co-dopé (Se,V) ($x=0,0416 - y=0,125$) sont parfaitement situés dans la zone du Redox (H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) avec une variation de l'intensité du couple Redox.

- Pour pH=4, les matériaux qui peuvent s'inscrire dans la gamme des matériaux actifs en photocatalyse sont le KTaO_3 dopé au Se avec $x=0,0416$ et $x=0,125$ et le KTaO_3 co-dopé (Se,V) avec ($x=0,0416 - y=0,125$) alors que le matériau KTaO_3 dopé au V avec $y=0,125$ se déplace sous l'effet du pH et se situe en dehors de la zone d'activité photocatalytique.

- Pour pH=7, les matériaux les plus prometteurs en photocatalyse sont les KTaO_3 dopés au sélénium et dont les variantes sont les KTaO_3 dopés au Se avec $x=0,0416$ et $x=0,083$, alors que dans la zone "hors redox", on trouve les KTaO_3 dopés au Se avec $x=0,125$ et les KTaO_3 dopés au V avec $y=0,125$ et les KTaO_3 co-dopés (Se,v) avec $x=0,0416 - y=0,125$.

- Pour pH=10 et pH=12, nous trouvons que le KTaO_3 dopé au Se avec $x=0,0416$ et $x=0,083$ est plus actif dans la zone redox H^+/H_2 alors que le KTaO_3 dopé au Se avec $x=0,125$ et le KTaO_3 co-dopé (Se,V) avec ($x=0,0416 - y=0,125$) sont en dehors de la zone redox.

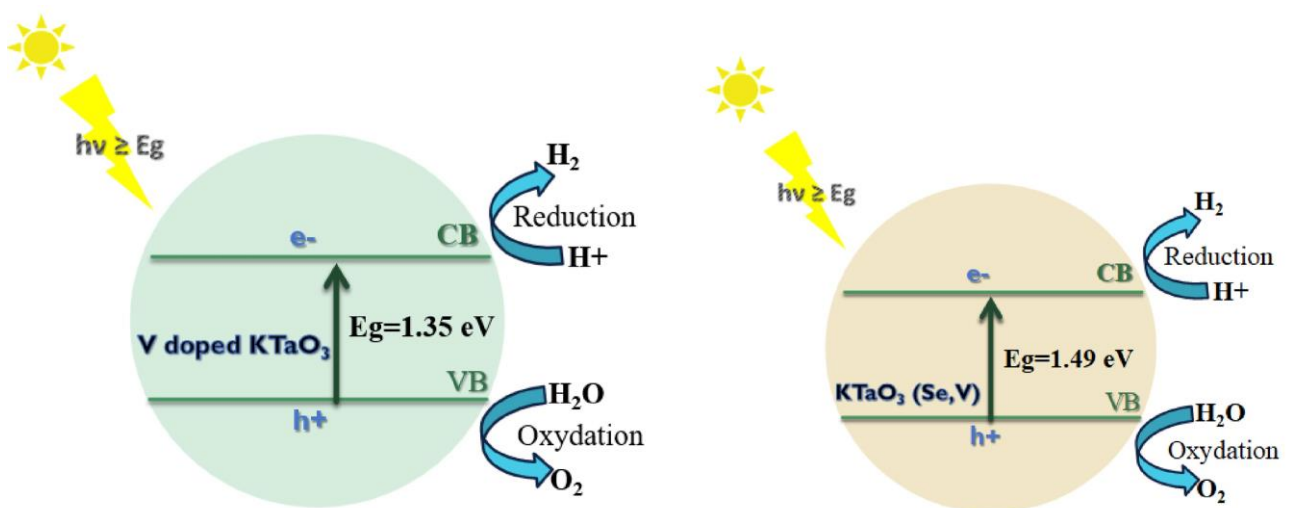


Figure 52: Mécanisme possible du processus photocatalytique du KTaO_3 dopé au V et du KTaO_3 codopé au (Se,V).

Conclusion du chapitre 4 et 5

L'étude de oxydes semi-conducteurs via le TiO_2 et le pérovskite KTaO_3 de type n, nous a amenés à définir les propriétés physiques de leurs structures cristallines pur et nous avons étudié aussi leurs propriétés optiques et leur activité photocatalytique en étant dopés avec des éléments métalliques et non métalliques.

L'ingénierie de la bande interdite pour une structure donnée, dopé ou co-dopé, permet de contrôler la bande interdite et l'absorption pour mieux l'appliquer en photocatalyse ce qui nous a permis de constater que la bande interdite s'est réduite par le dopage basé sur la substitution du titanium Ti, le tantale Ta et l'oxygène O à travers des éléments du groupe IV, V et les chalcogènes : (Zr et Ce) ; V et (S et Se) respectivement pour confirmer leur efficacité et améliorant leurs propriétés optiques et photo-catalytiques.

Tableau 19 : Tableau comparatif des dopants et leurs pourcentages de substitution en TiO_2 et KTaO_3

Les éléments		Substitués	% de substitution
Les dopants	Zr	Ti	0.06
	Ce	Ti	0.06
	V	Ta	0.125 ; 0.25
	S	O	0.03
	Se	O	0.04 ; 0.08 ; 0.125 ; 0.16
Les co-dopants	Zr, S	Ti, O	0.11 ; 0.03
	V, Se	Ta, O	0.04 ; 0.125

Le choix adéquat d'un dopant permet au spectre d'absorption de se déplacer vers le domaine de la lumière visible ainsi que les niveaux des bandes de valence et de conduction. En comparant les résultats des deux matériaux (TiO_2 et KTaO_3), nous avons constaté que le dopage avec le sélénium donne un bon contrôle du gap et une absorption optimale pour les différents pourcentages de substitution ainsi que l'action du codopage.

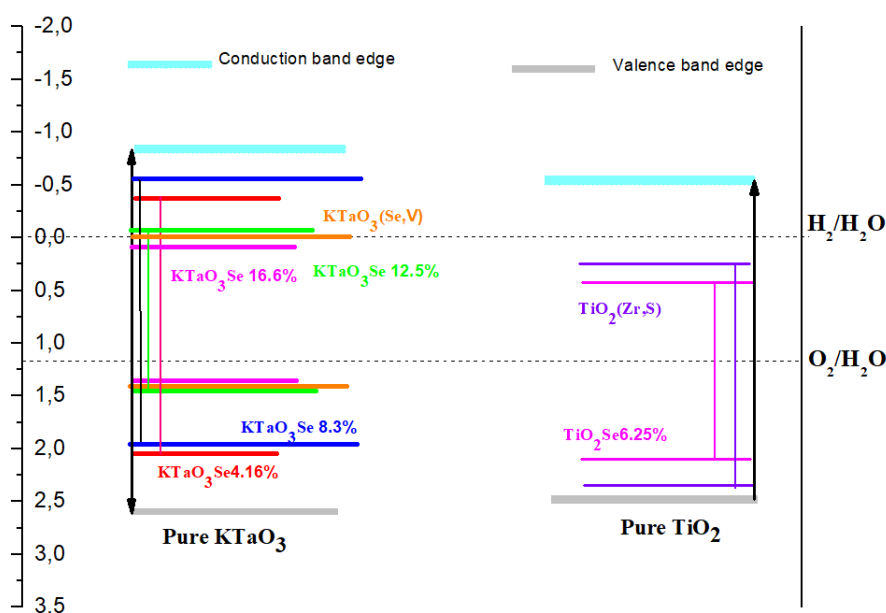


Figure 53 : Comparaison des bandes interdite du TiO₂ et KTaO₃ dopés et co-dopés par le sélénium

Dans ces deux travaux, nous avons approfondi notre étude par les propriétés optiques en termes d'indice de réfraction et de la constante diélectrique optique pour le TiO₂ alors que pour le KTaO₃ nous avons étudié le rendement quantique et l'effet du PH des solutions pour qualifier les matériaux les plus prometteurs pour les activités photocatalytique et nous avons adopté le développement d'une approche permettant de déterminer la position énergétique, sur une échelle absolue, des bandes de valence et de conduction pour prédire à terme les potentialités d'un matériau en réactions d'oxydation et de réduction en se basant sur les deux critères principaux pour une application en photocatalyse est d'avoir une bonne stabilité de l'élément et un potentiel des couples O₂/H₂O et H₂/H₂O qui doit être compris entre la bande de valence et la bande de conduction avec 1,23 eV permettant l'oxydo-réduction pour les applications de production d'hydrogène

Conclusion générale & perspectives

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude théorique computationnelle des propriétés structurales, électroniques, optiques des semi-conducteurs qui ont fait l'objet de nombreuses études en science des matériaux, et se présentent comme des candidats prometteurs pour l'application photocatalytique.

Cette étude entre dans la catégorie des recherches qui vise à accompagner le développement durable écologique et la transition énergétique du pays par des nouvelles technologies potentielles à base de la photocatalyse directe accentuées sur les ressources renouvelables afin de remplacer les sources fossiles, présentés brièvement dans les chapitres 1 et 2.

L'étude théorique réalisée dans le cadre de cette thèse vise en premier lieu à étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux oxydes, TiO_2 et KTaO_3 , purs et dopés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), qui est l'une des méthodes les plus précises de calculs de structures électroniques, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approche corrective Becke-Johnson modifiée Tran-Blaha pour le potentiel de corrélation et d'échange, qui apporte une amélioration pour la correction des calculs de la bande d'énergie interdite que nous avons discutés dans le chapitre 3.

Nous nous sommes intéressées dans cette étude théorique à la prédisposition des matériaux oxydes aux applications photocatalytiques essentiellement la décomposition de l'eau (water splitting) et la production d'hydrogène par la modification de ces matériaux par le dopage afin de réduire la bande interdite d'énergie et localiser leur spectre d'absorption dans la zone de la lumière visible tout en présentant et exploitant leurs activités photocatalytiques présentés dans les chapitres 4 et 5.

Nous avons partagé les résultats de la thèse en deux parties comme suit :

La première partie s'est focalisé sur la modification du TiO_2 anatase d'un matériau absorbant les rayons UV à un matériau photo-catalytique absorbant la lumière visible et exploitant le déplacement des niveaux des bandes de valence et de conduction et les propriétés optiques en termes d'indice de réfraction et de constante diélectrique optique à travers l'ingénierie de la bande interdite pour une structure donnée, dopée ou codopée, pour contrôler la bande interdite et l'absorption pour mieux l'appliquer à la photocatalyse.

Dans la deuxième partie, nous avons pu exploiter la modification des pérovskites par dopage pour explorer les activités photocatalytiques à travers les caractéristiques de l'absorption de la lumière visible, l'efficacité quantique et nous avons accentués aussi le rôle de pH des solutions aqueuses dans l'activation de l'oxydation et de la réduction des semiconducteurs sous un rayonnement solaire.

La recherche présentée dans cette thèse a ouvert d'autres voies de réflexion et de traitement qui sont en cours d'exploitation et d'autres qui devraient être explorées dans le futur qui se décryptent dans de l'élaboration des couches minces semi-conductrices à base (TiO_2 , pérovskites et d'autres matériaux...etc), l'étude de l'effet de l'épaisseur des films minces sur l'activité photocatalytique et la mise en œuvre des hétérostructures pour une exploitation maximale du spectre solaire dans le visible.

Nous travaillerons sur d'autres propriétés physiques des matériaux en bulk et en dimensions (2D) dopés et non dopés pour exploiter des applications photocatalytiques.

Enfin, pour explorer les résultats théoriques nous explorerons les techniques expérimentales pour la mise au point d'un prototype pour la décomposition de l'eau et la production d'hydrogène

Références:

- [1] Rapport: BP Statistical Review of World Energy, 70th edition, Juin 2021
- [2] Rapport BP Statistical Review of World Energy « Les chiffres clés de l'énergie dans le monde », Disponible sur : <https://www.connaissancedesenergies.org/bp-statistical-review-world-energy-2021-les-chiffres-cles-de-lenergie-dans-le-monde-210712> (visité 16/01/2022)
- [3] Bourgeois, G., Mathy, S. & Menanteau, P. (2017). L'effet des politiques climatiques sur les énergies renouvelables : une revue des études économétriques. *Innovations*, 54, 15-39. <https://doi.org/10.3917/inno.054.0015>
- [4] Menanteau et al., 2003 ; Söderholm, Klaassen, 2007
- [5] Germán Bersalli et Jean-Christophe Simon, « Vers une transition énergétique des pays émergents : quelles politiques d'incitation aux énergies renouvelables dans le secteur électrique en Argentine et au Brésil ? », *Développement durable et territoires* [En ligne], Vol. 8, n°2 | Juillet 2017, (consulté le 03/02/2022). Disponible sur : <http://journals.openedition.org/developpementdurable/11726>
- [6] CHÂTEAU Bertrand, Les politiques d'efficacité énergétique : problématiques, moyens et outils d'évaluation (2016). Disponible sur : <https://www.encyclopedie-energie.org/les-politiques-defficacite-energetique-problematiques-moyens-et-outils-devaluation/>
- [7] Renewables Global Status Report 2021, Disponible sur: <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/> (consulté 09/03/2022)
- [8] Textes authentiques de l'Accord de Paris, Disponible sur : <https://unfccc.int/fr/process-and-meetings/l-accord-de-paris/qu-est-ce-que-l-accord-de-paris> (consulté 09/03/2022)
- [9] Communiqué de presse, Syndicat des énergies renouvelables (SER) : Rapport sur la situation mondiale des énergies renouvelables 2021 : l'urgence de politiques structurelles et de réglementations solides pour sortir d'un monde encore fossile à 80%, Paris, le 16 juin 2021, Disponible sur : <https://www.syndicat-energies-renouvelables.fr/wp-content/uploads/presse/cp-rapport-ren-21-vf.pdf> (consulté 09/03/2022)
- [10] Rapport Brundtland : 'Notre avenir à tous (Our Common Future)' ; Commission mondiale sur l'environnement et le développement de l'Organisation des Nations unies, présidée par Gro Harlem Brundtland, 1987
- [11] Marion Amalric, « Catherine Aubertin et Franck-Dominique Vivien (dir.), 2006, Le développement durable. Enjeux politiques, économiques et sociaux, Etudes de la documentation française, La documentation française, IRD éditions, 143 p. », *Développement durable et territoires*

[En ligne], Lectures (2002-2010), Publications de 2006, mis en ligne le 24 mai 2007, consulté le 10 mars 2022. URL : <http://journals.openedition.org/developpementdurable/3551>

[12] Réseau Action Climat, Vers un accord ambitieux et équitable sur les changements climatiques à Copenhague, 2009

[13] "L'HISTORIQUE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE", https://www.seine-et-marne.gouv.fr/content/download/4979/35469/file/FIC_20120800_Histo_DD.pdf (Août 2012), consulté le 10 mars 2022

[14] Résumé "Financer la transition énergétique dans les pays émergents et en développement " - Rapport spécial sur les investissements mondiaux dans l'énergie en collaboration avec la Banque mondiale et le Forum économique mondial - International Energy Agency (IEA 2021), French translation of Financing Clean Energy Transitions in Emerging and Developing Economies (Executive Summary)

[15] Mission IEA, disponible sur : <https://www.iea.org/about/mission> (consulté 09/03/2022)

[16] Perspectives énergétiques mondiales, disponible sur : <https://www.iea.org/topics/world-energy-outlook> (consulté 09/03/2022)

[17] Indicateurs réglementaires pour l'énergie durable, disponible : <https://rise.esmap.org/> (consulté 09/03/2022)

[18] Indicateurs, disponible sur : <https://rise.esmap.org/indicators> (consulté 09/03/2022)

[19] Les rapports RISE, disponible sur : <https://rise.esmap.org/reports>

[20] « Politique de la réglementation : Vers un nouvel Agenda Chemins vers l'avenir », Conférence de l'OCDE sur la politique de la réglementation, Paris, 28-29 octobre 2010, 44 pages.

[21] Programme d'assistance à la gestion du secteur de l'énergie : <https://www.esmap.org/node/70853> (06/01/2022)

[22] « L'accès universel à l'énergie durable restera hors de portée tant que les inégalités n'auront pas été aplanies », indique le rapport Tracking SDG7

[23] Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition, International Renewable Energy Agency, IRENA (2018), Abu Dhabi.

[24] Based on FCH JU (2015), Study on Hydrogen from Renewable Resources in the EU.

[25] U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Hydrogen Production Pathways(public domain) [en ligne]

Disponible sur : <https://www.eia.gov/energyexplained/hydrogen/production-of-hydrogen.php>

[26] <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/photocatalysts-market.asp>

[27] Report: Photocatalysts: Technologies and Global Markets, BCC Publishing (2021)

[28] <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/photocatalysts-market.asp>

-
- [29] Rapport « UN APERÇU DE LA SITUATION DE L'EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE DES MÉNAGES AU MAROC » élaboré par Pr.Ing Touria Barradi Mai 2019 éditeur Heinrich-Böll-Stiftung RABAT - Maroc
- [30] MOULINE, Mohammed, Directeur Général de l'AMEE une interview sur le 71ème numéro de la Revue de la Gendarmerie Royale Agence Marocaine pour l'Efficacité Énergétique (AMEE) Disponible sur : <https://www.amee.ma/sites/default/files/inline-files/GrandeInterview.pdf>
- [31] International aspects of a power-to-x roadmap 2018, World Energy Council/ Frontier Economics
- [32] Opportunities of power-to-x in Morocco 2019 IRSEN / GIZ/ Fraunhofer ISI
- [33] PTX ROADMAP for Morocco 2020/ Energy Handle/ Frontier Economics/ GIZ/ IRSEN/ MASEN/ OCP/ ONEE/ ONHYM
- [34] Communiqué presse : Afreximbank signe un accord de prêt de 250 millions d'euros avec KfW, agissant pour le compte du Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement (BMZ), publié : 17/02/2022 www.afreximbank.com.
- [35] Analyse et potentiel de marché : « Le marché des énergies renouvelables et de l'efficacité énergétique au Maroc », Chambre Française de Commerce et d'Industrie du Maroc, 2015
- [36] Perspectives du marché Marocain, solaire expo Maroc 2021
- [37] Aperçu 'Renforcer l'intégrité dans les secteurs de l'énergie, de la santé et des transports', Relations mondiales Moyen Orient et Afrique du Nord, OCDE 2018
- [38] Missions de l'agence Marocaine pour l'Efficacité Énergétique, URL : <https://www.amee.ma/> consulté (06/01/2022)
- [39] Rubriques : Institutions clés [en ligne][consulté le 20.02.2022]. Disponible sur : <https://energiewende-maroc.org/decouvrir-le-secteur-de-l-energie-au-maroc/le-paysage-institutionnel>
- [40] Efficacité énergétique, URL : <https://energiewende-maroc.org/decouvrir-le-secteur-de-l-energie-au-maroc/le-paysage-institutionnel>
- [41] Production et transport d'électricité durable, URL : <https://energiewende-maroc.org/decouvrir-le-secteur-de-l-energie-au-maroc/projets>
- [42] Masen prépare un méga projet dans l'hydrogène vert, une 1ère en Afrique, URL : <https://www.infomediaire.net/masen-prepare-un-mega-projet-dans-lhydrogene-vert-une-1ere-en-afrique/>
- [43] Feuille de route, Hydrogène vert, vecteur de transition énergétique et de croissance durable : Janvier 2021
- [44] Énergies renouvelables: Green Hydrogen Initiative in the context of the European Green Deal <https://www.mem.gov.ma/Pages/secteur.aspx?e=2&prj=7>

-
- [45] A. Albini, M. Fagnoni, "1908: Giacomo Ciamician and the concept of green chemistry." *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* 1.1-2 (2008): 63-66.
- [46] L. Bruner, J. Kozak, "Information on the photocatalysis in the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures", *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 17 (1911) 354-360.
- [47] E. Baur, A. Perret, "The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide", *Helv. Chem. Acta*, 7 (1924) 910-915.
- [48] Gerischer, H.; Tributsch, H. *Berich. Bunsen. Gesell.* 1968, 72, 437-445.
- [49] Tributsch, H.; Gerischer, H. *Berich. Bunsen. Gesell.* 1969, 73, 251-260.
- [50] C. Renz, *Helv. Chim. Acta* 1932, 15, 1077
- [51] C. Doodeve, J. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.* 1938, 34, 902
- [52] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972 Jul 7;238(5358):37-8. doi: 10.1038/238037a0
- [53] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* 1979, 277, 637
- [54] G. Blondeel, A. Harriman, D. Williams, *Sol. Energy Mater.* 1983, 9, 217;
- [55] M. Halmann, M. Ulman, B. A. Blajeni, *Sol. Energy* 1983, 31, 429
- [56] M. Halmann, V. Katzir, E. Borgarello, J. Kiwi, *Sol. Energy Mater.* 1984, 10, 85.
- [57] Zhu, S., Wang, D.; Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700841 <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
- [58] Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G., & Ren, Z. . Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. *Journal of Hazardous Materials*, (2020) 122599. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122
- [59] A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Catal.* 1989, 120, 337.
- [60] Wang, B., Liu, J., Yao, S., Liu, F., Li, Y., He, J., Wang, M. (2021). Vacancy engineering in nanostructured semiconductors for enhancing photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(32), 17143–17172. doi:10.1039/d1ta03895h
- [61] Rakshit Ameta Suresh C. Ameta ; PHOTOCATALYSIS Principles and Applications Chapitre 1 – page [1-8] (A reecrir cette reference)
- [62]Shasha Zhu, Dunwei Wang ; Review Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities ; <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
- [63] A. Melis, Photosynthesis-to-fuels: from sunlight to hydrogen, isoprene, and botryococcene production ; *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5531.

-
- [64] R. Radakovits, R. E. Jinkerson, A. Darzins, M. C. Posewitz, Genetic Engineering of Algae for Enhanced Biofuel Production; *Eukaryot. Cell* 2010, 9, 486.
- [65] D. A. Walker, *J. Appl. Phycol.* 2009, 21, 509;
- [66] R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber, G. W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M. Gunner, W. Junge, D. M. Kramer, A. Melis, *Science* 2011, 332, 805;
- [67] C. Liu, B. C. Colón, M. Ziesack, P. A. Silver, D. G. Nocera, *Science* 2016, 352, 1210
- [68] Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, 29(34), 342001. doi:10.1088/1361-6528/aac6ea.
- [69] Swagata Banerjee, Dionysios D. Dionysiou, Suresh C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B, Environmental*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>.
- [70] Jang, J. S., Kim, H. G., & Lee, J. S. (2012). Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis Today*, 185(1), 270–277. doi:10.1016/j.cattod.2011.07.008
- [71] Xiaobo Chen, Shaohua Shen, Liejin Guo and Samuel S. Mao: Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation ; *Chem. Rev.* 2010, 110, 6503–657
- [72] Rajeshwar, K.; McConnell, R.; Licht, S. *Solar Hydrogen Generation*; Springer: New York, 2008.
- [73] Guo, L. J.; Zhao, L.; Jing, D. W.; Lu, Y. J.; Yang, H. H.; Bai, B. F.; Zhang, X. M.; Ma, L. J.; Wu, X. M. *Energy* 2009, 34, 1073.
- [74] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 1972, 238, 37.
- [75] Mao, S. S.; Chen, X. *Int. J. Energy Res.* 2007, 31, 619.
- [76] Al-Rasheed, R.A. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis: An Review. In *Proceedings of the 4th SWCC Acquired Experience Symposium*, Jeddah, Saudi Arabia, 7 May 2005.
- [77] Review Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications Alex Omo Ibadon and Paul Fitzpatrick, *Catalysts* 2013, 3, 189-218; doi:10.3390/catal3010189
- [78] Thèse Mehdi Ismail : Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL; Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (Tunisie), 2011.
- [79] Alex Omo Ibadon and Paul Fitzpatrick : Review Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications - *Catalysts* 2013, 3, 189-218; doi:10.3390/catal3010189
- [80] An overview of semiconductor photocatalysis : Andrew Mills , Stephen Le Hunte; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1-35

-
- [81] M.T. Uddin, Metal Oxide Heterostructures for Efficient Photocatalysts (Ph.D. thesis), Universte Science et Technologies-Bordeaux I, Darmstadt, 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00879226/>.
- [82] W.D. Callister Jr., Materials Science and Engineering: An Introduction, fifth ed., John Wiley & Sons, New York, 2011.
- [83] W.D. Callister Jr., Materials Science and Engineering: An Introduction, fifth ed., John Wiley & Sons, New York, 2011.
- [84] E. Thimsen, Metal Oxide Semiconductors for Solar Energy Harvesting (All These and Dissertations (ETD)), Washington University, St. Louis, MO, 2009.
- [85] M.A. Green, Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [87] B. V. Zeghbroeck. Principles of Semiconductors Devices. University of Colorado Boulder, Boulder. <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/recomb.htm>, <https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/title.htm>.
- [88] R. Entner, Modeling and Simulation of Negative Bias Temperature Instability, Technischen Universitat Wien, Österreich, 2007. <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/entner/node11.html>.
- [89] Mécanisme de génération-recombinaison dans les jonctions p-n de tellure de cadmium ; Lançon, Y. Marfaing. Journal de Physique, 1969, 30 (1), pp.97-102.
- [90] Charge carrier trapping, recombination, and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview, Ruifeng Qian, Huixin Zong, Jenny Schneider, Guanda Zhou, Ting Zhao, Yongli Li, Jing Yang, Detlef W. Bahnemann, Jia Hong Pan Catalysis Today, Volume 335, 2019, Pages 78-90, ISSN 0920-5861, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>.
- [91] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, Surface Science Reports, Volume 63, Issue 12, 2008, Pages 515-582, ISSN 0167-5729, <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- [92] S. Kohtani, A. Kawashima, H. Miyabe, Reactivity of trapped and accumulated electrons in titanium dioxide photocatalysis, Catalysts 7 (2017) 303.
- [93] Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis : Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, Chem. Rev. 1995, 95, 1, 69–96 , <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- [94] L. Zhang, H.H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: a review, J Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 13 (2012) 263–276

-
- [95] Progress in Perovskite Photocatalysis Kirk S. Schanze, Prashant V. Kamat, Piedong Yang, and Juan Bisquert: ACS Energy Lett. 2020, 5, 8, 2602–2604, <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c01480>
- [96] Mohammad Mansoob Khan, Editorial, Journal of Saudi Chemical Society, Volume 19, Issue 5, 2015, Page 461, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.09.001>.
- [97] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chem. Rev. 95 (1995) 69–96.
- [98] Aracely Hernandez-Ramirez, Iliana Medina-Ramirez, Photocatalytic Semiconductors, Springer, 2015, ISBN 978-3-319-10998-5
- [99] FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 238, 37–38 (1972). <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [100] V. Vixnina, S. Eden, M. Aulich, S. Kapphan, The origin of the red luminescence in incipient ferroelectric KTaO₃, Solid State Commun. 113 (2000) 455–460.
- [101] H. Kato, A. Kudo, Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A=Li, Na, and K), J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4285–4292.
- [102] H. Kato, A. Kudo, Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A=Li, Na, and K), J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4285–4292.
- [103] B. Modak, S.K. Ghosh, Improving visible light photocatalytic activity of KTaO₃ using cation-anion dopant pair, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 159 (2017) 590–598.
- [104] Tomoya Fujiwara, Akira Sasahara, Naohisa Happon, Koji Kimura, Kouichi Hayashi, and Hiroshi Onishi: Single-Crystal Model of Highly Efficient Water-Splitting Photocatalysts: A KTaO₃ Wafer Doped with Calcium Cations.[CrossRef].
- [105] H. Kato, A. Kudo, New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂, Chem. Phys. Lett. 295 (1998) 487–492.
- [106] C. Mitsui, H. Nishiguchi, K. Fukumachi, T. Ishihara, Y. Takita, Photocatalytic decomposition of pure water over NiO supported on KTa(M)O₃ (M=Ti⁴⁺, Hf⁴⁺, Zr⁴⁺) perovskite oxide, Chem. Lett. (1999) 1327–1328.
- [107] T. Ishihara, H. Nishiguchi, K. Fukumachi, Y. Takita, Effects of acceptor doping to KTaO₃ on photocatalytic decomposition of pure H₂O, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1–3.
- [108] H. Kato, A. Kudo, Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A=Li, Na, and K), J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4285–4292
- [109] G. Beskow, « V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente », Geol. Föreningens Stockh. Föreläsningar, vol. 46, no 6-7, p. 738-743, déc. 1924
- [110] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, Acta Cryst. B 25, 925 (1969).

-
- [111] R. Gotardo, E. Silva, R. Alonso, J. Rosso, D. Silva, G. Santos, et al., "Dielectric, magnetic and structural characterizations in Mn doped 0.9 BiFeO₃-0.1 BaTiO₃ compositions," *Ferroelectrics*, vol. 534, pp. 95-102, 2018
- [112] HOUARI Mohammed « Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes » thèse de doctorat en génie électrique -université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem faculté des sciences et de la technologie, soutenue en 2019
- [113] Berzelius, J. J., *Lehrbuch der Chemie* (translated by F. Wöhler). Arnoldsche Buchhandlung, Dresden and Leipzig, Vol. 1, 163 (1835).
- [114] Thomson, J. J. XL. Cathode Rays. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 44, 293–316 (1897).
- [115] Lewis, G. N. *The Atom and the Molecule*. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762–785 (1916).
- [116] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond* 3rd edn (Cornell University Press, 1960).
- [117] McNaught, A. D. & Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology* 2nd edn. (The Gold Book. Blackwell Scientific Publications, 1997).
- [118] These de Ivano Eligio Castelli: *Computational Screening of Materials for Water Splitting Applications* (2013)
- [119] Gedamu, Andebet & Rick, John & Aregahegn, Amare & su, wei-nien & Hwang, Bing Joe & Pan, Chun-Jern. (2016). Using hematite for photocatalytic water splitting a review of current developments and challenges. *Nanoscale Horiz.* 1. 10.1039/C5NH00098J.
- [120] W.D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, fifth ed., John Wiley & Sons, New York, 2011.
- [121] E. Thimsen, *Metal Oxide Semiconductors for Solar Energy Harvesting (All These and Dissertations (ETD))*, Washington University, St. Louis, MO, 2009.
- [122] "III. Absorption of Light and Generation" in "Semiconductor and Solar Interactions" in Section "The Science of Solar", @ PHOTON LibreTextsTM, <https://photon.libretexts.org> (accessed 03.17.17).
- [123] M.A. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [126] Romain Soulairol, Thèse de doctorat, « Etude théorique de la corrélation entre le magnétisme et les propriétés des défauts dans le fer, le chrome et leurs alliages », l'université Paris VI, (2011)
- [127][Xiaojun Ye. Thèse de doctorat « Modélisation et simulation des systèmes de production : une approche orientée-objets ». INSA de Lyon, 1994.
- [128] D. Born and J. Oppenheimer, *J.R. Ann. Phys. Rev.* 84, 457 (1927).
- [129] D. Born and J. Oppenheimer, *J.R. Ann. Phys. Rev.* 84, 457 (1927).

-
- [130] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23: 542-548, 1927
- [131] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome," Rend. Accad. Naz. Lincei 6: 602-607, 1927.
- [132] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [133] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [134] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: 5390, 1944.
- [135] E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann. Phys.(Leipzig) 82 : 265, 1927
- [136] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [137] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, 1930.
- [138] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," Phys. Rev. Lett. 22:807, 1969.
- [139] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 1964.
- [140] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev. A140 1133, 1965
- [141] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," Phys. Rev. Lett. 45: 566, 1980.
- [142] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [143] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [144] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar J. A., M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Phys. Rev. B, 46(11):6671-6687 (1992).
- [145] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," Phys. Rev. Lett. 22:807, 1969.
- [146] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [147] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [148] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « *WIEN2k* », Vienna University of Technology (2001).
- [149] userguide wien2k
- [150] M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling, Phys. Rev. B 59, 10031 (1999).
- [151] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).
- [152] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.

-
- [153] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [154] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010824/document>
- [155] http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2013_0273_MAMOUN.pdf
- [156] Ann. Phys. Fr., Vol. 21, N°3 1996, pp. 267-336
- [157] Tran, F.; Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 226401.
- [158] Koller, D.; Tran, F.; Blaha, P. Merits and Limits of the Modified Becke-Johnson Exchange Potential. Phys. Rev. B 2011, 83, 195134.
- [159] Koller, D.; Tran, F.; Blaha, P. Improving the Modified BeckeJohnson Exchange Potential. Phys. Rev. B 2012, 85, 155109.
- [160] Radi A. Jishi, Oliver B. Ta, and Adel A. Sharif: Modeling of Lead Halide Perovskites for Photovoltaic Applications, JPCA 118, 2844 (2014)
- [161] Kaining Ding,*a Lili Wen,a Shuping Huang,a Yulu Li,a Yongfan Zhanga and Yunpeng Lub, Electronic properties of red and black phosphorous and their potential application as photocatalysts
- [162] S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, Phys. Rev. B, 2000, 62, 8828
- [163] Thèse de doctorat en sciences « Etude ab initio des spectres des phonons et les propriétés thermodynamiques des semi-conducteur » CHAOUICHE Yassine(2017)
- [164] E. Betranhandy, thèse doctorat, « Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).
- [165] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN 3 9501031-1-2, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, (2001).
- [166]] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Fabien Tran, Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, J. Chem. Phys. 152, 074101 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
- [167] Thèse D_Sphy_SAHLI_Belgacem
- [168] Anpo M. Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method. Pure Appl Chem 2000; 72: 1787-1792.
- [169] Musa Heidari Nezhad Janjanpour; Mahshad Vakili; Shahla Daneshmehr; Khodadad Jalalierad; Fatemeh Alipour Chem Rev Lett, 1 (2018) 31-36
- [170] Switching behavior of an actuator containing germanium, silicon-decorated and normal C20 fullerene SA Siadati, S Rezazadeh Chemical Review and Letters 1 (2), 77-81
- [171] Esmaeil Babanezhad; Abolghasem Beheshti Chem Rev Lett, 1 (2018) 82-88;

-
- [172] W. Li, S.H. Wei, X.M. Duan, Phys. Lett. A 378 (2014) 2275.
- [173] Fuerte MDHA, Maira AJ, Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Conesa JC, Soria J. Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts. Chem Commun 2001; 24: 2718-2719.
- [174] Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: Metal ion implantation and ionized cluster beam method. J Synchrotron Rad 2001; 8: 569-571.
- [175] Ihara T, Miyoshi M, Ando M, Sugihara S, Iriyama Y. Preparation of a visible-light-active TiO₂ photocatalyst by RF plasma treatment. J Mater Sci 2001; 4201-4207.
- [176] Takeuchi K, Nakamura I, Matsumoto O, Sugihara S, Ando M, Ihara T. Preparation of visible-light-responsive titanium oxide photocatalysts by plasma treatment. Chem Lett 2000; 29: 1354-1355.
- [177] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. Chem Lett 2003; 32: 364-365.
- [178] Liu Y, Chen X, Li J, Burda C. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. Chemosphere 2005; 61:11-18.
- [179] Yu JC, Zhang L, Zheng Z, Zhao J. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity. Chem Mater 2003; 15: 2280 -2286.
- [180] Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Studies on photo-killing of bacteria on TiO₂ thin film. J. Photochem. Photobiol. A 2003, 156, 227–233.
- [181] Daneshvar, N.; Niaei, A.; Akbari, S.; Aber, S.; Kazemian, N. Photocatalytic disinfection of water polluted with *Pseudomonas aeruginosa*. Glob. Nest J. 2007, 9, 132–136.
- [182] Marc.J Ledoux : La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur -Média chimie [https://www.mediachimie.org › chimie_habitat_55](https://www.mediachimie.org/chimie_habitat_55)
- [183] H. Bouafia, S. Hiadsi, B. Abidri, A. Akriche, L. Ghalouci, B. Sahli, Structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of KTaO₃ and NaTaO₃: Ab initio investigations, Comput. Mater. Sci. 75 (2013) 1–8.
- [184] G. Beskow, « V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente », Geol. Foereningan Stockh. Foerhandlingar, vol. 46, no 6-7, p. 738- 743, déc. 1924
- [185] M. Born, J. Chem. Phys. 7 (1939) 591.
- [186] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidi 15 (1966) 627–637 .
- [187] J. Tauc, Mater. Res. Bull. 3 (1968) 37–46.
- [188] N. Baaalla, et al., Phys. Scripta 95 (2020), 095104.

Abstract

Renewable resources are at the heart of the development of potential applications, such as direct photocatalysis to replace fossil sources and produce green hydrogen.

The present work is a theoretical study to describe the behavior of materials and to determine their structural and optical properties, applying methods and techniques called ab-initio, which are based on the density functional theory (DFT) and the fundamental laws of quantum mechanics. We have chosen tetragonal and cubic oxide materials, namely TiO_2 anatase and perovskite KTaO_3 , because of their structural, electronic, and optical properties, as well as their integration in many solar applications mainly photocatalysis and hydrogen production. We exploit the calculations of the physical properties of these materials, in the fundamental state and at $T=0^\circ\text{K}$, where we verify the stability of the systems to have results in better qualitative agreement with the experiment. The theoretical development of photocatalysis has been based on the effect of doping, where the introduced dopants are localized in the valence band and allow for a new energy level and an allowed optical transition from the valence band to the conduction band with an optimal band gap reduction. We show that these dopants improve the absorption spectrum, quantum yield of TiO_2 and KTaO_3 as well as the ability of water photocatalysis for hydrogen production.

Keywords : DFT, optical properties, photocatalysis, doping, Hydrogen production.

Résumé

Les ressources renouvelables sont au cœur du développement des applications potentielles, telles que la photocatalyse directe pour remplacer les sources fossiles et produire l'hydrogène vert.

Le présent travail est une étude théorique qui permet de décrire le comportement des matériaux et déterminer leurs propriétés structurales et optiques, en appliquant des méthodes et des techniques dites ab-initio, qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les lois fondamentales de la mécanique quantique. Nous avons choisi les matériaux oxydes tétraogonaux et cubiques à savoir le TiO_2 anatase et le pérovskite KTaO_3 , grâce à leurs caractéristiques structurales, électroniques et leurs propriétés optiques, ainsi que leur intégration dans nombreuses applications solaires principalement la photocatalyse et la production d'hydrogène. Nous exploitons les calculs des propriétés physiques de ces matériaux, à l'état fondamentale et à $T=0^\circ\text{K}$, où nous vérifions la stabilité des systèmes pour avoir des résultats en meilleur accord qualitatif avec l'expérience. Le développement théorique de la photocatalyse s'est basée sur l'effet du dopage, où les dopants introduits sont localisés dans la bande de valence et permettent d'avoir un nouveau niveau énergétique et une transition optique autorisée de la bande de valence à la bande de conduction avec une réduction optimale de la bande interdite. Nous montrons que ces dopants améliorent le spectre d'absorption, le rendement quantique de TiO_2 et KTaO_3 ainsi que la capacité de la photocatalyse de l'eau pour la production d'hydrogène.

Mots clé : DFT, propriétés optiques, photocatalyse, dopage, production d'hydrogène.