

UNIVERSITÉ DE NANTES
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

**ÉCOLE DOCTORALE
MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE (3MPL)**

Année 2012

Theoretical study of the electronic and optical properties of photocatalytic inorganic materials

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Physico-Chimie du Solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Tilak DAS

Le 21 décembre 2012, devant le jury ci-dessous

Président OUVRARD Guy, *Professeur des Universités – Univ. de Nantes, Nantes*
Rapporteurs GAUTIER Régis, *Professeur des Universités – Sciences Chimiques de Rennes, Rennes*
VILLESUZANNE Antoine, *Chargé de Recherches – ICMCB, Bordeaux*
Examineurs COLBEAU-JUSTIN Christophe, *Professeur des Universités - Univ. de Paris Sud, Paris*
JOBIC Stéphane, *Directeur de Recherche - IMN, Nantes*
ROCQUEFELTE Xavier, *Maître de Conférences - IMN, Nantes*
Invité CHEVIRE François, *Chargé de Recherches – Sciences Chimiques de Rennes, Rennes*

*Directeur de thèse : Xavier Rocquefelte
Co-encadrant : Stéphane Jobic*

Contents

Introduction	1
1 Basic Concepts on Photocatalysis	4
1.1 Photocatalysis	4
1.2 Mechanism of photocatalysis	8
1.3 Photocatalysis using binary compounds	12
1.4 Development of visible light driven photocatalyst	15
1.5 Some other environmental applications of photocatalysis	18
2 Theoretical Tool for Computations: DFT	19
2.1 Interacting electrons and nuclei	19
2.2 The Born-Oppenheimer approximation	20
2.3 The density functional theory (DFT)	21
2.3.1 The theorems of Hohenberg and Kohn	21
2.3.2 The Kohn-Sham equations	22
2.3.3 The exchange-correlation functionals	24
2.4 Beyond standard DFT	26
2.4.1 Advanced semilocal and Hybrid functionals	27
2.4.2 BSE formalism	31
2.5 DFT calculations in practice	34
2.5.1 WIEN2k code	35

2.5.2	VASP code (<i>Vienna ab-initio Simulation Package</i>)	38
2.6	Thesis Aim: Theoretical studies of the electronic and optical properties of photocatalytic materials	40
3	Comparison: Experimental vs. DFT Computations	43
3.1	Structural details of B3 and B4 compounds	43
3.2	Computational details	45
3.3	Optical band gap estimation	47
3.4	Analysis of dielectric function	51
3.4.1	Aluminum compounds AlQ (Q = N, P, As, Sb)	53
3.4.2	Gallium compounds GaQ (Q = N, P, As, Sb)	53
3.4.3	Indium, Zinc and Cadmium compounds and conclusion	58
4	Local-field, Optical Anisotropy, and Excitons in BiVO₄	65
4.1	Context of the study	65
4.2	Structural description of BiVO ₄	67
4.3	Experimental and computational details	69
4.4	Electronic ground state density of BiVO ₄	71
4.5	EELS experiments and modeling	73
4.5.1	Generalities on EELS experiments	73
4.5.2	Generalities on EELS modelling	73
4.6	Comparison between experimental and DFT simulated EELS data of BiVO ₄	77
4.6.1	Influence of the local field effects on the BiVO ₄ EELS simulations	77
4.6.2	Interpretation of the loss-functions of S _M - and Z _T -BiVO ₄	82
4.7	Anisotropy effects in Z _T - and S _M -BiVO ₄	83
4.8	Excitonic effects in Z _T - and S _M -BiVO ₄	86
4.9	Conclusion	97

5	Universal band alignment: Proposition of a new theoretical model	98
5.1	Context of study	99
5.2	Band alignment from the experimental side	102
5.3	Band alignment from the theoretical side	104
5.3.1	Computational details	104
5.3.2	Modified vacuum approach	108
5.3.3	Helium approach	120
5.4	Conclusion	127
	Conclusion and Perspectives	128

List of Figures

1.1	Schematic representation of the photogenerated electron-hole (e-h), leading to possible dissociation of water molecule.	5
1.2	Prediction of the $Ox_2 + Red_1 \rightarrow Red_2 + Ox_1$ reaction based on the excitation of the redox potential, expressed in V or eV.	9
1.3	a) Only water can not effort spontaneous water splitting. b) Photon excitation of the Band edge of the semiconducting photocatalyst. c) Required energetic condition of the spontaneous photo decomposition of water. . . .	10
1.4	Energetic condition of photocatalyst's band edge, leading to a) photo production of O_2 only, and b) H_2 only.	10
1.5	Dual band gap semiconductor system for water splitting with donor (D) and acceptor (A) mediators, heterogeneous Z-scheme. Both hydrogen and oxygen are produced spontaneously at the surface of two semiconductors.	11
1.6	The experimentally measured band edge positions of some binary semiconductors in contact with the aqueous electrolyte (pH=1), compared with the redox potential of the well known redox couples. (Here red and green bars are the bottom and top of the conduction and valence band edge, respectively.)	13
1.7	Schematic diagram of different strategies used to reduce the band gap (E_g) of photocatalyst materials from UV into visible domain.	16

2.1	A general scheme to represent the so-discussed DFT formalism, from standard DFT to beyond of it, up to BSE. The blocks highlighted by color are representing the functional type.	27
2.2	Theoretical vs. experimental band gaps for several semiconducting and insulating materials using various methods [74].	30
2.3	Real-space distribution of the lowest excitons in CuAlO_2 . Polarization a) perpendicular, and b) parallel to the hexagonal-c axis. The dots indicate the periodic images of the rhombohedral unit cell in the plane perpendicular to the hexagonal-c direction. The size of the dots are proportional to the probability of finding a hole inside the Cu atomic sphere assuming that an electron is inside the central Cu atomic sphere [270].	34
2.4	A scheme of the APW formalism adopted in the LAPW method.	36
2.5	An arbitrary description of a) nodal type wave function and b) corresponding potential energy are drawn against the cutoff radius (r_c).	39
3.1	Unit cell of conventional wurtzite (right) and zinc-blende (left) structures. The corresponding viewing direction are given on the left for each system.	44
3.2	On the left panel, experimentally measured UV-visible diffuse reflectance spectra of scheelite and zircon phase of the BiVO_4 compound [45] and the comparable quantity, ϵ_2 from our calculation is in the right panel.	47
3.3	The calculated dielectric function of B3-ZnS (top two panels) and B4-GaN (bottom two panels) from DFT (PBE-GGA) and hybrid-DFT (MBJLDA, HSE06).	49
3.4	Left panel: A SO=1.5 eV is applied on DFT calculated $\text{Im } \epsilon(\omega)$ of B3-ZnS; and Right panel: A SO=1.6 eV is applied for B4-GaN system.	50
3.5	The experimental direct band gap vs. the GGA calculated optical band gap for these B3 and B4 compounds.	51

3.6	The experimental direct band gap vs. the hybrid-DFT (on the top panel MBJLDA and on the bottom panel HSE06 data) calculated optical band gap for these B3 and B4 compounds.	52
3.7	Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of all AlX (X=N, P, As, Sb) structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).	54
3.8	Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of all GaX (X=N, P, As, Sb) structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).	56
3.9	Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of all InX (X=N, P, As, Sb) structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).	59
3.10	Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of B4-ZnO,S and B3-ZnS,Se,Te structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).	61
3.11	Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of B4-CdS,Se and B3-CdS,Se,Te structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).	63
4.1	Unit cell views of three BiVO_4 phases, along the slightly tilted b-axis; left: S_M - BiVO_4 , middle: S_T - BiVO_4 and right: Z_T - BiVO_4 ;	68
4.2	Structure rearrangement going from S_T to Z_T BiVO_4 phases.	68
4.3	The calculated DOS of BiVO_4 phases, using PBE-GGA functional. Top Panel: Total DOS of S_M - and Z_T - BiVO_4 , Bottom Panel: Projected DOS of Z_T - BiVO_4 (The pDOS of S_M - BiVO_4 are quite similar than this Z_T phase and not shown here.).	72
4.4	The Electron's trajectory in an EELS equipment.	74
4.5	An Example of EELS spectra.	74

4.6	A schematic plots of ε_1 , ε_2 and $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ (from bottom to top panels) from usual Drude-Lorentz theory. The first lower energy peak on the loss-function corresponds to the plasmon follows by the second higher energy peak due to a single inter-band transition.	76
4.7	The calculated EELS spectrum of the S_M - BiVO_4 phase, without (blue solid line) and with (red solid line) LFE corrections, parallel to the x-axis (top), y-axis (middle) and z-axis (bottom).	78
4.8	The calculated EELS spectrum of the Z_T - BiVO_4 phase, without (blue solid line) and with (red solid line) LFE corrections, parallel to the x- or y-axis (top) and z-axis (bottom).	79
4.9	Comparison of the calculated and experimental $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ function of the S_M - BiVO_4 (top panel). ε_1 and ε_2 functions are calculated with the GGA approximation including the the crystal local field effects within RPA (middle and bottom panels.	80
4.10	Comparison of the calculated and experimental $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ function of the Z_T - BiVO_4 (top panel). ε_1 and ε_2 functions are calculated with the GGA approximation including the the crystal local field effects within RPA (middle and bottom panels.	81
4.11	Calculated $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ data on panel (a) GGA-functional (b) BSE calculation for S_M - BiVO_4 . In the part (c) the surroundings of a Bi atom from two different directions is shown.	84
4.12	Calculated $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ data on panel (a) GGA-functional (b) BSE calculation for Z_T - BiVO_4 . In the part (c) the surroundings of a Bi atom from two different directions is shown.	85
4.13	The schematic representation of an exciton (right) and comparison with the hydrogen model (left). In the second case, the e^-/h^+ interaction energy is around few meV, while in the former case this is around few eV.	87

4.14	In the top panel, schematic presentation of the primitive cell of Z_T -BiVO ₄ . In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the Bi1 atom of this primitive cell.	92
4.15	In the top panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the V3 atom of Z_T -BiVO ₄ primitive cell. In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the O5 atom of this primitive cell.	93
4.16	In the top panel, schematic presentation of the primitive cell of S_M -BiVO ₄ . In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the Bi1 atom of this primitive cell.	95
4.17	In the top panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the V3 atom of S_M -BiVO ₄ primitive cell. In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the O5 atom of this primitive cell.	96
5.1	In the top panel of this figure, the part a and b respectively correspond to the variation of formation-energy of a H-atom with the Fermi level to define the transition levels in different charge states for GaN and ZnO. At the bottom panel, the calculated band edge positions from semiconductor-semiconductor junction model by considering $\epsilon(+/-)$ via valence band-offset method [49].	100
5.2	The calculated conduction band edge position from Semiconductor-liquid model, compared to experimental data [251].	101

5.3	The interface mechanism of a n-type semiconductor and organic electrolyte system.	103
5.4	The conventional reference supercell model of He-Semiconductor-Vacuum and corresponding layer potential (GaP is taken for example).	105
5.5	The vacuum test with respect to the He energy, is performed using the GaP He-Slab model. The arrows evidenced the error using a vacuum width 20\AA , which is about 0.1 eV for GaP model	106
5.6	The atomic layer thickness test using two different layer thickness(Seven and fifteen layers) in a R-TiO ₂ He-Slab model.	107
5.7	The variation of atomic core potentials and $1s^2$ electronic density energy of a He atom in GaP model (He-Slab-Vacuum) with increase of HF exchange (α) amount.	109
5.8	An schematic representation of creating semiconductor-vacuum model (here R-TiO ₂ is used).	110
5.9	The mechanism of modified vacuum approach illustrated for R-TiO ₂ . . .	112
5.10	The conventional semiconductor-vacuum models, shown for some chosen cases.	114
5.11	From Vacuum approach, GGA ($\alpha = 0$) calculated data fitted with experiments. Comparison between the experimental and calculated valence band edge of some binary semiconductors.	116
5.12	From vacuum approach, HSE ($\alpha = 0.25$) calculated data fitted with experiments. Comparison between the experimental and calculated valence band edge of some binary semiconductors.	117
5.13	From He-Slab-Vacuum approach, HSE ($\alpha = 0.635$) calculated data fitted with experiments. Comparison between the experimental and calculated valence band edge of some binary semiconductors.	118
5.14	The evolution of He $1s^2$ energy with α	122

5.15	The conventional behavior of the work-function (eV) of a He atom in a cubic box (He-box), sides ranging from 5Å 30Å.	124
5.16	Comparison between the experimental and calculated valence band top edge of some binary semiconductors in the He-slab-vacuum approach using HSE functional ($\alpha = 0.7323$).	126
5.17	The calculated VBT ($\alpha = 0.7323$) are presented with experimental data (blue solid or dashed lines, respectively). Positions of the CBB are obtained by adding experimental optical gap to the calculated and experimental VBT (red dashed and solid lines, respectively).	127
5.18	The calculated VBT ($\alpha = 0.7323$) are presented with experimental data (blue solid or dashed lines, respectively). Positions of the CBB are obtained by adding HSE06 functional calculated optical gap to the calculated and experimental VBT (red dashed and solid lines, respectively). . .	128
5.19	The experimental unit cell of LZTO (left) and GGA calculated electronic density(right).	131
5.20	The impact of Zn and Ti interchange in the Pure-LZTO phase, calculated using GGA functional.	132
5.21	The impact of nitrogen doping in the Pure-LZTO phase, calculated using GGA functional.	133

List of Tables

1.1	Some other environmental applications of photocatalysis process.	18
3.1	At room temperature ($\sim 300\text{K}$) experimental structural information on lattice parameters and cell volume per formula unit of the unit cell configuration of B3 and B4 systems are given those are used for computation.	44
3.2	Essential input parameters <i>i.e.</i> the valence band (VB) states, core radius (r_c) and cutoff energy (E_c) on each atom used for computations in plane-wave based PAW basis.	45
3.3	Input parameters for MBJLDA type computations within the (FLAPW+lo) basis choice, within the WIEN2K package.	46
3.4	Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n) for Aluminum-compounds. References [a]: [137](GGA, FLAPW), [142](LDA+GW+RPA, PP), [181](LDA+GW, PP), [183](LCAO); References [b]: [173], [178], [179], [180], [182], [184], [185];	55
3.5	Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n) for Gallium-compounds. References [a]: [134](LDA, LMTO-ASA), [137](GGA+GW, FLAPW), [140](HSE06, PP), [196](EPM), [197](LDA+GW+RPA, LMTO-ASA), [199](LDA, PP), [200](ENP); References [b]: [173], [174], [188], [190], [192], [195];	57

3.6	Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n_0) for Indium-compounds. References [a]: [140](HSE06, PP), [200](ENP), [202](LDA+GW, PP); References [b]: [173], [201], [205], [206];	60
3.7	Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n_0) for Zinc-compounds. References [a]: [147](LDA+GW, PP), [108, 76](HSE06), [141](MBJLDA), [183](LCAO), [145](LMTO+GW), [207](LDA, Full Potential LMTO), [208](LDA+GW), [212](GGA-PW91), [215](LMTO+GW), [216](ETBT), [217](EPM); References [b]: [173], [174], [214];	62
3.8	Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n) for Cadmium-compounds. References [a]: [147](GW, PP), [200](ENP), [212](GW, PP), [213](HSE03+GW, PP), [223](LDA-SCOPW), [224](GW); References [b] [173], [174], [225];	64
4.1	Experimental unit cell structural descriptions of BiVO ₄ phase, stable at room temperature (300K).	69
4.2	The Bi-V distances and corresponding Bi-O-V angles in S_M and Z_T phase of BiVO ₄	86
4.3	In Z_T -BiVO ₄ excitation energies (eV), oscillators strength (Ost. Str.) along three different directions (x, y, and z-axis) and corresponding binding energies (eV) from BSE calculation. All the bright excitations, having larger oscillator strength along some orientation are highlighted with the bold fronts.	88
4.4	In Z_T -BiVO ₄ the calculated probabilities that electron and hole are at the same atom site from BSE calculation.	89

4.5	In S_M -BiVO ₄ excitation energies (eV), oscillators strength (Ost. Str.) along three different directions (x, y, and z-axis) and corresponding binding energies (eV) from BSE calculation	90
4.6	In S_M -BiVO ₄ the calculated probabilities that electron and hole are at the same atom site from BSE calculation.	91
5.1	The calculated and experimental VBT from “Modified Vacuum Approach” using either NHE or vacuum scale in eV.	115
5.2	Helium Correction (GGA) data corresponding to the Fig. 5.15 for different in-plane He-He distances (d).	124
5.3	The calculated and experimental VBT from “He-slab Approach” using either in NHE or vacuum scale in unit eV.	125

List of Abbreviation

A: Acceptor

ASA: Atomic sphere approximation

APW: Augmented plane wave

BSE: Bethe Salpeter equation

CBB: Conduction band bottom

CBP: 4,4'-bis(carbazol-9-yl)-2,2'-biphenyl

CCD: Charge-couple device CPs Critical peaks due to different inter-band transitions

D: Donor

d: He-He distance (\AA) in a cubic box

D4: Dual band gap photosystem

DFT: Density functional theory

DMFT: Dynamical mean field theory

EPM: Empirical pseudopotential method

ENP: Empirical non-local pseudopotential method

ETBT: Empirical tight binding theory

EELS: Electron energy-loss spectroscopy

FLAPW: Full potential LAPW method

GGA: Generalized gradient approximation

HF: Hartee-Fock

HSE: Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional

HSE06: HSE functional, using 25% HF short range exchange potential

HOMO: Highest-occupied-molecular-orbital

IPA: Independent particle approximation

LDA: Local density approximation

LFE: Local field effect

LCAO: Linear combination of atomic orbital

LMTO: Linear muffin tin orbital

LUMO: Lowest-unoccupied-molecular-orbital

LAPW: Linearized augmented plane wave

LAPW+lo: LAPW plus local orbital approximation

L(S)DA: Local (spin) density approximation

MT: Muffin-tin

MBJLDA: Modified Becke-Johnson local density approximation for hybrid potential

Ox: Oxidant

NHE: Neutral hydrogen electrode

PP: Pseudopotential method

PCA: Photocatalytic activity

PAW: Projector augmented wave

PBE-GGA or GGA-PBE: GGA functional from Perdew, Burke and Ernzerhof's approximation

PW91-GGA or GGA-PW91: GGA functional from Perdew and Wang's approximation

PEC: Photoelectrochemical

RPA: Random phase approximation

Red: Reductant

S_M : Scheelite monoclinic

S_T : Scheelite tetragonal

S2: Single band gap photosystem

S_{2O}: Single band gap oxygen productive photosystem
S_{2H}: Single band gap hydrogen productive photosystem
SPV: Surface photovoltage
SWS: Solar water splitting
SCOPW: Self consistent orthogonalized plane wave method
TPV: Transient photovoltage
TDDFT: Time dependent density functional theory
TEM: Transmission electron microscopy
UV: Ultraviolet
VBT: Valence band top
VASP: Vienna ab-initio software package
WIEN2k: An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, (Vienna University of Technology, Austria)
Z_T: Zircon tetragonal
ZLP: Zero loss peak
 α -NDP: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,10-biphenyl-4,4'-diamine
2T-NATA: 4,4',4''-tris(N-2-naphthyl-N-phenyl-amino)triphenylamine

Notation of Variables and Constants

E_g : Band gap

e^- : Electron

h^+ : Hole

e-h: Electron-hole pair

ΔG^0 : Gibb's free energy change

U_0 : Electrochemical voltage corresponds to ΔG^0

h : Plank's constant

ν : Frequency

λ : Wavelength

T : Temperature

P : Pressure

E : Energy

η_c : Photon energy conversion efficiency in SWS process

J_0 : Output photocurrent density

V_0 : Input photocurrent density

Σ : Electron's *self-energy* operator

W *Screened Coulomb interactions*

U : Hubbard parameter

B3: Zinc-Blende crystal structure

B4: Wurtzite crystal structure

E^0 : Optical band gap

ε_0 : Static dielectric constant

n : Static value of refractive index

λ_s : Solvent-sheath energy

Acknowledgements

Since October 2009, after quiet superb three fruitful years of my research life, I would like to express my gratitude with best of my sincerity to Dr. Xavier ROCQUEFELTE from MIOPS group of Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes (IMN), under Université de Nantes for agreeing as director of this dissertation. I am quite grateful for his endless guidance, supports, encouraging scientific discussions and significant helpful advices during my entire PhD period. I would also like to appreciate the constant, strongly positive efforts from co-supervisor Dr. Stéphane JOBIC, the director of MIOPS group. I am extremely thankful to the thesis president Prof. Guy OUVRARD, the director of IMN, as well as also to Prof. Régis GAUTIER, Dr. Antoine VILLESUZANNE, Prof. Christophe COLBEAU-JUSTIN, and Dr. François CHEVIRE for their actively participating in this thesis jury.

The full financial funding from Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in Pays de la Loire region, France is highly acknowledged during this research work.

The very spontaneous discussion on the DFT code based technical problems with Dr. Florent BOUCHER from ST2E group of IMN and CPU technical aspects with Mr. Laurent COURNEDE, the technician of IMN's supercomputer server (CLUSTUS).

I am very much thankful to Prof. Peter Blaha, the editor of WIEN2k community and Dr. Robert Loskowski, for their valuable time and discussions during the BSE type computations, at Technical University of Vienna, Austria. Also, the EELS measurement expert Dr. Luc Lajaunie from IMN.

A very kind discussion on the improvement of pseudopotential of “Bi” atom with Prof. Georg Kresse, the editor of VASP team and Dr. Martijn Marsman is fully acknowledged, initiated by Dr. Florent BOUCHER and Dr. Xavier ROCQUEFELTE from IMN.

During this three years, I have had chances to strengthen my friendships with many international PhD students, therefore a huge thanks goes to my all PhD colleagues in the institute, IMN as well as some are in different labs of our university. The helps from secretaries of IMN, are very impressively accepted during different administrative requirements of this thesis.

Finally, I would like to address my loving feelings and respects to my brothers, sister, and parents for their heartily encouragements.

Abstract

In a clean full Sun sky, the daily average solar irradiance coming into Earth surface is approximately 250 W/m^2 . Converting a part of this inexhaustible solar energy is of direct interest for our everyday-life. Over the past four decades, an important number of investigations, devoted to photocatalysis, have been carried out in a context related to global energy issues and environmental water and air pollution control. This thesis aims at the theoretical description of semiconductor materials which are promising for photocatalytic applications. We focused our discussion on the electronic and optical properties of MQ phases ($M = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$ and $Q = \text{N, P, As, Sb, O, S, Se, Te}$), the visible-light photocatalytic compounds BiVO_4 and $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$. In addition, a new strategy to access the absolute energy band positions of semiconductors is proposed. All these calculations allow to better understand the role played by the light absorption, the electron-hole lifetime and the redox reactions on the efficiency of a given photocatalytic compound. For such purpose, our calculations have been realized using standard density functional theory (DFT) approaches, but also hybrid functionals.

Key Words: Photocatalytic Materials, DFT, Hybrid functional, Optical properties, Band alignment.

Résumé

L'irradiance solaire journalière reçue à la surface de la terre, en l'absence de nuages, est d'environ 250 W/m^2 . La conversion d'une partie de cette source d'énergie inépuisable est d'un intérêt immédiat pour notre vie de tous les jours. Au cours des quatre dernières décennies, un nombre important de travaux, consacrés à la photocatalyse, a été réalisé dans un contexte lié aux problèmes énergétiques et environnementaux mondiaux. Cette thèse est dédiée à l'étude théorique de matériaux semi-conducteurs, prometteurs pour des applications dans le domaine de la photocatalyse. Plus précisément, ce manuscrit est centré sur l'étude des propriétés électroniques et optiques des phases MQ ($M = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$ et $Q = \text{N, P, As, Sb, O, S, Se, Te}$) et des composés photocatalytiques BiVO_4 et $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$. De plus, une nouvelle démarche permettant d'accéder aux positions absolues des bandes d'énergie de semi-conducteurs est proposée. L'ensemble de ces calculs permet de mieux comprendre le rôle joué par l'absorption de la lumière, la durée de vie \ll électron-trou \gg et les réactions d'oxydo-réduction sur l'efficacité d'un composé photocatalytique donné. À cette fin, nos calculs ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mais aussi des approches basées sur des fonctionnelles hybrides.

Mots Clefs: Matériaux photocatalytiques, DFT, fonctionnelle hybride, Propriétés optiques, alignement de bandes

Introduction

The present PhD thesis is devoted to the understanding of the relationship between the atomic structure and the electronic and optical properties of photocatalytic materials. More specifically, during these three years we have considered this problematic in a theoretical point of view. The methods we have used are based on the Density Functional Theory (DFT) and approaches going beyond (hybrid functional and Bethe-Salpeter equation). Our calculations have been compared to the available experimental data, allowing to establish without ambiguity a link between atomic topology and properties, based on the interpretation of the electronic structure. An original analysis of the electronic and optical properties is thus offered for a wide range of photocatalytic materials. We believe that this manuscript will be useful for scientists working in the field of photocatalytic materials from both experimental and theoretical sides. In addition, new concepts are developed and proposed, which will be of interest for a broader audience. More specifically, we are proposing a new approach allowing to define an absolute energy reference for any materials, *i.e.* an “universal band alignment approach”. Such an approach is of direct interest for people working in various fields related to photocatalytic, photovoltaic materials, but also lithium batteries...

The PhD report is constructed based on five chapters. In the first chapter, we introduce some basic concepts related to photocatalysis. The mechanism of the Solar Water Splitting (SWS) and the importance to properly define the band’s edges of the photocatalytic compounds are discussed.

Chapter 2 is devoted to the description of the theoretical concepts related to the DFT and post-DFT approaches. In particular, functionals allowing to have a correct estimation of the band gap are discussed (hybrid methods), and a theory allowing to treat the electron-hole interaction (Bethe-Salpeter equation) is introduced.

In chapter 3, we show our first original results. During the first year of the PhD, we have first embarked to estimate the potential of hybrid functionals in describing accurately band gaps of semiconductor materials. Here our main results are summarized and concluded, based on the investigation of 26 compounds. More precisely, the optical properties have been calculated and compared to the available ellipsometry experimental data. A discussion of the interest of the semi-local hybrid potential MBJLDA and of the screened hybrid functional HSE06 is proposed.

Chapter 4 proposes an investigation of the electronic and optical properties of two phases of BiVO_4 , the zircon structure with tetragonal symmetry (Z_T) and the scheelite structure with monoclinic symmetry (S_M). In a first step, we show that an accurate description of the Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) data is possible if we use the Generalized Gradient Approximation (GGA) and include the local field effects. In a second step, the differences in terms of optical anisotropy between the two phases are discussed. Finally, their excitonic properties are analyzed based on BSE calculations. All these results allow to explain why the monoclinic phase has a stronger photocatalytic activity, under visible light excitation, with respect to the tetragonal phase.

In chapter 5, we propose new theoretical approaches allowing to compare different semiconductor materials in terms of their redox reactivity. Two methods are proposed, namely the “modified vacuum approach” and “helium-slab approach”. The latter approach allow to describe accurately the band positions of a wide range of compounds (oxides, sulfides, selenides, tellurides, carbides...), demonstrating that we have successfully defined a common energy scale for all these compounds.

Finally, a brief conclusion is proposed with a perspective including preliminary results

for a photocatalytic compounds, $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$, which is expected to be active under visible light irradiation when oxygen is substituted with nitrogen (Collaboration with University of Rennes). Our DFT calculations confirm the band gap reduction upon the nitrogen substitution.

1 Basic Concepts on Photocatalysis

In a clean full Sun sky, the daily average solar irradiance coming into the Earth surface is approximately 250 W/m^2 [2]. Converting a part of this inexhaustible solar energy is of direct interest for our daily-life, particularly in a context of scarcity of fossil fuels and environmental concern. The present PhD thesis is focused on the theoretical description of semiconductor materials which are promising for photocatalytic applications. In this chapter we will introduce some basic concepts related to photocatalysis.

1.1 Photocatalysis

By definition, a photocatalytic process consists of chemical photoreactions which are initiated and/or accelerated in the presence of a catalyst. Here we will focus our attention on photogenerated catalysis. In photogenerated catalysis, the photocatalytic activity (PCA) depends on the ability of the catalyst to create electron-hole (e-h) pairs under light irradiation.

Generally, in a photocatalytic process the light excitation could be either from an artificial light source or natural solar spectrum and the catalyst could be an inorganic (TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CdS , GaP etc.) [3] or an organic (α -NDP, 2T-NATA, CBP etc.) [4] compound. In the case of an inorganic catalyst, the compound should exhibit semiconducting properties, with a sufficient energy separation between the valence and conduction bands, *i.e.* the so-called band gap (E_g).

In 1972, A. Fujishima and K. Honda first discovered that it is possible to promote the wa-

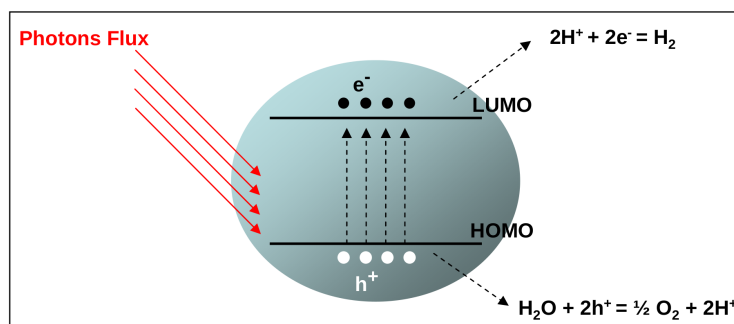


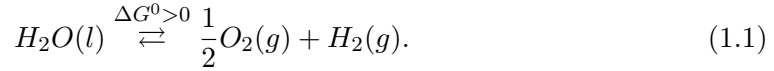
Figure 1.1: Schematic representation of the photogenerated electron-hole ($e-h$), leading to possible dissociation of water molecule.

ter splitting reaction, *i.e.* the water decomposition into oxygen and hydrogen, by using an electrochemical device exposed to UV-light, based on a TiO_2 anode and a platinum counter electrode [6, 7, 8, 9]. In this particular case the photocatalytic reaction is limited to an electrolysis, and such a reaction is usually named photoelectrolysis. Over the past four decades, an important number of investigations have been devoted to photocatalysis in a context related to global energy issues (*i.e.* shortage of coal energy, risk of using nuclear power etc.) and environmental water and air pollution control [10, 11, 12, 13].

A schematic diagram of photocatalysis using semiconducting particles is shown on the Fig. 1.1. Once the light illumination (Photon Flux) is switched on, photons are absorbed by the photocatalyst, leading to the creation of $e-h$ pairs. Indeed, the photo-excited electron (e^-) is transferred from the Highest-Occupied-Molecular-Orbital (HOMO) to the Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbital (LUMO), leaving a positive charged hole (h^+) in the HOMO level. However, to have an efficient photocatalytic system, it is crucial to separate the positive and negative photoinduced charge carriers, and to limit their rapid recombination. Thus, the photoinduced electrons and holes will have the possibility to migrate towards the surface states those will be involved in the redox reactions. The most formal redox reactions (using water molecule in this case) at HOMO and LUMO are shown on the above diagram.

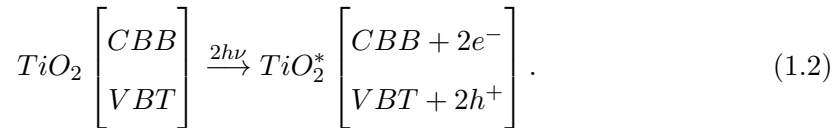
It should be noted that in a solid the molecular energy levels HOMO and LUMO will be defined by the top of the valence band (VBT - valence band top) and the bottom of the conduction band (CBB - conduction band bottom), respectively.

In the absence of photocatalyst, the water splitting reaction is not spontaneous. Thus, the related variation of Gibbs free energy is positive, i.e. $\Delta G^0 > 0$

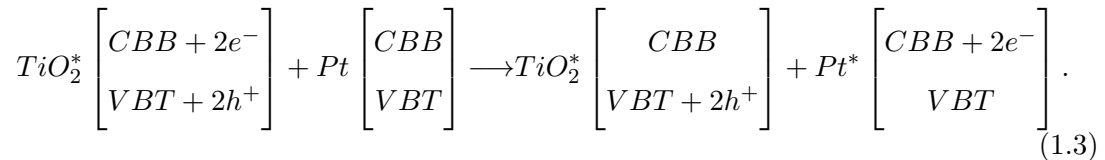


To illustrate our purpose, let's consider the photoelectrolysis of water using an electrochemical photocell consisting of a TiO_2 anode and a Pt cathode immersed in an aqueous electrolyte. In such a device, water can be decomposed into oxygen and hydrogen by using UV-visible light. The redox reactions involved in this scheme are the following:

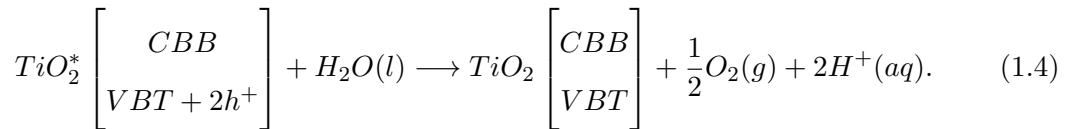
Excitation of TiO_2 under UV-visible light:



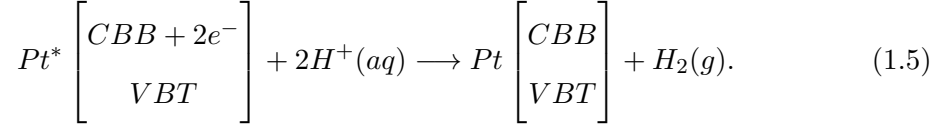
Electron migration towards Pt counter electrode:



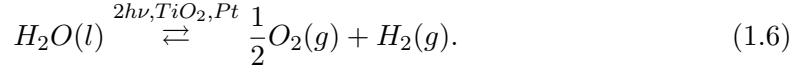
At the TiO_2 electrode, the water oxidation reaction takes place, allowing to produce oxygen:



At the Pt electrode, the proton reduction reaction takes place, allowing to produce hydrogen:



Then, the overall water splitting reaction is:



The chemical reactions 1.2-1.5 occur very rapidly within the photosystem [3]. A more detailed analysis will be given in the next section, using different photocatalyst's band edge diagrams. The above water splitting reaction (Eq. 1.1) is accompanied by a largely positive change in the standard Gibbs free energy ($\Delta G^0 = +237.2$ kJ/mol) [17]. Indeed, this reaction is endergonic, *i.e.* non-spontaneous. Using the Nernst equation and for $n = 2$ (2 electrons are transferred), $\Delta G^0 = +237.2$ kJ/mol corresponds to an electrochemical voltage of $U_0 = 1.23$ V [17, 18]. In other words, in the standard conditions ($T = 298$ K and $P^o = 1$ bar), the water splitting can be promoted by applying an external voltage $U \geq 1.23$ V (electrolysis) or by applying a light excitation to an inorganic photocatalyst with a band gap $E_g \geq 1.23$ eV.

A semiconductor with a band gap of $E_g = 1.23$ eV can absorb incident photons having energy $E = h\nu \geq 1.23$ eV, *i.e.* a wavelength $\lambda \leq 1010$ nm. However, in a real situation thermodynamical losses must be taken into account, implying that the minimum band gap value for an efficient water photoelectrolysis is, at least, $E_g = 1.5$ eV [16, 17].

To summarize, the minimum band gap for successful water splitting at standard conditions ($T = 298$ K, $P = 1$ bar and $pH = 0$) is 1.23 eV. On the Neutral Hydrogen Electrode (NHE) potential scale, this ideal band gap value corresponds to the conduction band bottom edge (CBB) to be at 0.00 V and the valence band top edge (VBT) to be at +1.23 V [15], *i.e.* in a NHE energy scale 0.00 and -1.23 eV, respectively. As for any

redox reactions, if the CBB and VBT energy positions are, respectively, more positive and negative, the water splitting reaction will be favored.

1.2 Mechanism of photocatalysis

Inorganic semiconducting compounds are very useful as photocatalyst for Solar Water Splitting (SWS) reactions [15, 17]. A list of compounds used for SWS will be given in the next section including a brief discussion on the well known *photo-corrosion* [14] problem that could happen for some of them during photocatalytic reactions. Basically, the role played by the band structure of the photocatalyst is crucial during a SWS reaction [3, 14, 15, 17, 18].

Once the band gap of the semiconductor is suitable to harvest a large amount of solar energy and to create sufficient e-h pairs, another important aspect must be considered to have an efficient photocatalyst. The CBB and VBT edges must be adequate to promote the redox reactions, *i.e.* these energy levels must be available for the oxidation and reduction reactions. For instance, the energetic position of the oxidation and reduction half-reactions related to the SWS reaction are at -1.23 and 0.00 eV, in an NHE energy scale and at pH = 0.

There are mainly four possible band's edge schemes for a SWS reaction using inorganic semiconductors [16]. Before discussing these four models, let's first explain our choice to represent them. Usually redox reactions are shown based on a potential scale expressed in Volt units. Then the spontaneous redox reaction, *i.e.* for which $\Delta G^0 < 0$, can be directly deduced from the "gamma rule", as illustrated in Fig. 1.2. However, in the present manuscript it appears more convenient to represent all redox diagrams based on an energy scale expressed in electron-Volt units, which is opposite in sign to the potential scale. As a consequence, the spontaneous redox reactions will be deduced by drawing an inverted gamma between the two redox couples.

In Fig. 1.3(a), the situation corresponding to pure water exposed to an UV-visible light

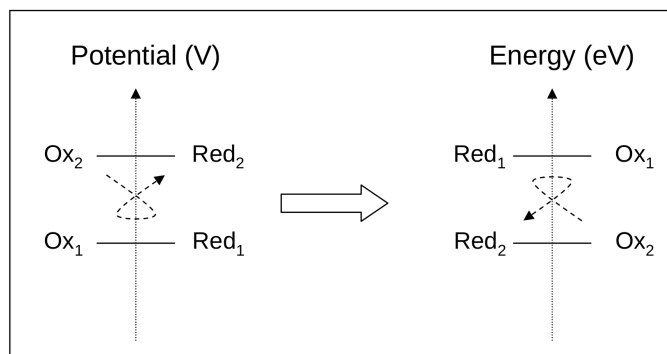


Figure 1.2: Prediction of the $Ox_2 + Red_1 \rightarrow Red_2 + Ox_1$ reaction based on the excitation of the redox potential, expressed in V or eV.

irradiation is shown. The species which are present (available for the redox reactions) are highlighted in green. In the present case, we cannot draw an inversed gamma, i.e. $\Delta G^0 > 0$, which explain why pure water does not decompose into H_2 and O_2 under an UV-visible light irradiation. In Fig. 1.3(b), the semiconductor catalyst band structure is given in its ground and excited (under UV-visible light irradiation) states. Here we see that in the excited state electrons and holes are, respectively, produced in the CBB* and VBT* (the star indicates that the bands are in an excited state). Finally, in Fig. 1.3(c), the diagram corresponding to water in contact with an ideal semiconductor catalyst is shown. Indeed, four different situations for the SWS reaction could be envisioned, denoted S2, S2_O, S2_H and D4, where the number just on the right side of each alphabet denotes the number of photons necessary to get one H_2 molecule from the SWS reaction. Fig. 1.3(c) corresponds to the S2 model, for which both half-reactions are favorable in the standard conditions, as evidenced by the ability to draw an inverted gamma in both sides.

The S2 system is an ideal situation for the following reasons: (i) Only one single band gap semiconductor is used; (ii) The photo-excited e-h pairs have a sufficient U_0 value to activate the SWS reaction; (iii) Both H_2 and O_2 can be produced from this scheme with equivalent molar ratio.

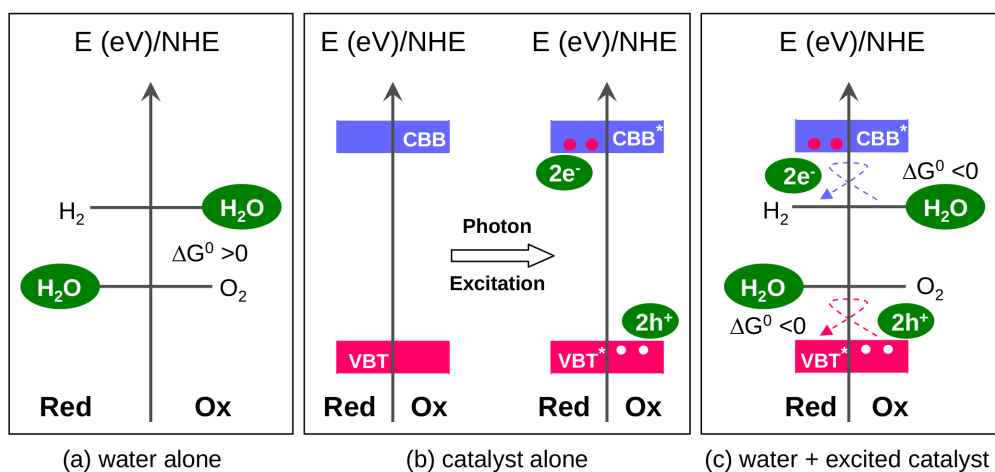


Figure 1.3: a) Only water can not effort spontaneous water splitting. b) Photon excitation of the Band edge of the semiconducting photocatalyst. c) Required energetic condition of the spontaneous photo decomposition of water.

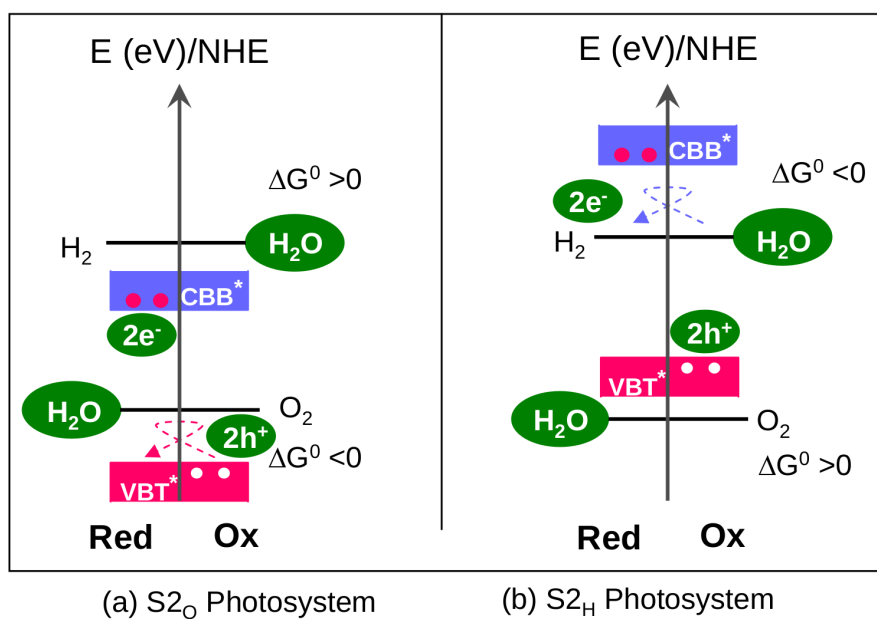


Figure 1.4: Energetic condition of photocatalyst's band edge, leading to a) photo production of O₂ only, and b) H₂ only.

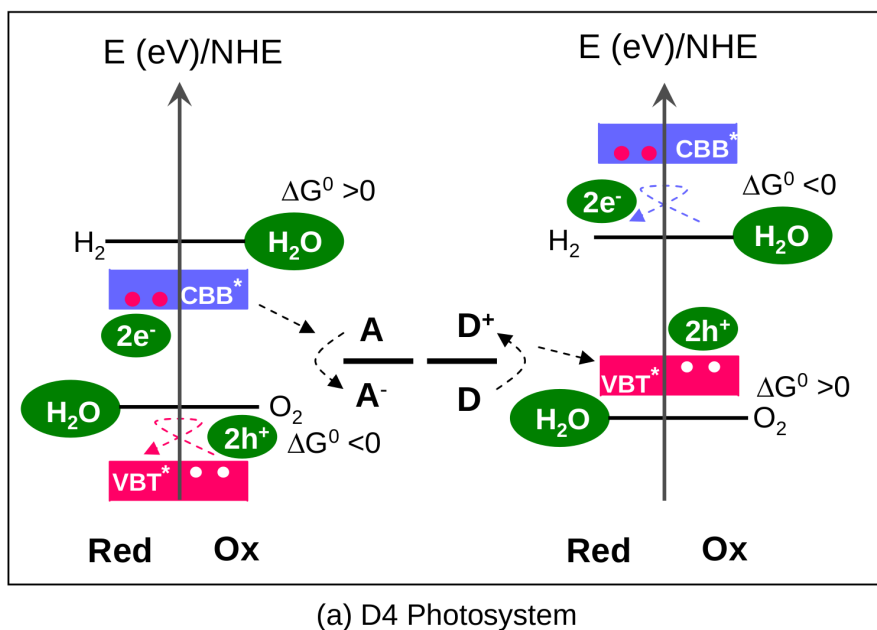


Figure 1.5: Dual band gap semiconductor system for water splitting with donor (D) and acceptor (A) mediators, heterogeneous Z-scheme. Both hydrogen and oxygen are produced spontaneously at the surface of two semiconductors.

As like the S2 model, the S2_O and S2_H systems (Fig.1.4) are based on a single band gap photosystem [18]. However, in the S2_O model only the VBT has an adequate position for O₂ production, while in the S2_H model only the CBB has an adequate position for H₂ production.

Finally, the last model D4 (Fig.1.5) is a combined version of S2_O and S2_H schemes, *i.e.* a four photons dual band gap photosystem. One e-h pair is used to initiate the oxidation reaction on one type of semiconductor and the second pair is used for the reduction reaction on another semiconductor. Some organic donor (D) and acceptor (A) mediators are used within the electrolyte. This is also known as the heterogeneous Z-scheme photocatalysis process.

Let's now briefly discuss another important issue related to the efficiency of the SWS reaction, which is directly related to the cost of the devices proposed for solar hydrogen production, for instance.

From the previous analysis it could be shown that the maximum conversion efficiency from one sun illumination is $\sim 31\%$ and $\sim 42\%$, respectively for single and dual band gap schemes, at ideal limit [5]. But, in practice this efficiency is, respectively, limited to $\sim 10\%$ and $\sim 16\%$, due to photon-losses, thermodynamic-losses etc., related to the conversion process [21]. If, J_0 is the output current density in units of mA/cm^2 , V_0 is the applied voltage in units of Volts, in general the efficiency is calculated for a photocatalyst having a band gap of 1.23 eV, as like:

$$\eta_c = \frac{\text{Output Power}}{\text{Input Power}} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_0(1.23 - V_0)}{\text{Intensity of One Sun Illumination}}, \quad (1.7)$$

where ‘‘Intensity of One Sun Illumination’’ is in units of mW/cm^2 . At short circuit condition $V_0 = 0V$. If an approximate value of $J_0 = 100mA/cm^2$ is considered, then from one sun illumination giving $P_{in} = 1000mW/cm^2$, the value of efficiency η_c is calculated as,

$$\eta_c = \frac{100 \times 1.23 \times 100}{1000} \% = 12.3\%. \quad (1.8)$$

More details on the efficiency calculation can be found in the following reference [22].

1.3 Photocatalysis using binary compounds

Naturally available binary inorganic semiconductors, which are either oxides (TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , PbO , Ta_2O_3 , Bi_2O_3 etc.) or non-oxides (GaP , InP , $GaAs$, CdS , $CdSe$, $CdTe$, $ZnTe$, SiC etc.) are well known for their photocatalytic behavior [3, 15, 17]. A wide range of both p- and n-type semiconductor photoelectrode materials have been studied for photoelectrochemical water splitting cells [23].

Let’s illustrate our purpose. The four models of photocatalyst’s band edges, previously discussed (Figs. 1.3-1.5), can be even more clarified by considering Fig. 1.6, which shows the experimental band edges for a series of binary systems [23], deduced from flat band

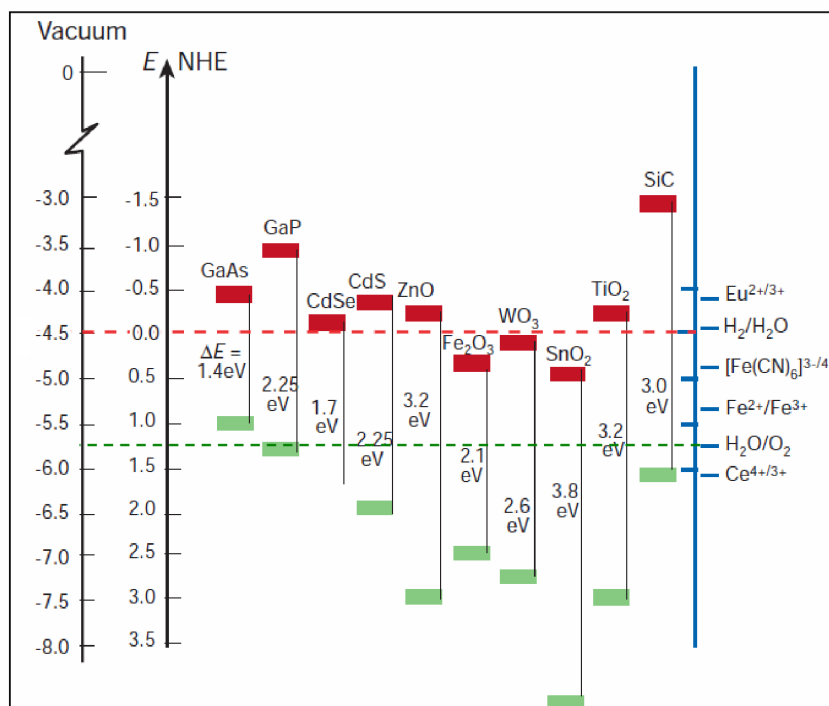


Figure 1.6: The experimentally measured band edge positions of some binary semiconductors in contact with the aqueous electrolyte (pH=1), compared with the redox potential of the well known redox couples. (Here red and green bars are the bottom and top of the conduction and valence band edge, respectively.)

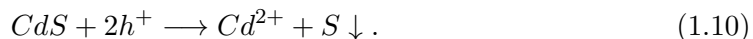
measurements. The data are given using both vacuum and NHE potential scales at pH=1. All redox couples, *i.e.* H_2/H_2O , H_2O/O_2 or $[Fe(CN_6)]^{3-/4-}$ etc., are basically defined by the pH of the respective electrolyte solution. For water splitting reactions, the redox level position for an oxidation process, in a Potential (V)/NHE scale is given by,

$$U(H_2O/O_2) = U_0 + 0.059 \times pH. \quad (1.9)$$

Here, for pH = 1, the U_0 value is 1.23 V. Generally, for oxygen and hydrogen evolutions, a n-type and p-type semiconductor is, respectively, required [16]. From this experimental figure, it is expected that ZnO or TiO₂ are more closer to the ideal model (Fig. 1.3). Meanwhile, once there will be a question about the conversion efficiency from these stable binary oxides, they are suffering from having a larger band gap (>3 eV) that can capture only the UV-part (<400 nm) of the solar spectrum. Unfortunately, in the solar spectrum the amount of UV light is less than 5% [24], thus negligible amount of solar spectrum will be used by such large band gap compounds. But stability of this type photocatalyst will be longer. In this scenario, non-oxides are expected to work well due to their smaller band gap values (<3 eV). Indeed, the solar spectrum contains almost 53% of visible light (400-700 nm), which corresponds to band gap values smaller than 3.1 eV, so a larger portion of the solar energy will be utilized. However, the stability of these smaller band gap systems will be comparatively shorter. For instance, the band's situation of CdS, shown in Fig. 1.6, is almost ideal ($E_g \sim 2.3$ eV).

Concerning the stability issues of the electrodes, *photo-corrosion* may occur, due to the unsuitable combination of electrodes and electrolyte. In this context, *“If the redox level (on potential scale) of the redox couple used within the electrolyte is too positive than redox level of the n-type or too negative than the p-type semiconductor photocatalyst, corrosion will be thermodynamically favorable”*. Stability tests were performed for many different samples [3]. For instance, let's consider the case of a CdS sample used as photoanode in a sulfide-polysulfide (S^{2-}/S_n^{2-}) electrolyte. The corrosion reaction in

this case is given as,



From this reaction the S atoms leave a non-conductive coating on the surface of CdS electrode and stops further photo-reactions. Even though CdS has a suitable band gap value, its use as a photocatalyst is limited by photo-corrosion problems. Such problems could be removed, for CdS , by using Na_2S and S in $NaOH$ solution.

For other non-oxides like InP , $GaAs$, $ZnTe$ etc., which have very low band gap values (~ 1 eV), their use as single band gap systems for photo-electrolysis is not profitable. A significant number of ternary type photocatalyst has been scrutinized within the reviews and the references therein [15, 20]. These compounds are also naturally stable and formed by the association of some novel or rare earth metal ions with existing transition metal oxides. Here is proposed a non-exhaustive list: Ag_3VO_4 , $MTiO_3$ ($M = Sr, In$), MVO_4 ($M = In, Sn, Bi, Pb$), $InNbO_4$, MNb_2O_6 ($M = Zn, Sn$), $Ba_2In_2O_5$, $M_2Sb_2O_7$ ($M = Ca, Sr$), $MTaO_3$ ($M = Li, Na, K$), $MTaO_4$ ($M = La, Ce, Pr, Nd, Sm$), MTa_2O_6 ($M = Ni, Mn, Co$), NiM_2O_6 ($M = Nb, Ta$), $LaTiO_3$, and La_2ZnTiO_6 etc.

However, a good photocatalytic compound active under a visible light excitation is still missing. Many promising compounds have been investigated, but appear to be not as efficient as UV-active photocatalytic compounds such as TiO_2 . In this context, different strategies are envisioned to obtain an efficient visible light driven photocatalyst.

1.4 Development of visible light driven photocatalyst

All the binary systems, previously discussed, do not allow to have high SWS efficiency toward the water splitting due to a too large band gap and/or inadequate band positions. In addition, once the redox issues are eliminated, intrinsic materials properties related to the catalyst's surface and bulk must be controlled. Our aim, here, is to illustrate different strategies that can be used to develop an efficient visible light driven

photocatalyst.

Schematically, a band structure of a binary oxide compound is based on a VBT, with a strong anionic character, and a CBB, with a strong cationic character. For the early, transition metal oxides of Ti, V, Cu, Fe, or Zn etc. the oxygen $2p$ -orbital is well located for the oxidative redox reaction, but the conduction band is either slightly positive than the required reduction level or may be just below. Such conduction band edge location is unfavorable for the reduction redox reaction, which is shown in the $S2O$ model in Fig. 1.5.

Fig. 1.7 gives a representation of two possible strategies, allowing to obtain a vis-

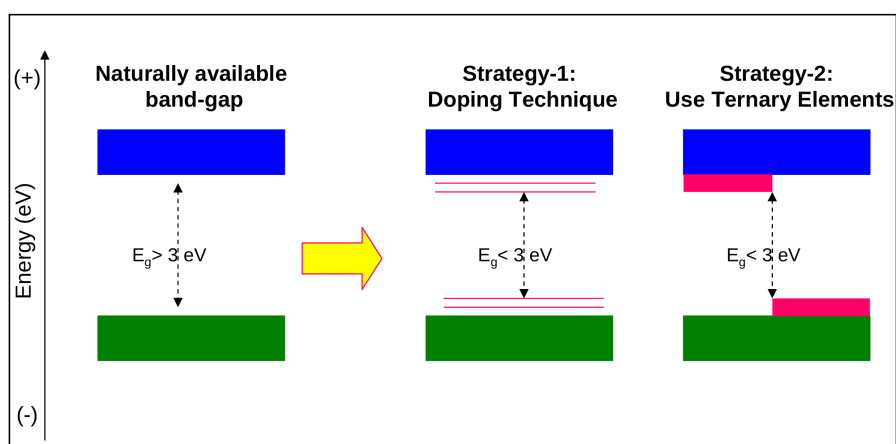


Figure 1.7: Schematic diagram of different strategies used to reduce the band gap (E_g) of photocatalyst materials from UV into visible domain.

ible light driven photocatalyst. Indeed, naturally available (binary or higher order) photocatalysts are generally active in the UV-domain. To obtain a visible light driven photocatalyst, we could reduce the band gap of these existing binary oxides by using a doping approach or by elaborating ternary, quaternary or higher order compounds. These two strategies are briefly discussed below.

First Strategy: Metallic (transition, novel or rare earth elements) or non-metallic (nitrogen, carbon, sulfur etc.) ions dopants are added to the existing photocatalyst.

These photocatalysts, previously mentioned, are metallic cations with d^0 to d^{10} orbitals, and generally exhibit band gaps in the UV-domain. Doping these binary compounds with elements like Cu, Co, Fe, Pt, Ru, Cr, Rh, Pd, Ir etc., gives good performances for the photocatalytic production of hydrogen. It has been demonstrated that these doped metallic ions are generally playing the role of co-catalyst [3]. Such co-catalyst basically participates to the electron-hole separation, and hence enhances the life time of e-h pairs. In the other hand, a doping approach using non-metallic elements (N, S, P etc.) is also possible and introduces extra energy levels close to the band-edges (shown by thin red lines inside the gap). As a consequence, the band gap is reduced from UV to visible region. A series of works using both of these doping processes are discussed in the references [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

Second Strategy: Another strategy is based on the synthesis of ternary, quaternary or higher order compounds. The addition of a suitable extra element, in the binary compound's chemical formulation, gives rise to additional interactions/hybridizations on the band edges. The resulting band gap value could be significantly reduced (shown by the red slabs near the band edges in Fig. 1.7) from UV to visible range.

The challenges related to this field are discussed in detail herein [10, 11, 12, 13]. The fundamental point is that the use of ternary or quaternary oxides doped with nitrogen (oxynitride) appears quite promising in this aspect. Due to nitrogen, the VBT edge is moved upward, which is beneficial both in terms of the smaller band gap value and the VBT energy position. These photocatalysts are visible light driven, and capable for overall water splitting, having a good quantum efficiency (η), up to 30 %, with a longer stability. For instance, a recent work on the LaTiO_3 doped with nitrogen could be found in the reference [41].

1.5 Some other environmental applications of photocatalysis

Beyond the use of photocatalyst for solar-energy conversion, there are many other friendly environmental applications of photocatalysis, which are useful for the every day's human life. They are very briefly listed within TABLE 1.1, with their type, application area, and some examples. Even more detailed explanations of these applications are given in the literature [8, 14].

Table 1.1: Some other environmental applications of photocatalysis process.

Type	Application Field	Some Examples
Air purification	Air treatment	Air cleaning instruments and components etc.
Water purification	Water treatment	Disinfection and decontamination of water etc.
Self-cleaning surface	Housing and automobile	Indoor, outdoor house and automobile components etc.
Self-sterilization	Medical/Hospital places	Self-cleaning, self-sterilizing tools, and uniforms in medical research/hospital places etc.

2 Theoretical Tool for Computations: DFT

In the present chapter we will introduce the theoretical concepts which have been used in this PhD thesis work. More specifically, after discussing the basic concepts of the density functional theory (DFT), we will briefly review the methods going beyond DFT. Indeed, while DFT is well suited to describe ground-state properties, post-DFT approaches are needed to estimate excited-state properties. In this scenario, we will focus our discussion on hybrid functionals and semi-local potentials methods, allowing to describe optical properties (band gap, absorption capability from dielectric functions etc.). In addition, we will, briefly, consider calculations based on the Bethe-Salpeter equation (BSE) that allow the estimation of electron-hole interactions (excitonic effects).

2.1 Interacting electrons and nuclei

A solid can be considered as composed of heavy, positively charged particles (nuclei) and lighter, negatively charged particles (electrons). If such a solid system consists of N atoms having atomic number Z , we will have N nuclei, and $N \times Z$ electrons, *i.e.* a problem of $(N + N \times Z)$ electromagnetically interacting particles. Such a many-body problem requires quantum mechanics to be solved. The corresponding exact many-

particle total Hamiltonian is:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} \\
 &- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \\
 &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Where the mass of the nucleus at \mathbf{R}_i is M_i and mass of electron at \mathbf{r}_i is m_e . The first two terms are the kinetic energy operators for the nuclei and the electrons, respectively. The last three terms, respectively, describe the electron-nucleus, electron-electron, and nucleus-nucleus Coulomb interactions. Such an equation can not be solved exactly, except for simple systems, such as an isolated hydrogen atom. In order to solve the Schrödinger equation, by using the above Hamiltonian for realistic systems, we need to realize few approximations, which are listed in the DFT context.

2.2 The Born-Oppenheimer approximation

This approximation leads to the separation of the electronic and nuclear degrees of freedom. Indeed, the electronic mass is significantly much smaller than that of the nuclei. As a consequence, the electrons respond almost instantaneously to changes in the positions of the nuclei. Such an approximation has two important consequences on the Hamiltonian. Because the nuclei are fixed [51], their kinetic energy is zero and the potential energy due to nucleus-nucleus interactions become constant. Thus, the Hamiltonian given in the Eq. 2.1 is reduced to the so-called electronic Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{elec} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\
 &= \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

The resolution of the Schrödinger equation with \hat{H}_{elec} gives the electronic wave function, ψ_{elec} and the electronic energy, E_{elec} . It should be noticed that ψ_{elec} depends on the electron's coordinates, while the nuclear's coordinates enter only parametrically. The total energy, E_{tot} , of the whole system (electrons + nuclei) is then sum of an electronic term, E_{elec} and a constant nuclear term, E_{nucl} , given by:

$$E_{tot} = (E_{elec} + E_{nucl}) \quad (2.3)$$

In Eq. 2.2, the operator \hat{V}_{Ne} corresponds to an attractive potential often termed as the external potential, V_{ext} . In DFT the external potential is not necessarily limited to the effect of nuclear field on electrons, but may include external magnetic and/or electric fields.

2.3 The density functional theory (DFT)

The so-obtained electronic Hamiltonian of a quantum many-body problem, once after the Born-Oppenheimer approximation, is still too difficult to be solved exactly. One more important approximation is needed, which is related to the description of the electron's interdependence, leading to exchange and correlation interactions. Here, we will review the fundamental ideas related to the DFT (the so-called standard DFT).

2.3.1 The theorems of Hohenberg and Kohn

In 1964 Hohenberg and Kohn have formulated density functional theory as an exact theory of many-body systems by introducing two theorems [52]. DFT applies to any interacting particles in an external potential, $V_{ext}(\mathbf{r})$. The traditional formulation of the two theorems of Hohenberg and Kohn are as follows:

Theorem I: *There is an one-to-one correspondence between the ground-state density, $\rho_0(\mathbf{r})$ of a many-electron system and the external potential, $V_{ext}(\mathbf{r})$. As a consequence,*

the ground-state expectation value of any observable \hat{O} is a unique functional of the exact ground-state density.

$$\langle \psi | \hat{O}[\rho] | \psi \rangle = \hat{O}[\rho]. \quad (2.4)$$

For instance, \hat{O} being the electronic Hamiltonian, \hat{H}_{elec} the ground-state total energy functional has the form:

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{Ne} | \psi \rangle, \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Therefore, all properties of a system are completely determined from the given ground-state density $\rho_0(\mathbf{r})$, where the Hohenberg-Kohn density functional, $F_{HK}[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$ is universal for any many-electron system.

Theorem II *A universal functional for the energy $E[\rho]$ in terms of the density $\rho(\mathbf{r})$ can be defined, valid for any external potential, $V_{ext}(\mathbf{r})$. For any particular $V_{ext}(\mathbf{r})$, the exact ground-state energy of the system is the global minimum value of this functional, and the density $\rho(\mathbf{r})$ that minimizes the functional is the ground-state density $\rho_0(\mathbf{r})$.*

However, the explicit expression of the universal functional for the energy $E[\rho]$ is not known.

2.3.2 The Kohn-Sham equations

In 1965, Kohn and Sham proposed to replace the original interacting many-body problem by an auxiliary independent-particle problem [53]. Indeed they assumed that the ground-state density of the original interacting system is equal to that of some chosen non-interacting system. This leads to independent particles equations for the non-interacting system that can be solved exactly with all the difficult many-body terms included into an exchange-correlation functional, V_{xc} , of the density. In the standard DFT the exact

expression of the exchange-correlation energy (E_{xc}) is given by,

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.6)$$

It is a Coulomb interaction between an *electron* at \mathbf{r} and its exchange-correlation *hole* (having a value $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$) at \mathbf{r}' . In this stage we do not have accurate information on this quantity. Only, by assuming that V_{xc} is known, we can write explicitly the total energy functional:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_e^0[\rho] + V_{ee}^H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.7)$$

Where T_e^0 is the functional for the kinetic energy of a non-interacting electron-gas and V_{ee}^H is the electron-electron interaction energy, commonly known as the Hartree contribution. The corresponding Hamiltonian, called the Kohn-Sham Hamiltonian, has the form:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_e^0[\rho] + \hat{V}_{ee}^H[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] = \hat{T}_e^0[\rho] + \hat{V}_{eff}[\rho], \quad (2.8)$$

where the exchange-correlation potential is given by the *functional derivative* of exchange-correlation energy functional [54, 55, 56], calculated as:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.9)$$

The choice of Kohn and Sham, consisting to replace the difficult N -particles problem by N one-particle problems, implies to solve N Schrödinger equations. It leads to recast the problem using three interconnected equations, called the Kohn-Sham equations. The first one allows to construct the effective potential based on the electronic-density:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{eff}[\rho] &= \hat{V}_{ee}^H[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho], \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

The second equation uses the effective-potential on the N single-particle Schrödinger equations; to define the related single-particle wave function, $\phi_i(\mathbf{r})$, which are the N lowest energy (ϵ_i) eigenfunction of the Kohn-Sham equation,

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.11)$$

The third equation gives the expression of the exact ground-state density, $\rho(\mathbf{r})$ of the N -electron system, based on the so-obtained ϕ_i ,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

In summary, from a given electron density $\rho(\mathbf{r})$, we can deduce the effective potential which could then be used to obtain the single-particle wave functions ϕ_i , which in turn allow to determine the electron density $\rho(\mathbf{r})$. Therefore the Kohn-Sham equations have to be solved iteratively.

2.3.3 The exchange-correlation functionals

The density functional theory expressed in the Kohn-Sham scheme is still exact, apart from the preceding Born-Oppenheimer approximation. The unknown quantities inside the functional $E[\rho]$ have been progressively reduced to the universal Hohenberg-Kohn functional $F_{HK}[\rho]$, and finally to the exchange-correlation functional $\hat{V}_{xc}[\rho]$. At this level, it is now necessary to define an approximate form for the \hat{V}_{xc} in such a way to describe the system as accurately as possible.

The local (spin) density approximation (L(S)DA)

By explicitly separating the independent particle kinetic energy $T_e^0[\rho]$ and long-range Hartree terms $V_{ee}^H[\rho]$, Kohn and Sham showed that the remaining exchange-correlation functional $\hat{V}_{xc}[\rho]$ can be reasonably approximated as a local functional of the electronic

density, considering slowly varying electronic density [53]. In this paper, they proposed it as local density approximation (LDA) or more generally, the local spin density approximation, L(S)DA. In LDA the exchange-correlation functional has the following form:

$$\hat{V}_{xc}^{LDA} = \int_{Volume} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r}, \quad (2.13)$$

where $\epsilon_{xc}[\rho]$ is the exchange-correlation energy density of a uniform electron gas system having density ρ . It has been parametrized based on the Monte-Carlo calculations for an interacting homogeneous electron gas [57]. A similar expression (Eq. 2.13) can be obtained for L(S)DA by explicitly including the two spin contributions ($\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$, $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$) within the exchange-correlation energy density. Applying such an expression to a non-uniform system implies that the electron-density is considered to behave as an homogeneous electron gas locally. As a consequence, LDA is expected to perform well for systems with a slowly varying density. Practically, such a condition is rarely satisfied. However, LDA appears to be very accurate in many cases [49].

The generalized gradient approximation (GGA)

One way to improve the LDA, is to make the exchange-correlation functional not only dependent on the local density, but also the on gradient of the density. This approximation is called the Generalized Gradient Approximation (GGA). In this formalism the exchange-correlation functional (Eq. 2.13) is written as

$$\hat{V}_{xc}^{GGA} = \int_{Volume} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r}. \quad (2.14)$$

In many cases, GGA works slightly better than the LDA. A detailed discussion on the different types of GGA functionals could be found in the reference [269] and the references herein. However, there are two main drawbacks:

- While there is only one LDA functional, due to the unique definition for the ϵ_{xc} ,

several versions of GGA exist, due to different strategies to incorporate the density gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$.

► In practice, few free parameters could be included in the GGA functionals. In such cases, the free parameters are usually fixed based on experimental data of the system to be studied and thus GGA computations become non *ab initio*.

2.4 Beyond standard DFT

By using a suitable form of the *exchange correlation* functional, $\hat{V}_{xc}[\rho]$ the calculated eigenfunctions and eigenvalues from the Kohn-Sham equations (Eq. 2.11) remain unphysical for interpreting the excited states properties of a many-electrons system. In this scenario, better estimates of the quasiparticle spectrum can be obtained by going beyond the standard DFT approximations, those have been discussed so far. In this post-DFT situation, the so-called “Hybrid-DFT” methods, where a certain fraction of Hartree-Fock exchange is combined with a LDA/GGA-functional is a fruitful choice [68, 69, 70, 74, 140]. Other methods, which are more accurate, exist (GW, TDDFT) [79, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 92, 93, 94, 95, 96, 224]. However, they appear to be computationally more expensive and not well-suited for the investigation of large systems, i.e. with hundred of atoms in the unit cell. A block diagram of the different levels of theory is given in Fig. 2.1, those used nowadays in material science studies. Indeed, the density functional theory is a ground-state one-particle equation theory. In this section our purpose is to focus our discussion on two approaches going beyond DFT, which have been used during the present thesis work:

- the hybrid approaches, which mimic the excited-state one-particle equation, allowing to describe the quasiparticle;
- the BSE formalism, which is based on a two-particle equation, allowing to describe the electron-hole interaction.

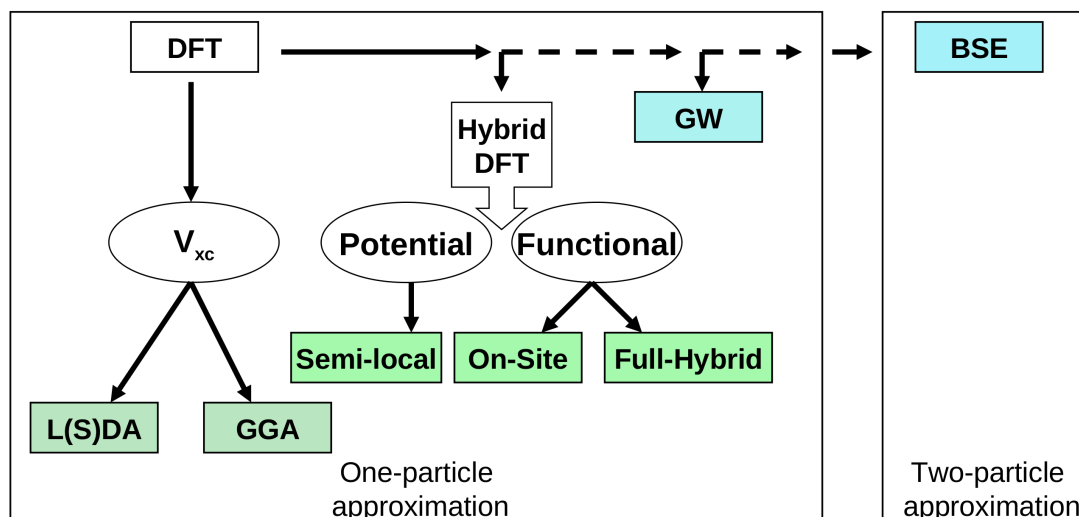


Figure 2.1: A general scheme to represent the so-discussed DFT formalism, from standard DFT to beyond of it, up to BSE. The blocks highlighted by color are representing the functional type.

2.4.1 Advanced semilocal and Hybrid functionals

While standard DFT calculations provide reliable total energies and ground state properties for many classes of materials, it is well known that the quasiparticle spectrum is in principle not well described. For example the energy band gaps of semiconductors and insulators are typically underestimated by about 50% in LDA/GGA calculations [74, 269] and even the exact Kohn-Sham gap misses the integer discontinuity Δ_{XC} . In the context of the present PhD thesis this is a severe restriction since an accurate estimate of the band gap, as one of the fundamental properties of photocatalytic materials, is essential. In addition it is even necessary to predict more advanced properties like band positions with respect to the redox potentials of water etc. The Hybrid-DFT functionals have been implemented into a wide range of DFT codes, such as VASP [67] and WIEN2k [73]. However, in these hybrid approaches the non-local Hartree-Fock exchange is rather difficult to obtain and computationally very expensive. In the present PhD work, we have mainly used three different approaches: (i) an onsite-hybrid functional, (ii) an full-

hybrid functional, and (iii) an hybrid semi-local potential. These three approaches are briefly described in this subsection.

On-site hybrid functional

The onsite-hybrid DFT approach is available in the WIEN2k code and consists to apply HF only inside the atomic spheres and only to one particular orbital. Thus it can be used only for localized electrons. This approach depends on one parameter, i.e. the α value, which control the fraction of HF exchange correction inside the atomic spheres, such as:

$$E_{xc}^{onsite-hybrid}[\rho] = E_{xc}^{SL}[\rho] + \alpha (E_x^{HF}[\Psi_{corr}] - E_x^{SL}[\rho_{corr}]) \quad (2.15)$$

where E_{xc}^{SL} is the underlying semilocal (SL) functional, which in the present thesis was the PBE functional. It should be noted that the onsite-hybrid functional will not allow a proper description of the band gap of *sp*-semiconductors. For these systems we should use a full-hybrid functional or the mBJ hybrid potential.

Screened full-hybrid functional

In contrast to the onsite-hybrid approach, the full-hybrid functional is applied to all electrons. The relating equation is then similar to the previous one:

$$E_{xc}^{full-hybrid} = E_{xc}^{SL} + \alpha (E_x^{HF} - E_x^{SL}) \quad (2.16)$$

However, such calculation are then one or two orders of magnitude more expensive. A solution to improve the computational efficiency of such full-hybrid calculations is to consider only the short-range part of E_x^{HF} an E_x^{SL} . Such methods are called “screened” hybrid functionals [108].

Here, we have used the range separated screened hybrid density functional named HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [68, 69], as implemented in the VASP code [70]. Mainly,

the conventional HSE (HSE06) type calculations are performed, where 25% of the short-range PBE-GGA exchange, $E_{ex}^{PBE,SR}$ part is replaced by 25% HF short-range exchange (α) $E_{ex}^{HF,SR}$, keeping 100% of the PBE-GGA correlation part (E_{cor}^{PBE}). Then the exchange-correlation energy E_{xc}^{HSE06} is given as:

$$E_{xc}^{HSE06} = E_{ex}^{PBE,LR}(\mu) + 1/4E_{ex}^{HF,SR}(\mu) + 3/4E_{ex}^{PBE,SR}(\mu) + E_{cor}^{PBE}. \quad (2.17)$$

Where the μ is the screening range separation parameter between long-range (LR) and short-range (SR) interactions. A default value for HSE06 functional of 0.2\AA^{-1} is used in our calculations. From the available data on Fig. 2.2, we have concluded that it has almost same level of accuracy than MBJLDA with similar discrepancies for Ar, MgO and ZnO.

Hybrid semi-local potential

This last category corresponds to the use of a semilocal approximation to an atomic *exact exchange* potential and a screening term. Recently, F. Tran and P. Blaha have developed a local potential called the modified Becke-Johnson (MBJ) potential [74], which is probably the first local potential that yields energy band gaps close to experiment (Fig. 2.2). The MBJLDA type potential as it is proposed by F. Tran *et al.* [74, 141], is a parametrized version of the Becke and Johnson's (BJ) [171] optimized effective potential method to reproduce the shape of the exact exchange of atoms in which the LDA correlation energy is added. Then the modified BJ exchange-correlation, $E_{xc}^{MBJ}(r)$ is proposed as,

$$E_{xc}^{MBJ}(r) = c \left(E_x^{BR}(r) + (3 - 2/c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \right) + E_{cor}^{LDA}(r), \quad (2.18)$$

where c is some real fractional number, $E_x^{BR}(r)$ is Becke and Roussel (BR) [172] exchange potential energy, $\tau_\sigma(r)$ is the kinetic energy density and $\rho_\sigma(r)$ is the electronic density.

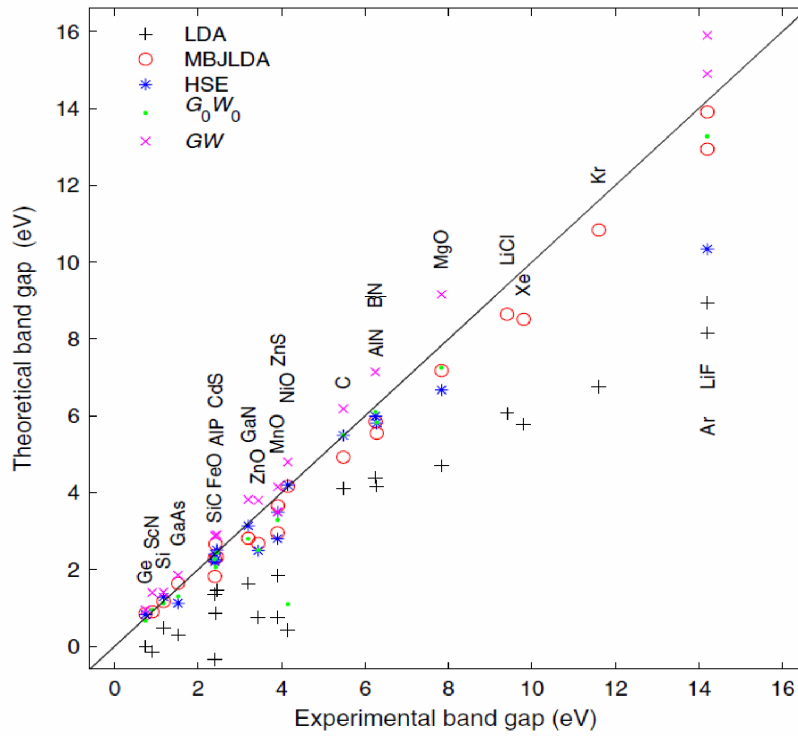


Figure 2.2: Theoretical vs. experimental band gaps for several semiconducting and insulating materials using various methods [74].

The value of c is linearly proportional to the square root of the average of $\frac{|\Delta\rho|}{\rho}$. The Eq. 2.19 is chosen in such a way that, for a certain constant electronic density ρ , the LDA exchange potential energy $E_x^{LDA}(r)$ will be approximately equal to $-(3/\pi)^{1/3}(2\rho\sigma)^{1/3}$, which will be independent on c . The value of c is calculated self-consistently using the Eq. 2.19

$$c = \gamma + \beta \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2}, \quad (2.19)$$

where γ (a constant, with a value of -0.012) and β ($=1.023\sqrt{a_0}$) are two free parameters and $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11}$ m, is the Bohr radius.

Hence, the MBJLDA potential is based on an approximate Slater-potential (as local approximation to Hartree-Fock) and a screening term of the density, its gradient, the Laplacian and the kinetic energy density as input. The strength of the various terms is determined from an average of $\nabla\rho/\rho$ and thus no specific input is needed. From this point this MBJLDA formalism is not a semi-empirical method but a semi-local potential method. From Fig. 2.2, the accuracy of this method is demonstrated. Specifically, noticeable differences are present mainly for the inert elements Ar, Kr, Xe, for insulators MnO, FeO, SiC and for d^{10} oxide ZnO. Otherwise, It has an accuracy similar or sometimes even better than very cumbersome GW calculations [108].

However, in contrast to the two previous methods, the MBJ approach proposes a correction on the XC-potential, and not on the XC-energy functional, thus E_{xc} is taken from LSDA and the energies and forces cannot be used.

2.4.2 BSE formalism

Optical excitations in solids are sometimes described in the independent particle approximation (IPA) using the quasiparticle states of DFT (or GW) calculations. However, the frequency dependent dielectric function $\varepsilon(\omega)$ in the IPA may have little in common with the experimental situation because excitations are based on a two particle process and the missing electron-hole correlation (or exciton) can strongly affect the calculated

optical response of a material when these excitonic effects are strong.

In the present thesis work, the exciton properties are obtained from the resolution of the Bethe-Salpeter equation (BSE) [104], which maps the full many-body Schrödinger equation onto a two-body Schrödinger-like equation for an electron and a hole forming an exciton. The wavefunctions $\Phi^\lambda(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ of the zero-momentum excitons are expanded in products of valence (hole) $\phi_{v\mathbf{k}}$ and conduction (electron) $\phi_{c\mathbf{k}}$:

$$\Phi^\lambda(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{v\mathbf{k}} A_{v\mathbf{k}}^\lambda \phi_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_h) \phi_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}_e) \quad (2.20)$$

where $v\mathbf{k}$ denotes an elementary excitation taking place at a point \mathbf{k} of the Brillouin zone, from a valence (v) to a conduction (c) band. The above excitonic wavefunction is, thus, expressed as a linear combination of “elementary” excitations. The related expansion coefficients $A_{v\mathbf{k}}^\lambda$ are obtained in an approximate manner by solving an effective eigenvalue problem with the BSE Hamiltonian:

$$\sum_{v'\mathbf{k}'} H_{v\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{BSE} A_{v'\mathbf{k}'}^\lambda = E^\lambda A_{v\mathbf{k}}^\lambda \quad (2.21)$$

In this formalism, only direct transitions leading to excited states with infinite lifetime are considered, assuming the absence of exciton-phonon coupling. The effective BSE Hamiltonian is a sum of three terms,

$$H_{v\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{BSE} = H_{v\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{diagonal} + H_{v\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{direct} + H_{v\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{exchange} \quad (2.22)$$

which are defined as,

$$H_{v\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{diagonal} = (\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}) \delta_{vv'} \delta_{cc'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.23)$$

where the excitation energy is defined by the energy difference $(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})$.

$$H_{v\mathbf{k},v'\mathbf{k}'}^{direct} = - \int \phi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{v'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \phi_{c'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.24)$$

$$H_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'}^{exchange} = \int \phi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r})\phi_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\bar{v}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\phi_{v'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')\phi_{c'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'. \quad (2.25)$$

The direct-interaction term H^{direct} describes the screened Coulomb attraction (W) between the hole and the electron.

$$W(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \int V^{Coulomb}(\mathbf{r}')\varepsilon^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

The necessary dielectric matrix (ε) is calculated within the RPA¹ including local-field effects [72]. The term $H^{exchange}$ involves only short-range part of the bare Coulomb interaction (\bar{v}). This term is important because it acts on the spin-space and stabilize the triplet states (respect of the Hund's rule).

Finally, neglecting the direct and the exchange terms leaves only the diagonal part of the BSE Hamiltonian ($H^{diagonal}$), which leads to the independent electron-hole approximation (i.e. IPA). More details on these different terms can be found in references [88, 102]. The strength of such effects depends to some extent on the atomic structure of a compound. From a point of view of band structure, parallel valence and conduction bands often lead to delocalized excitons in reciprocal (k) space and thus to their real-space localization. Let's illustrate the interest of such BSE calculations through the investigation of the e-h interaction in the layered delafossite CuAlO_2 layered compound [270]. It should be noted that layered structures are expected to enhance the localization of the electron-hole pairs. Indeed, the electron-hole correlations are rather strong in this compound. Figure 2.3 shows the probability to find a hole on a Cu site when an excited electron is located at the central Cu site. It illustrates two types of excitons:

- one corresponding to a localized exciton, i.e. the hole and electron are essentially localized at the same atomic site (Fig. 2.3a);

¹The RPA formalism introduced by D. Bohm and D. Pines during 1952-53 in series of their works [105, 106]. The principle purpose of such approximation is to include the weak screened Coulomb interaction within the total electronic potential, summing with the applied external potential. If such an external potential has only one frequency the dielectric response function could be calculated via self-consistent cycle (SCF) in electronic structure calculation tools [67, 73].

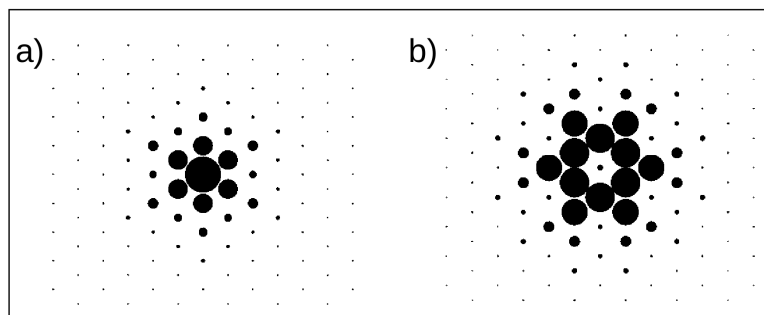


Figure 2.3: Real-space distribution of the lowest excitons in CuAlO_2 . Polarization a) perpendicular, and b) parallel to the hexagonal-c axis. The dots indicate the periodic images of the rhombohedral unit cell in the plane perpendicular to the hexagonal-c direction. The size of the dots are proportional to the probability of finding a hole inside the Cu atomic sphere assuming that an electron is inside the central Cu atomic sphere [270].

- one corresponding to a delocalized exciton, i.e. the hole and electron are on different atomic sites separated by a distance of about 10-50 Å (Fig. 2.3b). In this second case, the probability of e-h recombination is reduced due to the larger distance between the two particles.

2.5 DFT calculations in practice

When starting a DFT investigation of material's properties, there are at least fifty different DFT software packages which are available nowadays [107]. Generally, to choose a suitable DFT package few important key points must be verified [114, 115].

1. *The choice of the basis set (plane wave or localized type) to expand the Kohn-Sham eigenfunctions;*
2. *The way of treating the interactions of semicore and valence electrons;*
3. *The numerical methods used to obtain the eigenstates of Kohn-Sham Hamiltonian;*
4. *The choice of a suitable exchange-correlation functional.*

The basis set used in the code should give an easier format of the Hamiltonian matrix, that will reduce the computational load. Meanwhile the basis functions within the basis

set should be well suited in order to get reasonable results. Considering all these aspects, we have picked up two DFT packages, namely WIEN2k [73] and VASP [67] those are used for computations. A brief description will be given in this section.

2.5.1 WIEN2k code

The WIEN2k code is developed by P. Blaha and K. Schwarz *et al.* It allows an accurate estimation of the ground state properties for a given compound based on DFT. Many functionalities are proposed, allowing to go beyond DFT: LDA+U, on-site hybrid and full hybrid functional calculations etc. The main advantages of this package are listed below:

- *The calculated ground state properties are inside the DFT accuracy. Indeed, WIEN2k is known as the method of choice for DFT benchmarks in the solid;*
- *This method is an all-electron and full-potential one. As a consequence, it allows the investigation of properties sensitive to core electrons. In addition, there is no problem of transferability related to the description of the electrostatic potential;*
- *Total energy, atomic forces could be easily calculated. It is then possible to relaxed an atomic structure (atomic coordinates). However, the stress tensor is not calculated, thus an automatic relaxation of the cell parameters is not possible;*
- *The code is parallelized in an efficient manner. It allows to use supercomputers and to treat large systems with hundreds of atoms in a cell;*
- *The code allows the simulate a wide range of material's properties, such as structural, electronic, optical properties (elastic constants, NMR spectroscopy, X-Ray, XPS, EELS...);*
- *A web interface provides a clear guidance at each levels of the calculation.*

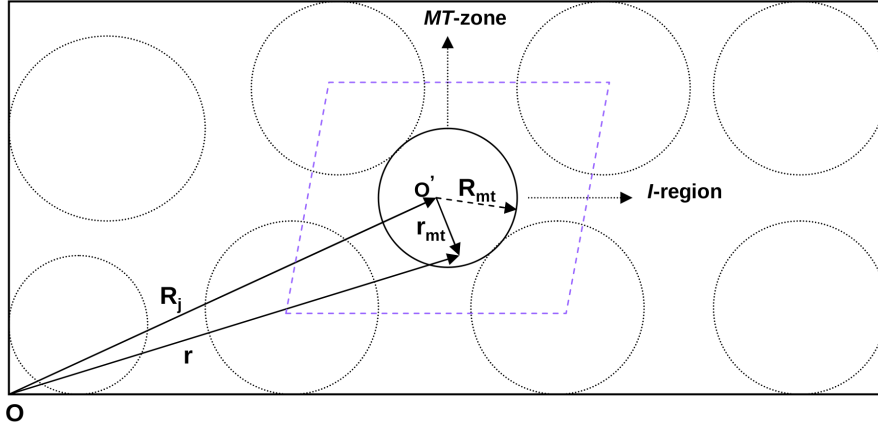


Figure 2.4: A scheme of the APW formalism adopted in the LAPW method.

Basis set in WIEN2k: Linearized Augmented Plane Waves (LAPW) plus Local Orbitals (LO)

The WIEN2k package basically uses, a plane wave based basis set called as Linearized Augmented Plane Wave (LAPW), which is an improvement over the very earlier works of Slater *et al.*, proposed in 1937, on the Augmented Plane Wave (APW) formalism [112]. The fundamental idea of this APW method is to divide the materials space (here for crystalline system) into two different regions. Around each atomic sites a spherical zone is considered, called the *Muffin Tin (MT)* zone, those are non-overlapping spheres. In between the *MT*-zones the space is called the *Interstitial (I)* region. Hence two different types of basis sets are chosen for expressing the single particle wave functions. A schematic representation of this formalism is given in Fig. 2.4, where a spherical atomic site centered around the point O' having a radius \mathbf{R}_{mt} is shown. In the interstitial region, a plane wave functions expansion is used, given by Eq. 2.27 as,

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.27)$$

where $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, \mathbf{k} is a wave vector and \mathbf{K} is the reciprocal lattice vector in the first Brillouin zone, using a Bloch's representation [113]. $\phi_{\mathbf{k}_n}$ is normalized over the unit cell volume Ω . Whereas in the *MT*-zone a linear combination of radial functions times spherical harmonics $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ are used by considering a spherical symmetry $V(\mathbf{r}_{mt})$. The single-particle wave function is then given by Eq. 2.28

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \sum_{l,m} [A_{lm}^{LAPW} u_l(\mathbf{r}_{mt}, E_{1,l}) + B_{lm}^{LAPW} \dot{u}_l(\mathbf{r}_{mt}, E_{1,l})] Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.28)$$

Where u_l is the solution of a radial Schrödinger type equation and \dot{u}_l is the first order energy derivative of u_l at energy $E_{1,l}$ of a l -like band. The coefficients A_{lm}^{LAPW} and B_{lm}^{LAPW} are function of \mathbf{k}_n and calculated by matching with value and slope of basis functions in the *I*-region.

Further improvement of the LAPW basis functions are achieved during the linearization by clearly defining the semicore and valence electrons [115, 118]. Indeed, some other additional basis functions are added to the LAPW basis, i.e. Local Orbitals (LO). These LOs are composed of two different radial functions, u_l at two different energy eigenvalues, $E_{1,l}$ and $E_{2,l}$. The resulting wavefunction is then: Eq. 2.29,

$$\phi_{lm} = [A_{lm}^{LO} u_l(\mathbf{r}_{mt}, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{u}_l(\mathbf{r}_{mt}, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} u_l(\mathbf{r}_{mt}, E_{2,l})] Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.29)$$

Where the coefficients A_{lm}^{LO} , B_{lm}^{LO} and C_{lm}^{LO} are independent of \mathbf{k}_n . They are calculated by using the constraint that both the slope and value are zero at the interface between *MT*-zone and *I*-region.

This combined basis set is used for the expansion of the Kohn-Sham eigenstates construction, such as:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_n a_n \phi_{\mathbf{k}_n}, \quad (2.30)$$

where the coefficients a_n are calculated by using the Rayleigh-Ritz principle [55, 56]. This formalism is called the (LAPW+LO) method. Finally, in the case of strongly localized atomic orbitals, known to converge very slowly, further improvement of this LAPW method is proposed in the code that could be found in these references [119, 120, 121, 122, 123, 124, 125] known as the (APW+lo) method.

Electrostatic potential in WIEN2k: Full-potential

In the general form, the potential of the LAPW (or APW+lo) method is expanded in the same manner than the wave function in the MT -zone and I -region. This way to treat the potential is shape-independent and known as the *Full Potential* Method. In the I -region the potential is given as,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.31)$$

where $V_{\mathbf{K}} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ and in the MT -zone the potential is given by Eq. 2.32,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{LM} V_{LM}(\mathbf{r}) Y_{LM}(\theta, \varphi). \quad (2.32)$$

2.5.2 VASP code (Vienna ab-initio Simulation Package)

The Vienna ab-initio Simulation package (VASP) is developed by G. Kresse and J. Hafner *et al.* As WIEN2k, it allows the determination of the ground state properties for a given compound based on DFT. In addition, many functionalities are also available to go beyond standard DFT: LDA+U, HSE hybrid functional, GW etc. The main advantages of this package are listed below:

- *The calculated ground state properties are inside the DFT accuracy (as in WIEN2k);*
- *A complete library of highly improved pseudopotentials are provided for all the elements of the periodic table;*

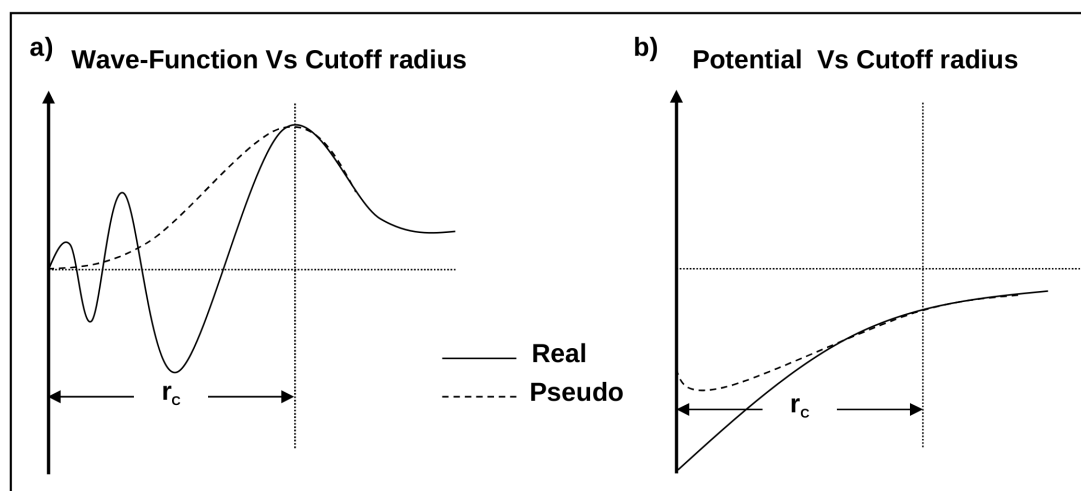


Figure 2.5: An arbitrary description of a) nodal type wave function and b) corresponding potential energy are drawn against the cutoff radius (r_c).

- Total energy, atomic forces and cell stress could be easily calculated. It is then possible to fully relax an atomic structure (cell parameters and atomic coordinates);
- The code is parallelized in an efficient manner. It allows to use supercomputers and to treat large systems with hundreds of atoms in the unit cell;
- The code allows the simulate a wide range of material's properties, such as structural, electronic, optical properties (elastic constants, NMR spectroscopy, X-Ray, XPS, EELS etc.).

Basis set in VASP: Plane wave based Projector Augmented Wave (PAW) method

Nowadays, the VASP code is based on a plane wave based Projector Augmented Wave (PAW) approach, originally introduced by P. E. Blöchl [113]. A scheme is presented in Fig. 2.5 to demonstrate the wave function behavior and its corresponding potential from a full- and pseudo-potential approach. In the part (a) the behavior of real (solid line) and pseudo (dashed line) wave functions is presented, whereas in the part (b) the potential vs the atomic radius (r_c) (equivalent with \mathbf{R}_{mt} in the previous Fig. 2.4). The most important point is that by using PAW formalism the complex nodal part of all

electron (AE) real wave function ($\psi_{n\mathbf{k}}^{AE}$) (solid line of Fig. 2.5a) is replaced by a soft pseudo (PS) part ($\psi_{n\mathbf{k}}^{PS}$) (dashed line of Fig. 2.5a) by maintaining orthogonality between valence and core wave function. Using a linear transformation the $\psi_{n\mathbf{k}}^{AE}$ is reconstructed from $\psi_{n\mathbf{k}}^{PS}$, which is given by,

$$\psi_{n\mathbf{k}}^{AE} = \psi_{n\mathbf{k}}^{PS} - \sum_i (|\phi_i^{PS}\rangle \langle p_i^{PS} | \psi_{n\mathbf{k}}^{PS} \rangle) + \sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle \langle p_i^{PS} | \psi_{n\mathbf{k}}^{PS} \rangle). \quad (2.33)$$

The single particle AE wave function are calculated from the scalar relativistic Schrödinger type equation for a non-spinpolarized i -th atom at some reference energy and the projector function p_i^{PS} is constructed purely from stepwise mathematical procedure [78, 114]. Here by subtracting a PS and adding an AE contributions, respectively, from total PS wave function the final charge density is obtained, which has exactly the same moments and multipoles around each atom site than AE charge density. In the same way the total energy operator is also constructed without any ambiguity from the superposition of onsite and plane wave terms in PAW method.

Electrostatic potential in VASP: PAW Pseudopotential

The concept of plane wave based pseudopotential method is to use a pseudized form of the potential for core electrons, those are not affecting the valence (Fig. 2.5b). The potentials of different elements in VASP package are based on ultra-soft PAW pseudopotentials. The main drawback of this method is due to non-linear behaviors of exchange interactions for core and valence electrons [273].

2.6 Thesis Aim: Theoretical studies of the electronic and optical properties of photocatalytic materials

In the three next chapters, our main results obtained during these three years are summarized. The aim of the present PhD was to investigate the electronic and optical

properties of photocatalytic materials based on first-principles calculations. Indeed, a photocatalytic reaction involving a solid/liquid or solid/gas interface implies the following steps:

- the optical excitation of the photocatalyst (here an inorganic semiconductor compound). For instance, such an excitation, to be efficient in the case of the solar water splitting, implies that the semiconductor band gap is higher than 1.23 eV (see chapter 2);
- hence the excitons are efficiently photo-generated, the electron-hole recombination should be reduced as much as possible to favor the migration of the charge carriers from the bulk to the surface of the photocatalyst;
- then the electrons (holes) will participate to the reduction (oxidation) half-reaction if the CBB (VBT) alignment is well-suited with respect to the redox level of the organic species of interest.

In chapter 3 and 4, the first step (optical absorption capability) is considered respectively for a series of binary compounds and two phases of BiVO_4 , a visible-light driven photocatalytic compound. The second step (exciton properties) is treated in chapter 4 for the two BiVO_4 phases, interpreting BSE calculations. Finally, the third step (redox reactivity) is at the heart of chapter 5, in which we proposed two original approaches, named the “modified vacuum approach” and the “helium-slab approach”. These two approaches offer a way to define a universal energy reference for any semiconductor materials. Indeed, periodic DFT calculations doesn’t allow to compare the VBT and CBB energy levels of two different compounds. Based on our approaches, such a comparison appears possible and allows the estimation of the redox reactivity of the related compounds with respect to the organic molecules, located at the interface with the photocatalyst.

One important aspect is not treated in the present report, namely the effect of the interface morphology on the photocatalytic properties. Such calculations require to have a

good knowledge of the surface atomic structure (surface orientation, chemical nature...) and dynamical aspects cannot be neglected anymore. Here, our purpose is to properly treat all the preliminary mechanisms, for which a theoretical understanding is required to better understand the emergence of the photocatalytic properties in a given compound.

3 Comparison: Experimental vs. DFT Computations

At the beginning of the present PhD, both WIEN2k and VASP codes were proposing hybrid approaches in their last package's version. Our first aim was, then, to check the ability of these new tools in terms of optical band gap prediction. In a second step, we were also interested to estimate their propensity to properly describe the optical properties of photocatalytic semiconductor materials. The present chapter proposes such a discussion based on the comparison of our GGA, HSE06 and MBJLDA calculations with the available experimental data (mainly from ellipsometry), for a series of 26 binary compounds.

3.1 Structural details of B3 and B4 compounds

A series of 16 zinc-blende (B3) and 10 wurtzite (B4) compounds have been considered, with the chemical formulations $M^{III}Q$ ($M^{III} = \text{Al, Ga, In}$ and $Q = \text{N, P, As, Sb}$) and $M^{II}X$ ($M^{II} = \text{Zn, Cd}$ and $X = \text{O, S, Se, Te}$). Fig. 3.1 presents the unit cell of B3 and B4 systems. More details about their lattice parameters and unit cell volumes are gathered in TABLE 3.1¹. The B3 system belongs to the $F\bar{4}3m$ (No. 216) space group, while the B4 system exhibits a $P6_3mc$ (No. 186) hexagonal space group. For all systems, we have considered their stable phase at room temperature.

¹The corresponding references are given also on the respective row. Once double references are noted, then the left one is for the B3 and right one for B4 system.

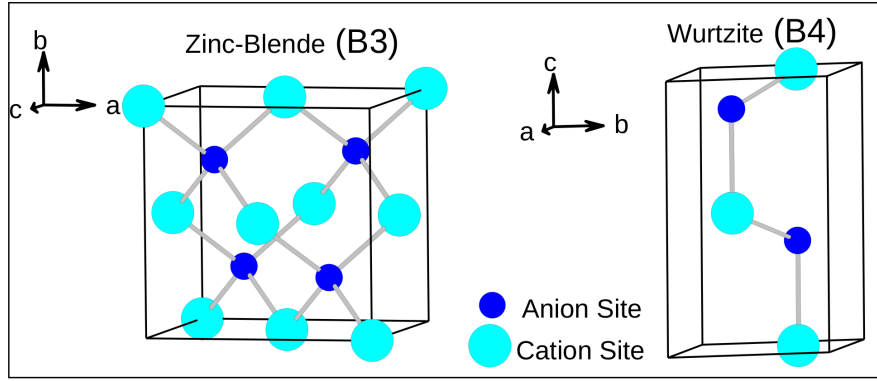


Figure 3.1: Unit cell of conventional wurtzite (right) and zinc-blende (left) structures. The corresponding viewing direction are given on the left for each system.

Table 3.1: At room temperature ($\sim 300\text{K}$) experimental structural information on lattice parameters and cell volume per formula unit of the unit cell configuration of B3 and B4 systems are given those are used for computation.

Compounds	B3		Reference	B4		B4 Volume(\AA^3)
	$a_{1c}(\text{\AA})$	Volume(\AA^3)		$a_{1h}(\text{\AA})$	$c_{1h}(\text{\AA})$	
AlN	-	-	[152]	3.1120	4.9809	20.8850
AlP	5.4670	40.8500	[153]	-	-	-
AlAs	5.6602	45.3303	[154]	-	-	-
AlSb	6.0959	56.6300	[155]	-	-	-
GaN	4.3640	20.7775	[156],[152]	3.1894	5.1861	22.8450
GaP	5.4508	40.4875	[262]	-	-	-
GaAs	5.6521	45.1390	[263]	-	-	-
GaSb	6.0959	56.6325	[157]	-	-	-
InN	-	-	[158]	3.5400	5.7040	30.9500
InP	5.8689	50.5375	[264]	-	-	-
InAs	6.0602	55.6375	[159]	-	-	-
InSb	6.4790	67.9927	[160]	-	-	-
ZnO	4.6290	24.7975	[268],[161]	3.2499	5.2066	23.8100
ZnS	5.4750	41.0300	[162],[163]	3.8195	6.2552	39.5150
ZnSe	5.6700	45.5700	[162],[164]	3.9960	6.6260	45.8150
ZnTe	6.0795	56.1605	[265],[156]	4.2730	6.9890	55.2550
CdO	-	-	[165]	3.5817	5.6659	31.4750
CdS	5.8304	49.5513	[260],[166]	4.1360	6.7130	49.7250
CdSe	6.0000	54.0000	[261],[167]	4.2990	7.0100	56.1000
CdTe	6.4827	61.1115	[168],[169]	4.5700	7.4800	67.6450

3.2 Computational details

Our calculations have been realized using the PBE-GGA functional, as parametrized by Perdew, Burke, and Ernzerhof [63] in both VASP and WIEN2k. On top of these PBE-GGA calculations, the HSE06 hybrid functional has been used in the VASP code, and the MBJLDA semi-local potential in WIEN2k. All important parameters necessary to reproduce the present results are gathered in Tables 3.2 and 3.3, respectively for VASP and WIEN2k.

Table 3.2: Essential input parameters *i.e.* the valence band (VB) states, core radius (r_c) and cutoff energy (E_c) on each atom used for computations in plane-wave based PAW basis.

Atoms	VB	r_c (a.u.)	E_c (eV)
B	$2s^2 2p^1$	1.85	269.3
Al	$3s^2 3p^1$	1.90	240.3
Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	2.30	282.7
In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	2.50	239.2
Zn	$3d^{10} 4s^2$	2.30	276.7
Cd	$4d^{10} 5s^2$	2.30	274.3
N	$2s^2 2p^3$	1.85	279.7
P	$3s^2 3p^3$	1.90	270.0
As	$4s^2 4p^3$	2.10	208.7
Sb	$5s^2 5p^3$	2.30	172.1
O	$2s^2 2p^4$	1.85	282.9
S	$3s^2 3p^4$	1.90	280.0
Se	$4s^2 4p^4$	2.10	211.6
Te	$5s^2 5p^4$	2.30	175.0

For the Brillouin-zone integration, a Γ -centered k-mesh of $(12 \times 12 \times 12)$ for B3 structure is used, leading to a 72 irreducible k-points. Whereas, for the B4 structures, a $(14 \times 14 \times 8)$ k-mesh is used, leading to 120 irreducible k-points.

Table 3.3: Input parameters for MBJLDA type computations within the (FLAPW+lo) basis choice, within the WIEN2K package.

Compounds	Atoms	B3 VB	B3 R_{MT} (a.u.)	B3 c-value	B4 VB	B4 R_{MT} (a.u.)	B4 c-value
AlN	Al				$3s^23p^1$	1.77	1.65138
	N				$2s^22p^3$	1.77	
AlP	Al	$3s^23p^1$	2.22	1.31751			
	P	$3s^23p^3$	2.22				
AlAs	Al	$3s^23p^1$	2.30	1.35785			
	As	$3d^{10}4s^24p^3$	2.30				
AlSb	Al	$3s^23p^1$	2.48	1.31592			
	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$	2.48				
GaN	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	1.77	1.76771	$3d^{10}4s^24p^1$	1.83	1.74523
	N	$2s^22p^3$	1.77		$2s^22p^3$	1.83	
GaP	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	2.22	1.44071			
	P	$3s^23p^3$	2.22				
GaAs	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	2.30	1.47541			
	As	$3d^{10}4s^24p^3$	2.30				
GaSb	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	2.48	1.42169			
	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$	2.48				
InN	In				$4d^{10}5s^25p^1$	2.01	1.70679
	N				$2s^22p^3$	2.01	
InP	In	$4d^{10}5s^25p^1$	2.39	1.45233			
	P	$3s^23p^3$	2.39				
InAs	In	$4d^{10}5s^25p^1$	2.46	1.47458			
	As	$3d^{10}4s^24p^3$	2.46				
InSb	In	$4d^{10}5s^25p^1$	2.50	1.42708			
	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$	2.50				
ZnO	Zn	$3d^{10}4s^2$	2.00	1.93326	$3d^{10}4s^2$	1.97	1.95465
	O	$2s^22p^4$	1.77		$2s^22p^4$	1.74	
ZnS	Zn	$3d^{10}4s^2$	2.36	1.60384	$3d^{10}4s^2$	2.30	1.61194
	S	$3s^23p^4$	2.09		$3s^23p^4$	2.04	
ZnSe	Zn	$3d^{10}4s^2$	2.44	1.57837	$3d^{10}4s^2$	2.42	1.58583
	Se	$3d^{10}4s^24p^4$	2.17		$3d^{10}4s^24p^4$	2.15	
ZnTe	Zn	$3d^{10}4s^2$	2.50	1.48835	$3d^{10}4s^2$	2.50	1.49283
	Te	$4d^{10}5s^25p^4$	2.32		$4d^{10}5s^25p^4$	2.31	
CdO	Cd				$4d^{10}5s^2$	2.16	1.92904
	O				$2s^22p^4$	1.91	
CdS	Cd	$4d^{10}5s^2$	2.50	1.63046	$4d^{10}5s^2$	2.50	1.67706
	S	$3s^23p^4$	2.23		$3s^23p^4$	2.22	
CdSe	Cd	$4d^{10}5s^2$	2.50	1.60054	$4d^{10}5s^2$	2.50	1.60081
	Se	$3d^{10}4s^24p^4$	2.29		$3d^{10}4s^24p^4$	2.32	
CdTe	Cd	$4d^{10}5s^2$	2.50	1.50857	$4d^{10}5s^2$	2.50	1.51215
	Te	$4d^{10}5s^25p^4$	2.50		$4d^{10}5s^25p^4$	2.50	

3.3 Optical band gap estimation

An accurate description of optical properties requires a quantum mechanical treatment. Both scattering and absorption properties of an insulating compound are related to the dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, which describes the linear response of the electronic structure to the electric field of the incident light of energy $\hbar\omega$. The optical properties of a solid vs. ω can be determined experimentally by electron energy loss spectroscopy (EELS), ellipsometry or UV-visible spectroscopy, and theoretically by electronic band structure calculations. Here, we compared our calculations with experimental data deduced from ellipsometry measurements. In all cases, the optical band gap has been determined using the “tangent approach”, as illustrated in Fig. 3.2 for the scheelite and zircon phases of BiVO_4 [37, 45]. The tangent lines used to extract

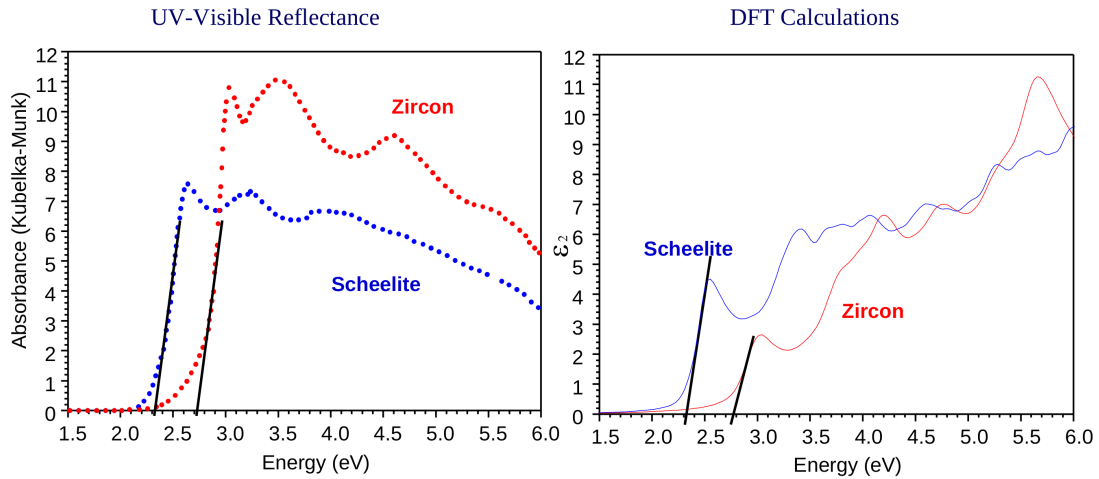


Figure 3.2: On the left panel, experimentally measured UV-visible diffuse reflectance spectra of scheelite and zircon phase of the BiVO_4 compound [45] and the comparable quantity, ε_2 from our calculation is in the right panel.

the experimental and theoretical optical band gap values are shown with a solid black line. Such a method is used here for the B3 and B4 compounds to get their optical band

gap values² from DFT calculated ε_2 data.

Comparison between PBE-GGA, HSE06 and MBJLDA

Before comparing our calculations with the available experimental data, let's compare the simulated dielectric functions deduced from PBE-GGA, HSE06 and MBJLDA. Fig. 3.3 shows such a comparison for B3-ZnS and B4-GaN compounds. In both cases, the real (ε_1) and imaginary (ε_2) parts of the dielectric function are represented. It clearly appears that the PBE-GGA optical gap is significantly smaller than the HSE06 and MBJLDA ones, which are nearly the same. However, the PBE-GGA spectra are quite similar in shape than the HSE06 and MBJLDA ones. Such an observation confirms the validity of the scissors operator approach (Fig. 3.4), which consists to simulate optical properties based on a PBE-GGA band structure that is corrected by a rigid shift, i.e. a scissors operator (SO), between the VBT and CBB, in such a way to reproduce the experimental band gap. Previously, we were using such a scissors operator strategy. However, here, our aim is to be able to predict the optical properties of photocatalytic compounds without the preliminary knowledge of the experimental band gap. The use of a level of theory allowing an accurate prediction of both the band gap and the energy-dependence of the dielectric function is, thus, needed.

Comparison between theory and experiment

To confirm the present analysis, based on two compounds only (B3-ZnS and B4-GaN), we are now comparing theoretical and experimental optical band gaps for a series of 26 compounds (Figs. 3.5-3.6). In such figures, an excellent agreement between experimental and theoretical optical band gap values will be visualized by points located along the diagonal, i.e. $E_g(\text{exp}) = E_g(\text{theo})$. As expected, a bad agreement between theory and experiment is obtained with PBE-GGA, with a standard deviation of 1.39 eV.

²Here, the term *Optical Band gap* is specifically used to define the band gap calculated from the optical spectra, ε_2 . It differs to the *Electronic Band gap*, which is deduced from the band structure.

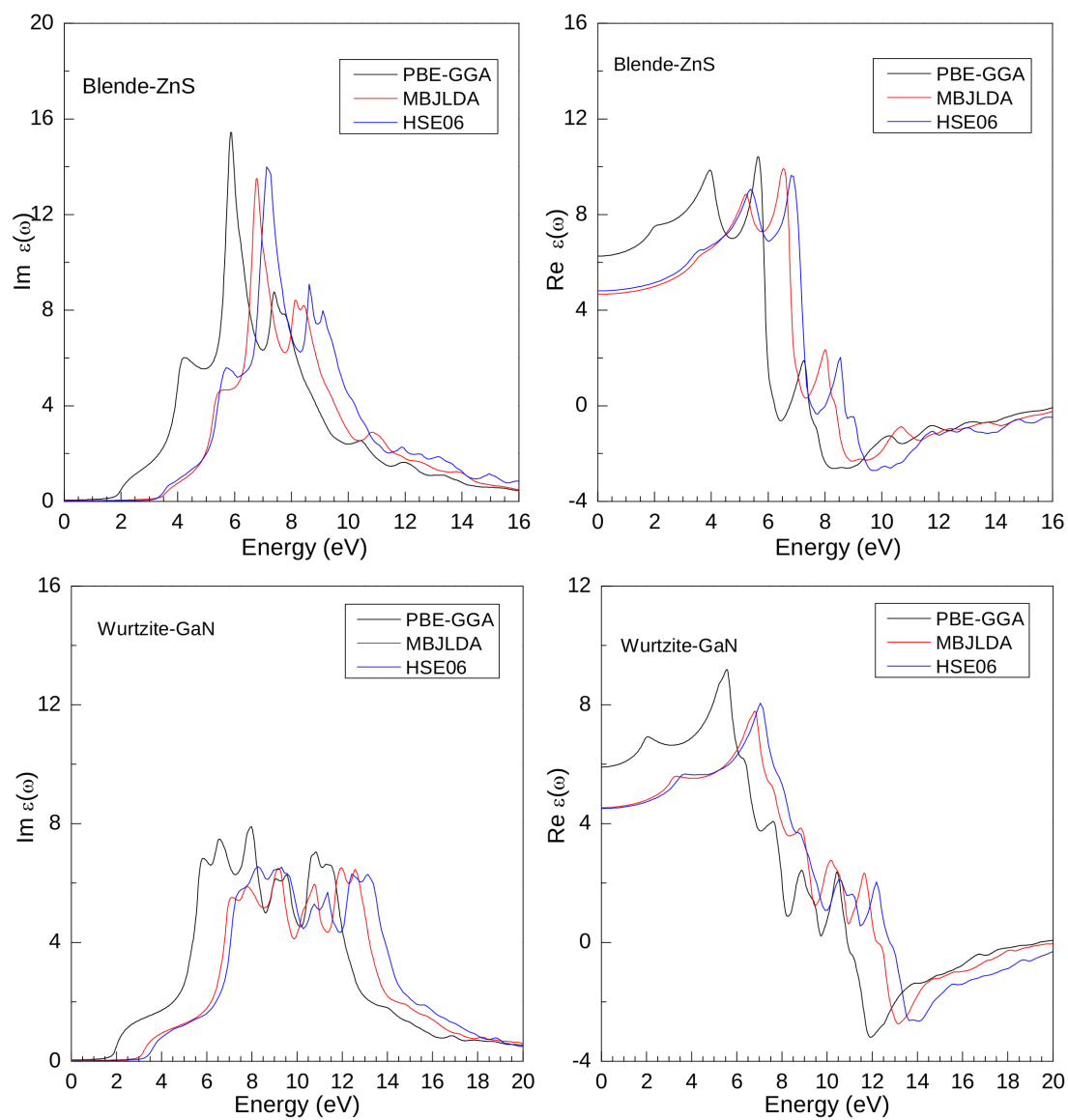


Figure 3.3: The calculated dielectric function of B3-ZnS (top two panels) and B4-GaN (bottom two panels) from DFT (PBE-GGA) and hybrid-DFT (MBJLDA, HSE06).

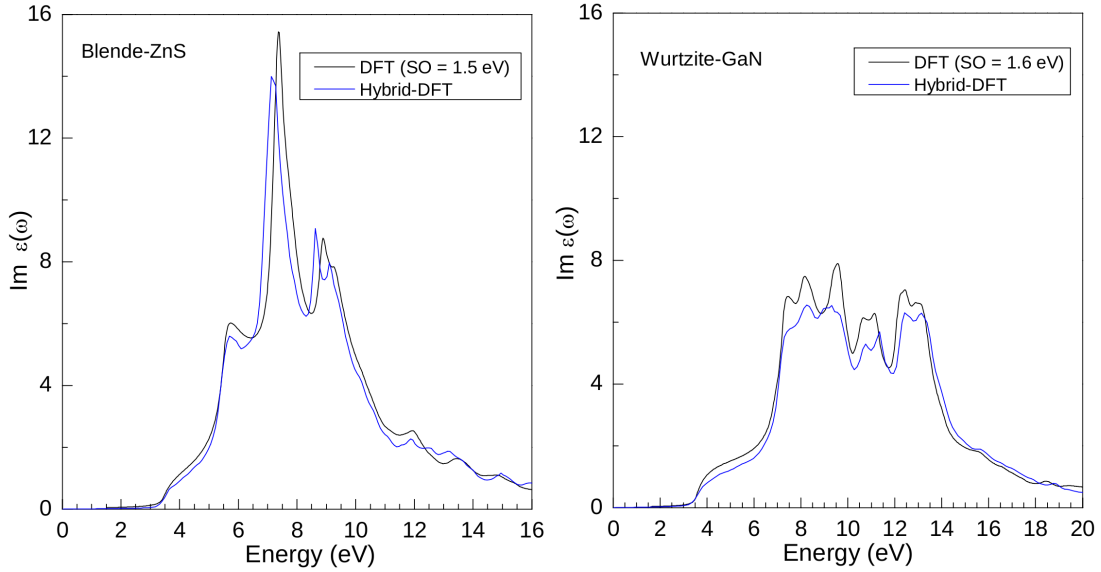


Figure 3.4: Left panel: A SO=1.5 eV is applied on DFT calculated $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of B3-ZnS; and Right panel: A SO=1.6 eV is applied for B4-GaN system.

Indeed PBE-GGA significantly underestimates the optical band gap values for the 26 compounds. In contrast, both HSE06 and MBJLDA provide a good description of the experimental optical band gap, with a similar standard deviation of 0.22 eV. It should be noted that one point is not properly described either by HSE06 or MBJLDA. It corresponds to the compound B4-ZnO, for which HSE06 and MBJLDA optical band gap values are, respectively, 2.6 and 2.5 eV, while the experimental value is 3.44 eV. Such a discrepancy is well-known and is related to the improper treatment of the $\text{Zn}(3d^{10})$ orbitals [70, 74]. In such a case, the solution consists to use a higher mixing parameter, i.e. $\alpha > 0.25$ [76], in order to reproduce the lower energy position of the $\text{Zn}(3d^{10})$ and then reduce its interaction with the valence band states. Similar problems may occur with the others d^{10} elements (Ga, In, Cd), but to a smaller extent. In addition, this effect depends on the nature of the valence band, i.e. the energy separation between the d^{10} states and the valence band states. By removing B4-ZnO from our analysis the standard deviations are reduced to 1.29, 0.14 and 0.12 for PBE-GGA, HSE06 and

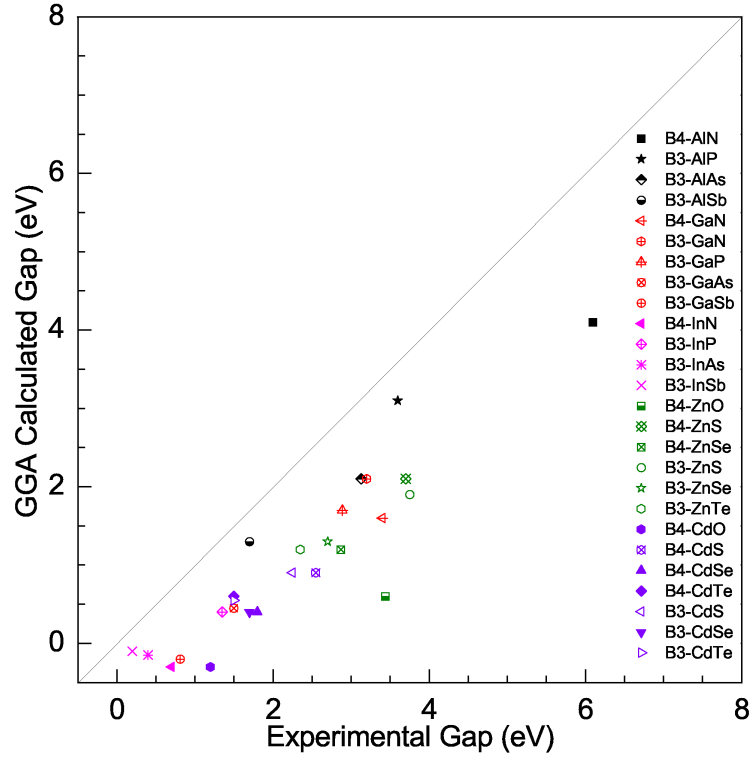


Figure 3.5: The experimental direct band gap vs. the GGA calculated optical band gap for these B3 and B4 compounds.

MBJLDA, respectively. As a conclusion, using HSE06 or MBJLDA, we could predict the optical band gap with an accuracy of about 0.15 eV.

3.4 Analysis of dielectric function

Now that we know the accuracy of the hybrid methods to predict optical band gaps, we should consider their ability to properly reproduce the frequency (or energy) dependence of the dielectric function, i.e. $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Here we will compare digitized experimental ellipsometry data of $\varepsilon_2(\omega)$ with our HSE06 calculations.

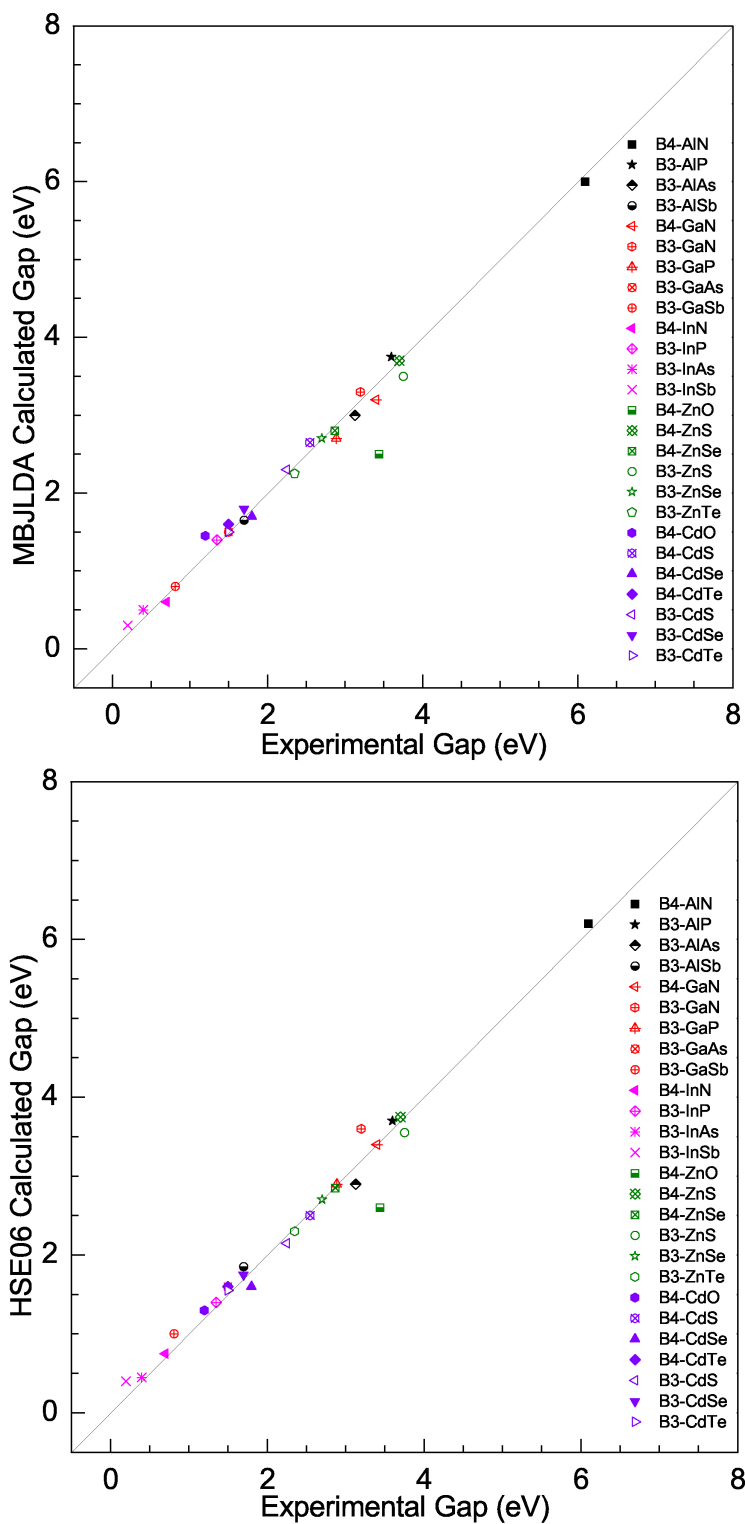


Figure 3.6: The experimental direct band gap vs. the hybrid-DFT (on the top panel MBJLDA and on the bottom panel HSE06 data) calculated optical band gap for these B3 and B4 compounds.

3.4.1 Aluminum compounds AlQ (Q = N, P, As, Sb)

Four Aluminum compounds have been considered, one B4-type (AlN) and three B3-type structures (AlP, AlAs and AlSb), corresponding to their stable phase at room temperature. These compounds are known for their large direct band gap values [173]. Our main results are gathered in TABLE 3.4, i.e. PBE-GGA, MBJLDA, HSE06 and experimental data. In addition, in Fig. 3.7, a comparison of the experimental and HSE06 calculated $\varepsilon_2(\omega)$ function is given. A first look at Fig. 3.7 evidenced the good agreement between experimental and HSE06 data. However, while the optical gap values are well-reproduced, some differences are observed in terms of peak intensities. It should be noted, that the present calculations do not include excitonic effects which are expecting to play a significant role on the low-energy part of these spectra. The worst agreement in terms of $\varepsilon_2(\omega)$ shape is for B4-AlN, which is a direct band gap with an experimental value of about 6.0-6.2 eV [178, 179, 180]. However, as shown in TABLE 3.4, the HSE06 calculated value (6.2 eV) is very close to the experimental one, in comparison to the PBE-GGA one (4.1 eV).

3.4.2 Gallium compounds GaQ (Q = N, P, As, Sb)

Similarly, Fig. 3.8 and TABLE 3.5 provide our main results for the Gallium series. Except excitonic effects, which induce additional peaks in the low-energy region of the spectra, the agreement between HSE06 calculations and experiment is very good. For GaN, it should be noted that the two phases (B3 and B4) have been considered, and the calculations reproduce the peak positions are well-reproduced in both cases. More precisely, for B4-GaN, above the optical gap (3.4 eV), absorption peaks have been experimentally observed at $\sim 7, 8, 9,$ and 14 eV [196]. In our HSE06 simulation, we can identify absorption peaks at $\sim 7, 8, 9,$ and 13 eV. Such results are also in good agreement with previous LDA+GW calculations using the Linear Muffin Tin Orbital (LMTO) method, within the Atomic Sphere Approximation (ASA) [197].

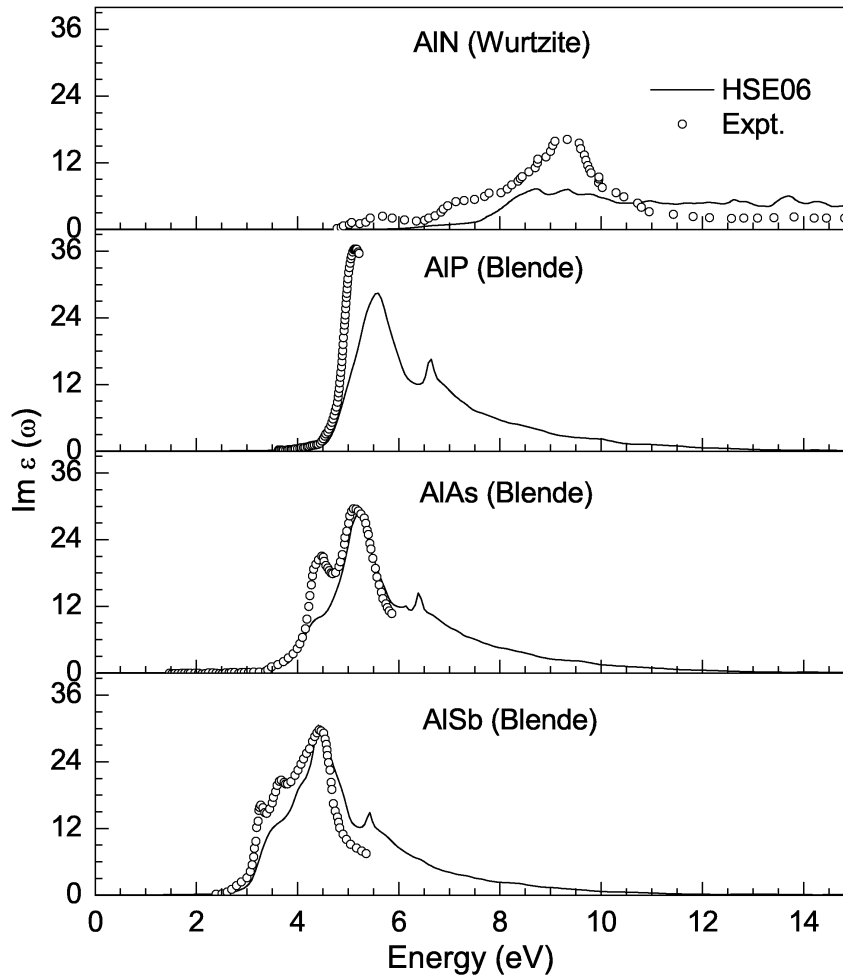


Figure 3.7: Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \epsilon(\omega)$ of all AlX (X=N, P, As, Sb) structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).

Table 3.4: Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n) for Aluminum-compounds. References [a]: [137](GGA, FLAPW), [142](LDA+GW+RPA, PP), [181](LDA+GW, PP), [183](LCAO); References [b]: [173], [178], [179], [180], [182], [184], [185];

System	PBE-GGA	MBJLDA	HSE06	Previous Calculations ^a	Expt. ^b
			Value of E^0 (eV)		
B4-AlN	4.1	6.0	6.2	5.31-6.06	6.0-6.2
B3-AlP	3.1	3.8	3.7	2.51	3.6
B3-AlAs	2.1	2.9	3.0	2.37	3.13
B3-AlSb	1.3	1.65	1.85	1.94	1.61
			Value of ϵ_0		
B4-AlN	4.64	3.70	3.82	4.1	4.68-4.84
B3-AlP	8.68	6.98	6.98		7.6
B3-AlAs	9.78	7.68	7.79	7.60	8.16
B3-AlSb	11.85	9.30	9.36		9.88-10.24
			Value of n		
B4-AlN	2.154	1.924	1.954	2.025	2.1-2.3
B3-AlP	2.946	2.642	2.642		2.75-3.1
B3-AlAs	3.127	2.771	2.791	2.757	3.204
B3-AlSb	3.442	3.049	3.059		3.362

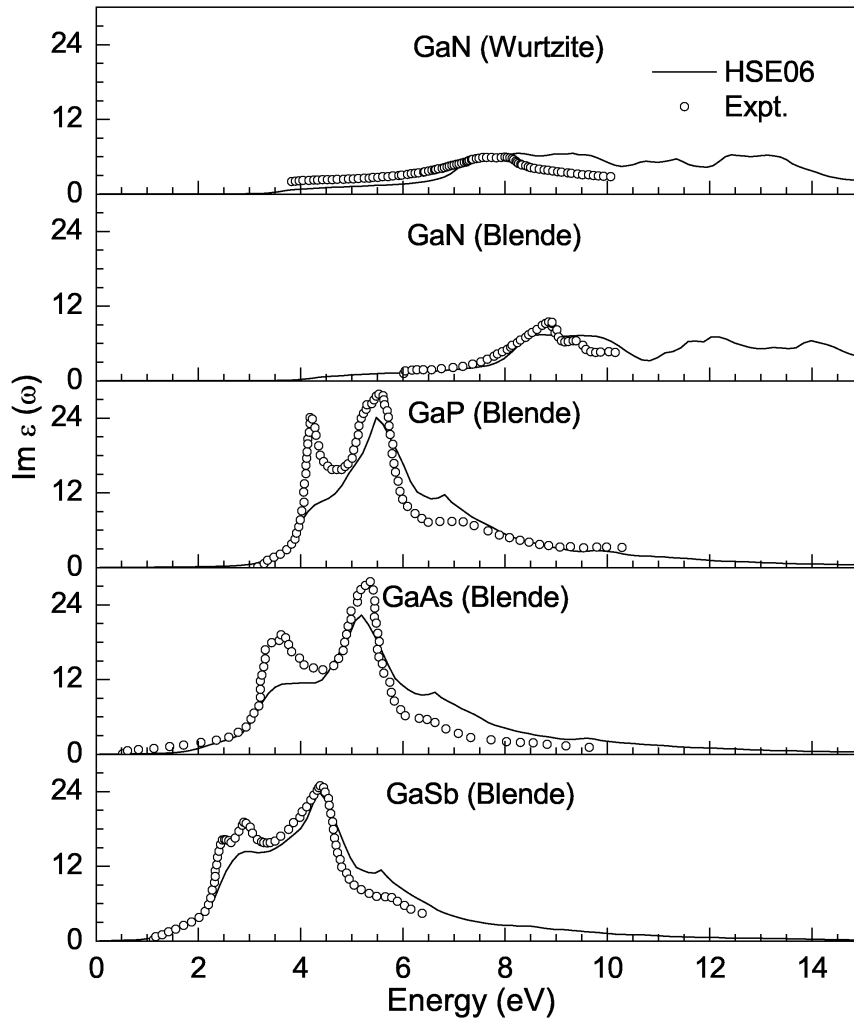


Figure 3.8: Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of all GaX (X=N, P, As, Sb) structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).

Table 3.5: Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n) for Gallium-compounds. References [a]: [134](LDA, LMTO-ASA), [137](GGA+GW, FLAPW), [140](HSE06, PP), [196](EPM), [197](LDA+GW+RPA, LMTO-ASA), [199](LDA, PP), [200](ENP); References [b]: [173], [174], [188], [190], [192], [195];

System	PBE-GGA	MBJLDA	HSE06	Previous Calculations ^a	Expt. ^b
Value of E^0 (eV)					
B4-GaN	1.6	3.2	3.4	2.4, 2.92	~3.4
B3-GaN	2.1	3.3	3.6	2.7-3.38	3.2-3.3
B3-GaP	1.7	2.7	2.9		2.89
B3-GaAs	0.45	1.5	1.6	1.33	1.5
B3-GaSb	-0.2	0.8	1.0	0.82	0.81
Value of ϵ_0					
B4-GaN	5.90	4.54	4.50	4.68	5.35
B3-GaN	5.52	4.40	4.39	5.71	5.35
B3-GaP	10.81	8.31	8.07		8.4-9.11
B3-GaAs	13.90	9.91	10.04	10.95	10.58-10.9
B3-GaSb	18.84	12.60	13.19		13.6
Value of n					
B4-GaN	2.428	2.131	2.121	2.163	2.313
B3-GaN	2.349	2.098	2.095	2.389	2.313
B3-GaP	3.288	2.883	2.830		2.898-3.018
B3-GaAs	3.728	3.148	3.169	3.309	~3.256
B3-GaSb	4.341	3.550	3.632		3.688

3.4.3 Indium, Zinc and Cadmium compounds and conclusion

We have done a similar analysis for the following compounds:

- InQ with Q = N, P, As, Sb (see Fig. 3.9 and TABLE 3.6);
- ZnX with X = O, S, Se, Te (see Fig. 3.10 and TABLE 3.7);
- CdX with X = O, S, Se, Te (see Fig. 3.11 and TABLE 3.8).

In all case, we obtained similar agreement than in the two previous cases. All these results clearly demonstrate the ability of the present HSE06 calculations to properly reproduce the energy dependence of the dielectric dielectric function, *i.e.* the optical properties, for a wide range of binary compounds, containing Al, Ga, In, Zn, Cd, N, P, As, Sb, O, S, Se and Te elements. However, while the HSE06 functional allows to go beyond standard DFT approaches, *i.e.* offering a correct description of the excited states, it remains a one-particle theory. Thus, the excitonic effects cannot be described using such an approach, and needed the use of a two-particles theory, at least. In the next chapter, we will discuss this point considering the resolution of the Bethe-Salpeter equation, allowing to characterize the excitons in two phases of the visible light driven photocatalyst BiVO₄.

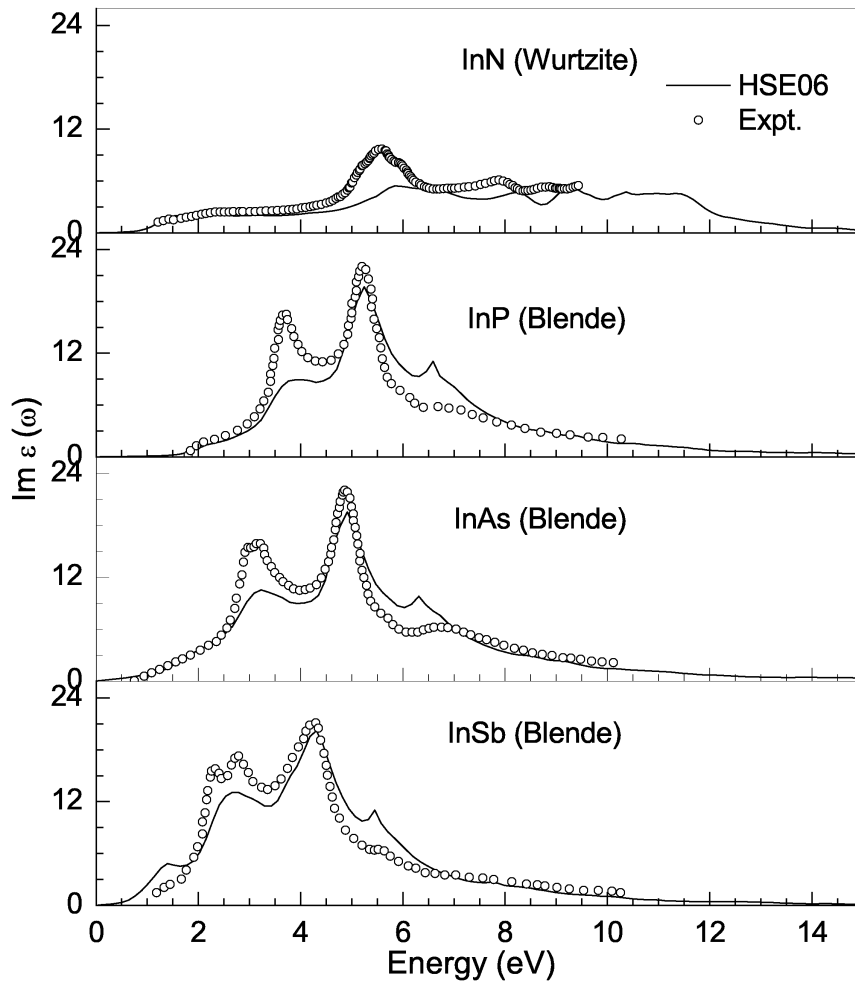


Figure 3.9: Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of all InX (X=N, P, As, Sb) structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).

Table 3.6: Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n_0) for Indium-compounds. References [a]: [140](HSE06, PP), [200](ENP), [202](LDA+GW, PP); References [b]: [173], [201], [205], [206];

System	PBE-GGA	MBJLDA	HSE06	Previous Calculations ^a	Expt. ^b
			Value of E^0 (eV)		
B4-InN	-0.3	0.6	0.75	0.82	0.7
B3-InP	0.4	1.4	1.4	1.49	1.35
B3-InAs	-0.15	0.5	0.45	0.42	0.36, 0.42
B3-InSb	-0.1	0.3	0.40	0.28	0.18, 0.24
			Value of ϵ_0		
B4-InN	13.62	6.33	5.66	7.33	6.6
B3-InP	11.39	8.38	8.29		9.55-9.79
B3-InAs	17.57	10.52	13.24		11.8
B3-InSb	19.58	12.68	14.81		16.8
			Value of n		
B4-InN	3.691	2.516	2.379	2.707	2.569
B3-InP	3.375	2.895	2.879		~3.1
B3-InAs	4.192	3.243	3.639		3.435
B3-InSb	4.425	3.561	3.838		4.099

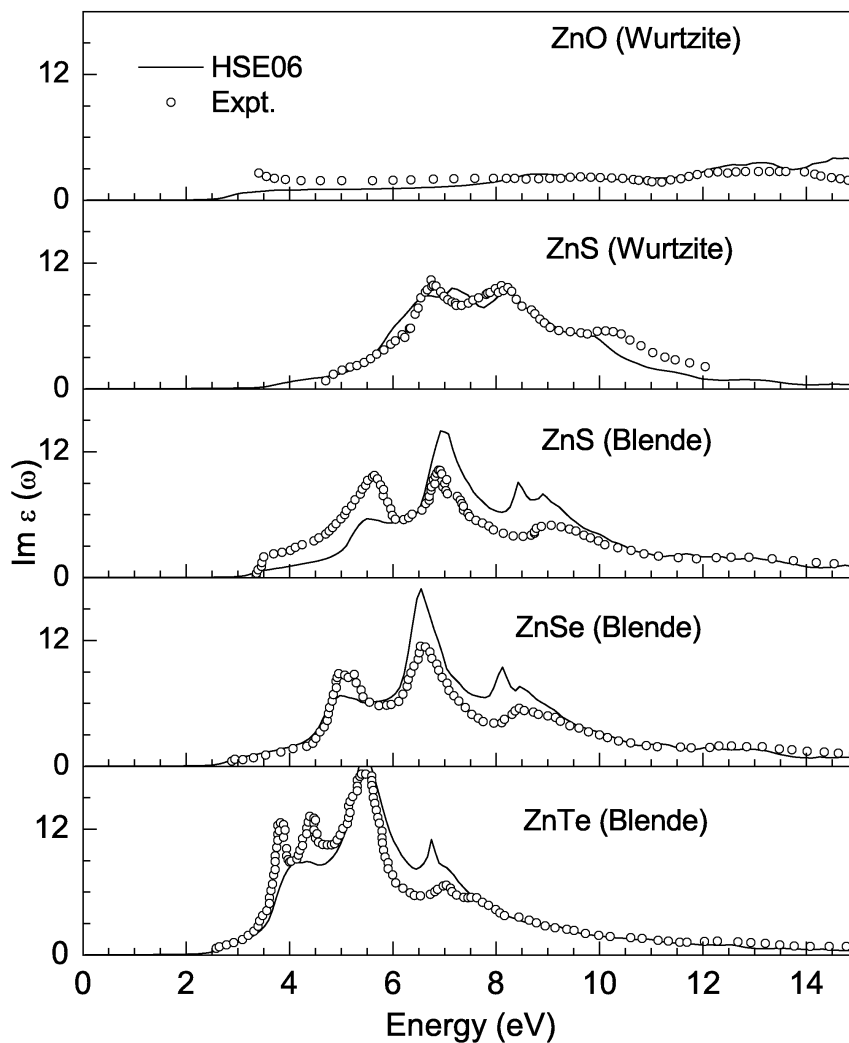


Figure 3.10: Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of B4-ZnO,S and B3-ZnS,Se,Te structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).

Table 3.7: Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n_0) for Zinc-compounds. References [a]: [147](LDA+GW, PP), [108, 76](HSE06), [141](MBJLDA), [183](LCAO), [145](LMTO+GW), [207](LDA, Full Potential LMTO), [208](LDA+GW), [212](GGA-PW91), [215](LMTO+GW), [216](ETBT), [217](EPM); References [b]: [173], [174], [214];

System	PBE-GGA	MBJLDA	HSE06	Previous Calculations ^a	Expt. ^b
Value of E^0 (eV)					
B4-ZnO	0.6	2.5	2.6	2.71, 3.4, 3.64	3.44
B4-ZnS	2.1	3.7	3.75	3.06, 3.8	3.7-3.8
B4-ZnSe	1.2	2.8	2.85		2.874
B4-ZnTe	1.2	2.2	2.3		
B3-ZnO	0.5	2.5	2.3	2.2	
B3-ZnS	1.9	3.5	3.55	3.81	3.75
B3-ZnSe	1.3	2.7	2.7	2.7	2.69
B3-ZnTe	1.1	2.25	2.3	2.25	2.35
Value of ϵ_0					
B4-ZnO	5.05	3.05	2.96	~3.7	~3.75
B4-ZnS	6.17	4.73	4.49		5.7
B4-ZnSe	7.34	5.42	5.62		
B4-ZnTe	8.91	6.85	6.51		
B3-ZnO	4.99	3.07	3.45	5.54	
B3-ZnS	6.25	4.66	4.91		5.7
B3-ZnSe	7.16	5.34	5.70		5.4-6.2
B3-ZnTe	8.69	6.65	6.96		6.2
Value of n					
B4-ZnO	2.247	1.746	1.720	~1.924	~1.936
B4-ZnS	2.484	2.175	2.119		2.387
B4-ZnSe	2.709	2.328	2.371		
B4-ZnTe	2.985	2.617	2.551		
B3-ZnO	2.234	1.752	1.857		
B3-ZnS	2.500	2.159	2.216		2.387
B3-ZnSe	2.676	2.311	2.387		2.323-2.490
B3-ZnTe	2.948	2.579	2.638		2.490

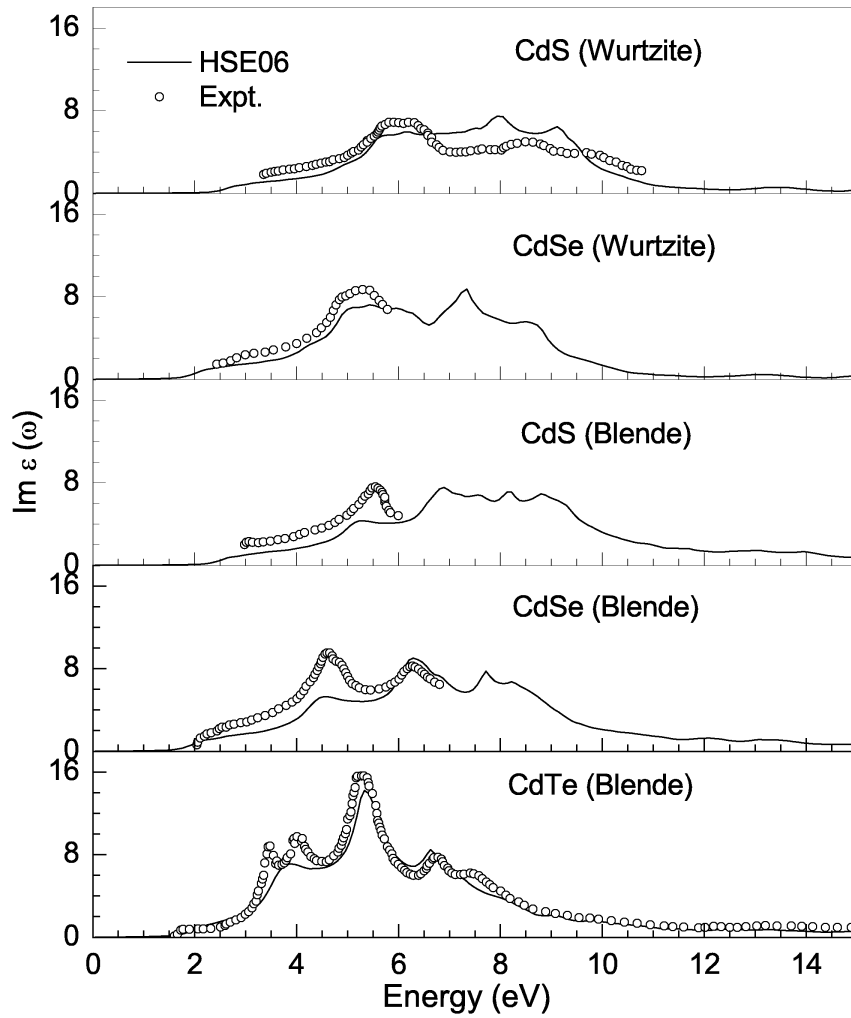


Figure 3.11: Imaginary part of the dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ of B4-CdS,Se and B3-CdS,Se,Te structures. The calculated data from HSE06 functional (solid lines) are compared with experimental data (open circles).

Table 3.8: Optical band gap (E^0), static dielectric constants (ϵ_0) and corresponding static value of refractive index (n) for Cadmium-compounds. References [a]: [147](GW, PP), [200](ENP),[212](GW, PP), [213](HSE03+GW, PP), [223](LDA-SCOPW), [224](GW); References [b] [173], [174], [225];

System	PBE-GGA	MBJLDA	HSE06	Previous Calculations ^a	Expt. ^b
Value of E^0 (eV)					
B4-CdO	-0.3	1.45	1.3	0.9	1.2
B4-CdS	0.9	2.65	2.5	2.79	2.55
B4-CdSe	0.4	1.7	1.6	1.91	1.77
B4-CdTe	0.6	1.6	1.7	1.80	1.6
B3-CdS	0.9	2.3	2.15	2.16,2.83	2.25
B3-CdSe	0.4	1.8	1.75	2.01	1.8
B3-CdTe	0.55	1.5	1.55	1.76	1.50
Value of ϵ_0					
B4-CdO	8.58	3.50	3.52		
B4-CdS	6.29	4.49	4.23		5.35
B4-CdSe	7.78	5.33	5.51		6.25
B4-CdTe	8.73	6.59	6.40		
B3-CdS	6.13	4.48	4.85		
B3-CdSe	8.03	5.43	5.64		
B3-CdTe	9.07	6.69	6.60		6.7
Value of n					
B4-CdO	2.929	1.781	1.876		
B4-CdS	2.508	2.119	2.057		2.313
B4-CdSe	2.789	2.309	2.347		2.250
B4-CdTe	2.955	2.567	2.530		
B3-CdS	2.476	2.117	2.202		
B3-CdSe	2.834	2.330	2.375		
B3-CdTe	3.011	2.587	2.569		2.588

4 Local-field, Optical Anisotropy, and Excitons in BiVO₄

In the previous chapter we evidenced that using hybrid functional DFT calculations, it appears possible to have an accurate estimation of the optical band gap and optical properties for a wide range of binary compounds. The main advantage of such a hybrid formalism is that it could be applied to “realistic” systems, i.e. with large unit cells. However, in some specific situations more advanced methods are requested. Here is the purpose of the present chapter, which is devoted to the investigation of the optical and excitonic properties of the visible-light photocatalytic compound BiVO₄. In a first step, we will show how the inclusion of Local Field Effects (LFE) is crucial to properly reproduce the Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) data of BiVO₄. In a second step, we will show how strong is the optical anisotropy in BiVO₄. Finally, to properly investigate the properties of the electron-hole pair in BiVO₄, we will interpret calculations based on the Bethe-Salpeter Equation (BSE) which have been realized in collaboration with Robert Laskowski at Vienna University.

4.1 Context of the study

Although the first investigations on BiVO₄ was focused on its ionic conductivity [237] and ferroelastic [238, 239, 240] properties, it is now considered as one of the most promising candidate for solar-to-hydrogen conversion processes operating in the visible light range

[37, 227, 241], all these properties strongly depend on the crystal form of BiVO₄. Mainly, three polymorphs are known, namely the zircon structure with tetragonal symmetry (Z_T -BiVO₄) and two scheelite structures with monoclinic (S_M -BiVO₄) and tetragonal (S_T -BiVO₄) symmetries, which are the ferroelastic and paraelastic phases, respectively [226]. S_M - and S_T -BiVO₄ were selectively prepared by many groups showing that S_M -BiVO₄ exhibits high photoelectrochemical (PEC) properties [3], while the activity of Z_T -BiVO₄ appears to be negligible [37, 226, 227].

In the other hand, density functional theory (DFT) calculations were managed to better understand the water molecule absorption processes on the (100) surface of S_M -BiVO₄ [228, 229] and the role of the stereoactive Bi(6s) lone-pair orbital on the electronic structure of S_M - and Z_T -BiVO₄. In particular, Bi(6s)-O(2p) and V(3d)-O(2p)-Bi(6p) interactions are, respectively, responsible of an upward dispersion of the valence band (VB) and a lowering of the conduction band (CB) minimum, maintaining a direct band gap [45, 230, 231]. These calculations explain the significant band gap reduction between Z_T - and S_M -BiVO₄ from 2.9 to 2.4 eV, respectively. More recently, H. Fan *et al.* [233] investigated the enhancement of PEC activity of S_M -BiVO₄ compared to Z_T -BiVO₄ based on surface photovoltage (SPV) and transient photovoltage (TPV) measurements. More specifically, the authors evidenced that under visible light irradiation, the transfer directions of the photoinduced charge carriers (electron and holes) are different in S_M - and Z_T -BiVO₄. More precisely, they measured positive SPV signals for S_M -BiVO₄, within 300-510 nm wavelength range, which is the signature of an accumulation of holes. In contrast, negative SPV signals have been detected, only within 300-410 nm wavelength range, for Z_T -BiVO₄, which is the indication of an accumulation of electrons. These experiments confirm the higher efficiency of S_M -BiVO₄ in terms of photocatalytic oxidation reactions under a visible light irradiation. Finally, G. Xi *et al.* have evidenced that, for a given crystal form, it appears also crucial to control the surface structure *et al.* [232]. They have shown that well-defined S_M -BiVO₄ nanoplates with exposed

{001} facets exhibit enhanced photocatalytic activity in the visible-light range for the degradation of organic contaminants and the oxidation of water for O_2 generation.

Up to date, only the optical band gaps of these phases have been estimated based on diffuse reflectance spectra on powder samples, and compared to band gaps deduced from DFT calculations using the generalized gradient approximation (GGA). More precisely, the two scheelite structures have nearly the same optical gap values, i.e. 2.4 and 2.35 eV, respectively for S_M - and S_T -BiVO₄, while a value of 2.9 eV has been reported for the zircon phase [226]. However, no investigation on the frequency dependence of the dielectric function of S_M - and Z_T -BiVO₄ have been reported so far, both from the experimental and theoretical sides in order. This is, indeed, the main purpose of the present chapter, which reports for the very first time the local-field, optical anisotropy and excitonic effects in S_M - and Z_T -BiVO₄, based on EELS measurements, ground-state DFT calculations including crystal local field effects (LFE) and many-body corrections using the Bethe-Salpeter equation (BSE) ¹.

4.2 Structural description of BiVO₄

The experimental unit cell structural parameters are given in the TABLE 4.1. The S_M type [235] belongs to the monoclinic crystal structure having space group $I112/b$ (No. 15), whereas the S_T and Z_T type [236] belongs to the tetragonal system having space group $I41/a$ (No. 88) and $I41/amd$ (No. 141), respectively. All of these three structures are centro-symmetric having point group C_{2h}^6 (S_M), C_{4h}^6 (S_T) and D_{4h}^{19} (Z_T).

A brief description in the experimental unit cell configuration of these phases is presented on Fig. 4.1, shows that almost same cell volume achieved by the scheelite phases ($\sim 310 \text{ \AA}^3$) and comparatively larger cell volume for zircon phase ($\sim 351 \text{ \AA}^3$).

¹From the TABLE 4.1, we have seen that both of these scheelite structure have almost similar lattice constants and thus have similar optical band gap [226]. It is worthwhile to mention that we have emphasized only the most thermodynamical stable monoclinic scheelite type S_M -phase instead of the other one, tetragonal type S_T -phase, which is comparatively less stable.

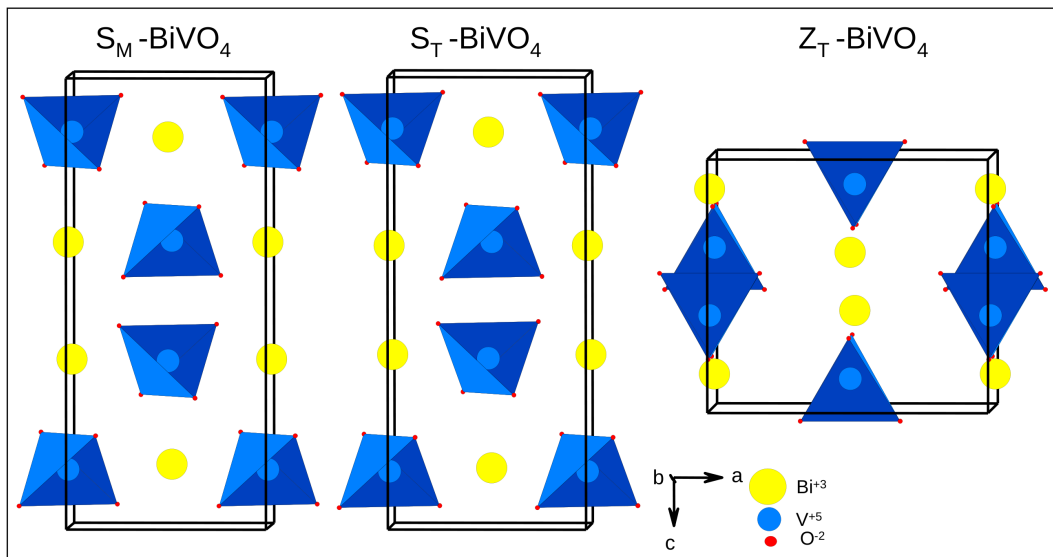


Figure 4.1: Unit cell views of three BiVO_4 phases, along the slightly tilted b-axis; left: $S_M\text{-BiVO}_4$, middle: $S_T\text{-BiVO}_4$ and right: $Z_T\text{-BiVO}_4$;

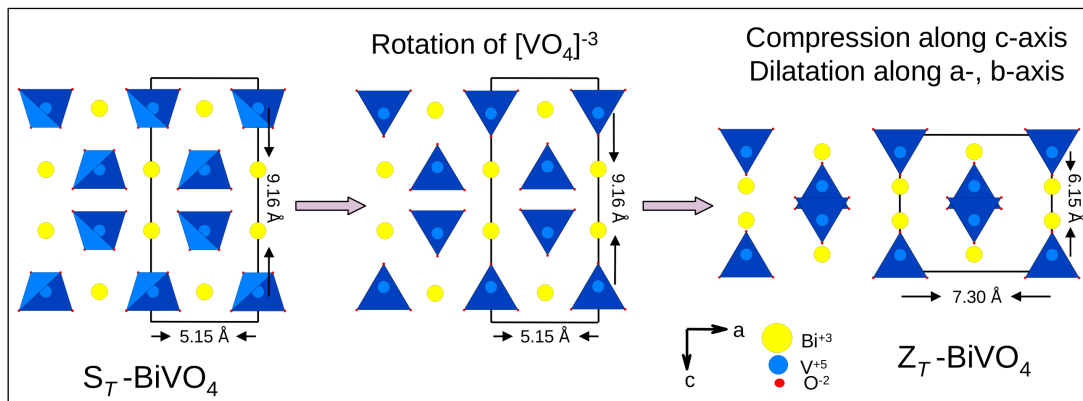


Figure 4.2: Structure rearrangement going from S_T to Z_T BiVO_4 phases.

Table 4.1: Experimental unit cell structural descriptions of BiVO₄ phase, stable at room temperature (300K).

Parameters	S _M -BiVO ₄	S _T -BiVO ₄	Z _T -BiVO ₄
a (Å)	5.1935	5.1417	7.3033
b (Å)	5.0898	5.1417	7.3033
c (Å)	11.6972	11.7216	6.5843
γ (°)	90.39	90	90

In all cases the number of formula units per unit cell is four. Both scheelite (S_T and S_M) and zircon (Z_T) structures consist of isolated [VO₄]⁻³ tetrahedron connected by [BiO₈]⁻⁵ antiprisms but differ in the way these polyhedra are connected. The Fig. 4.2 represents the structural filiations between S_T (or S_M) phase and Z_T. Indeed, starting from the S_M phase, three steps are needed to obtain the Z_T phase: (1) a rotation of the [VO₄]⁻³ tetrahedral units; (2) an expansion along a- and b-axis; (3) a compression along c-axis. Such prediction is in closely agreed with the previous experimental synthesis of these samples, where authors have elucidated the formation of S_M phase from Z_T via S_T phase transformation [226].

4.3 Experimental and computational details

In the present PhD thesis, Electron energy-loss spectra were acquired using a Hitachi HF2000 transmission electron microscope (100 kV) equipped with a cold field emission gun and a modified Gatan PEELS 666 spectrometer [244]. The energy resolution, measured as the full width at half maximum of the zero loss peak (ZLP) was 0.8 eV and the energy dispersion was 0.10 eV/pixel. Convergence and collection angle were 1.4 and 9 mrad, respectively. Experiments were performed at liquid nitrogen temperature to minimize carbon contamination and electron beam damage. The orientation of the probed

crystal was obtained by electron diffraction prior to spectrum recording. All spectra were first gained and dark counts corrected and then deconvoluted by the ZLP using the PEELS program. Next, the single scattering spectra were obtained following Stephen's procedure [244]. The EELS measurements were performed by Luc Lajaunie from our laboratory IMN, Nantes on samples those were previously synthesized during the thesis work by author Tomar Saison in collaboration with "Saint Gobain Recherche" [229].

The experimental unit cell parameters are used for all calculations on the two phases, The calculation of EELS is performed using VASP package, with a sufficient large energy cutoff 500 eV to take into account the semicore states of Bi(5*p*), V(3*s*, 3*p*), and O(2*s*) in the valence band. The initial ground-state calculations are done using PBE-GGA functional with a maximum of 4478 plane-waves and the dielectric matrix, $\varepsilon(\omega)$ was obtained. Next, this $\varepsilon(\omega)$ is inverted at each and every frequency grid using maximum 1176 plane-waves. A Γ -centered k-mesh ($6 \times 6 \times 8$) and ($8 \times 8 \times 8$) were used for the Brillouin-zone integration, which leads to total 89 and 59 irreducible k-points in the full symmetry zone for S_M and Z_T phase, respectively. The energy cutoffs, k-mesh, the pseudopotentials for each elements, and local field cutoff etc. were carefully checked for optimum convergence. The electronic and optical gap from calculations are in well agreement with the experimental optical band gap value. Thus, we constraint ourself in this aspect only of using PBE-GGA type calculation than going into hybrid type. More explanations are give in next section. In both phases, the computation of EELS data are done for only zero momentum transfer ($\mathbf{q}=0$) and LFE correction is included via random phase approximation (RPA).

Whereas our BSE type computations are done starting from the PBE-GGA functional calculated eigenvalues from full-potential DFT package, WIEN2k. Then, the two-particle interactions is included in the $\varepsilon(\omega)$ via BSE formalism, as it is discussed previously.

4.4 Electronic ground state density of BiVO₄

Before discussing the optical properties of BiVO₄, let's first have a look at its related electronic ground state properties. Fig. 4.3 (top panel) gives the total densities of states (DOS) of S_M- and Z_T-BiVO₄. It clearly appears that the two phases have nearly the same electronic structure, except that the band gap is about 2.4 and 2.9 eV in S_M- and Z_T-BiVO₄, respectively. It is quite interesting to note that the present GGA calculations properly reproduce the band gap increase from S_M- to Z_T-BiVO₄. In addition, these band gaps are in really good agreement with the experimental values. Such an unexpected results appears to be the consequence of a cancellation of two opposite effects: the band gap underestimation due to the use of the PBE-GGA functional and the band gap overestimation due to the incomplete relativistic treatment of the bismuth atoms. Indeed, for Bi₄Ge₃O₁₂, it has been previously shown that a scalar-relativistic treatment (only core states are treated in the fully relativistic manner) leads to an overestimation of the 0.3 eV of the band gap value [242]. Considering such phenomenon (via spin-orbit coupling) in S_M and Z_T phase there is an band gap improvement by 0.15 and 0.25 eV, respectively towards visible domain.

To go even deeper in the analysis of the electronic structure of BiVO₄, we can also look at the partial densities of states (pDOS), as shown on the Fig. 4.3 (bottom panel). In particular, the valence and conduction bands are mainly constituted of O(2*p*) and V(3*d*) states, respectively. The V(3*d*)-O(2*p*) interaction is evidenced by the contribution of V(3*d*) and O(2*p*) characters in the O(2*p*) and V(3*d*) bands, respectively. Bismuth atoms are contributing to the DOS both on the VBT and CBB sides. More specifically, Bi(6*s*) states are participating to the band gap reduction at the VBT, and Bi(6*p*) states at the CBB.

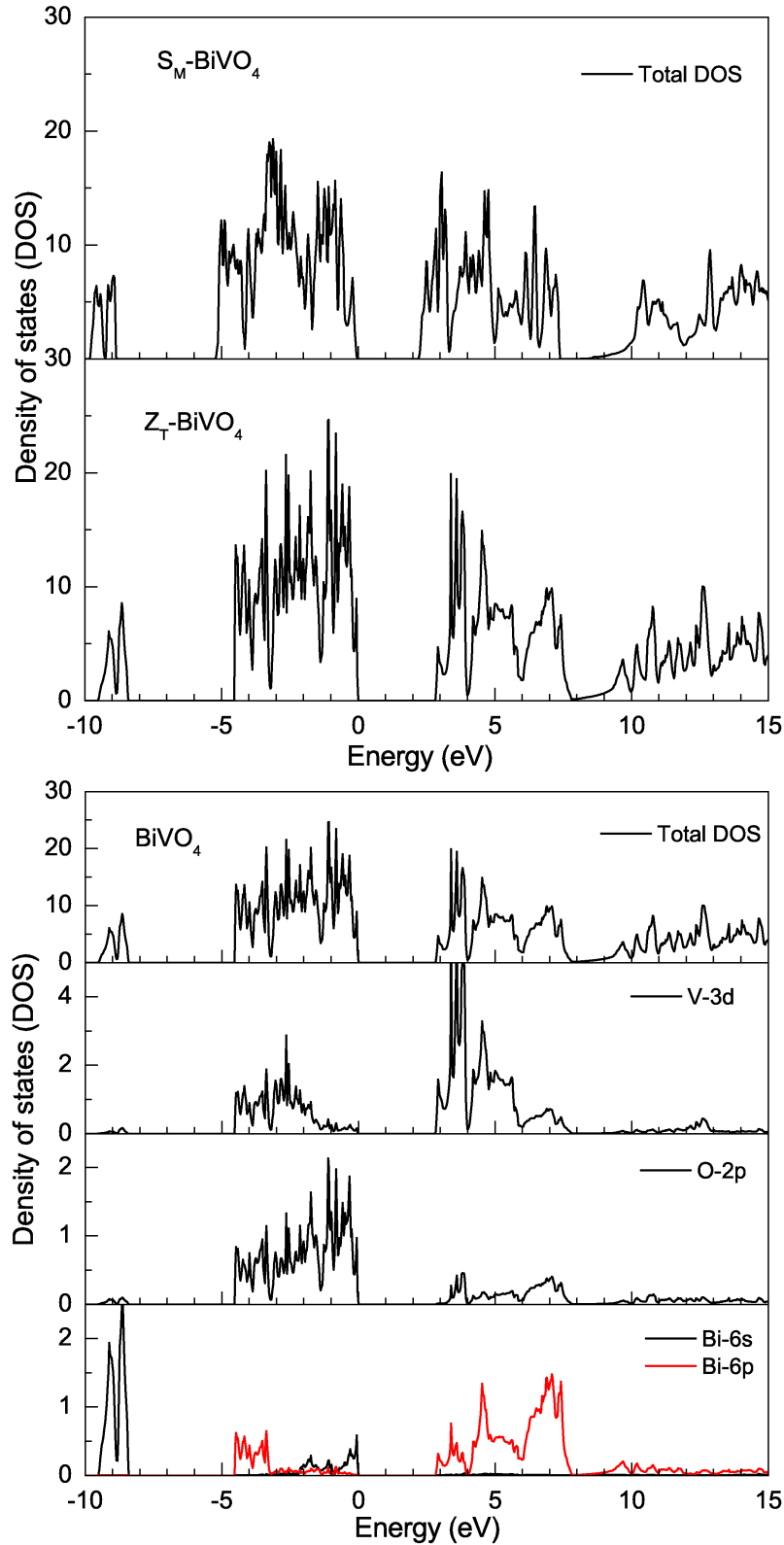


Figure 4.3: The calculated DOS of BiVO_4 phases, using PBE-GGA functional. Top Panel: Total DOS of S_M - and Z_T - BiVO_4 , Bottom Panel: Projected DOS of Z_T - BiVO_4 (The pDOS of S_M - BiVO_4 are quite similar than this Z_T phase and not shown here.).

4.5 EELS experiments and modeling

At the initial step of optical properties investigation of these two phases, we have validated the efficiency of DFT tool by reproducing the identical EELS data both from measurements and computations. Generalities considering the EELS equipment set up and the theoretical basis of EELS are discussed in the next two subsections.

4.5.1 Generalities on EELS experiments

Fig. 4.4 gives a schematic representation of the principle of detection of an EEL (electron energy-loss) spectrometer equipped with a CCD detector. In a transmission electron microscope (TEM), high-energy electrons are transmitted through a thin specimen. In such a situation, both elastic and inelastic scattering might occur. In the EEL spectrometer, the transmitted electrons are separated by a magnetic field according to their kinetic energy and an energy loss spectrum is detected on a charge-coupled device (CCD) camera, showing the scattered intensity as a function of the decrease in the kinetic energy of the fast electrons. The excitation spectrum of the material can be therefore deduced from an EEL spectrum.

A typical spectrum is shown in Fig. 4.5 where the EEL spectrum is divided into two regions that contain information about the sample: the low-loss region (from 0 to approximately 100 eV) and the core-loss region (100 eV and above). These two regions are actually acquired separately, as attested by the break in the energy loss axis, due to the large scale difference of the corresponding interactions.

4.5.2 Generalities on EELS modelling

In the low-loss region the predominant feature is the zero-loss peak (ZLP) containing no useful analytical information in itself. Indeed, the ZLP contains all primary electrons that did not undergo a noticeable energy loss during the transmission through the sample. The low-loss spectrum exhibits a number of different excitations such as plasmons

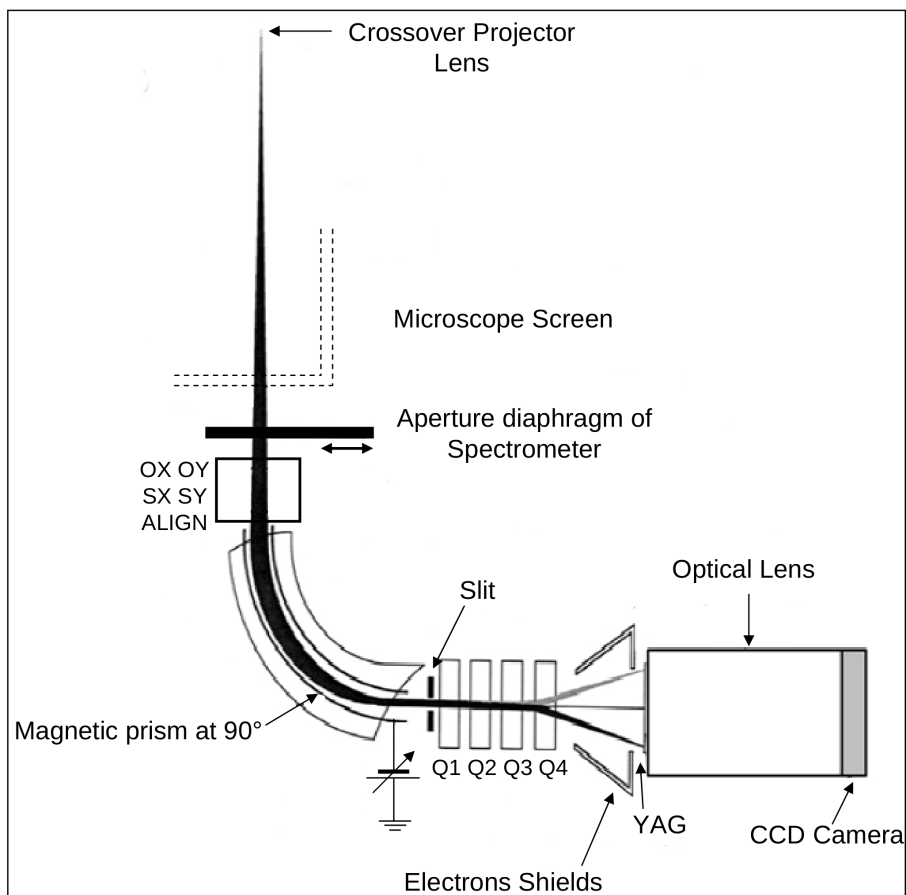


Figure 4.4: The Electron's trajectory in an EELS equipment.

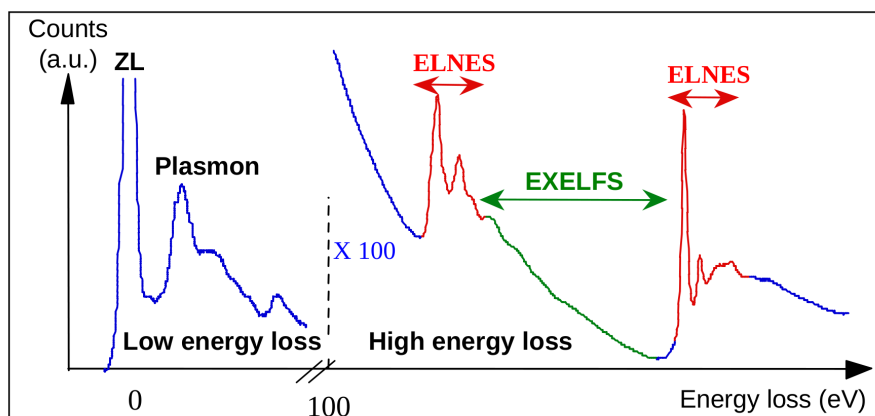


Figure 4.5: An Example of EELS spectra.

(collective excitation of the valence electrons)² inter-band transitions (excitations of electrons from the occupied valence states up to unoccupied conduction states), intra-band transitions, excitons, relativistic loss and low-lying core state excitations [243, 244]. As a result, this region of the EEL spectrum can be tricky to interpret and generally requires reference materials. However, in many cases reference materials are not sufficient or simply missing to properly interpret the EEL spectrum. In the last few years, important improvements have been achieved in DFT calculations providing efficient tools allowing to simulate, and thus interpret, EEL spectrum.

The EEL spectrum can be described in a dielectric formulation by:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{\pi^2 a_0 m_0 \nu^2 n_a} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{q}, E)} \right). \quad (4.1)$$

where ν is the speed of the incident electron, n_a the number of atoms per unit volume and θ_E the characteristic scattering angle ($\theta_E = E/\gamma m_0 \nu^2$). The term $\text{Im}(-1/\varepsilon(\mathbf{q}, E))$ is often called the loss-function. Based on this equation and using a Kramers-Kronig analysis, it is possible to obtain the complex dielectric function $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ from the low-loss EEL spectrum, where ε_1 is real part of dielectric function, $\text{Re } \varepsilon(\omega)$ and ε_2 , imaginary part of dielectric function, $\text{Im } \varepsilon(\omega)$. In other words, using EEL spectroscopy, we can have access to the optical properties with a better spatial resolution and for a larger energy window. We can rewrite $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ as $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ and the plasmon energy (the maximum of the loss-function) is identified as occurring at the point where ε_1 crosses zero with a positive slope. Fig. 4.6 shows a schematic representation for the loss-function, ε_1 and ε_2 . Two peaks could be identified in the loss-function, the lowest one originates from a collective plasmon excitation, corresponding to ε_1 crosses zero with a positive slope. The peak at higher energy is related to the absorption peak in ε_2 ,

²Once a high energetic electrons, pass through the valence electron-cloud surrounding an atomic nucleus due to Coulomb repulsion the electrons will displace by its own positive charge *hole* and oscillate with certain frequency. Such phenomenon is studied by the *Plasmon Wake* model [243]. Here, such collective oscillation is indicated.

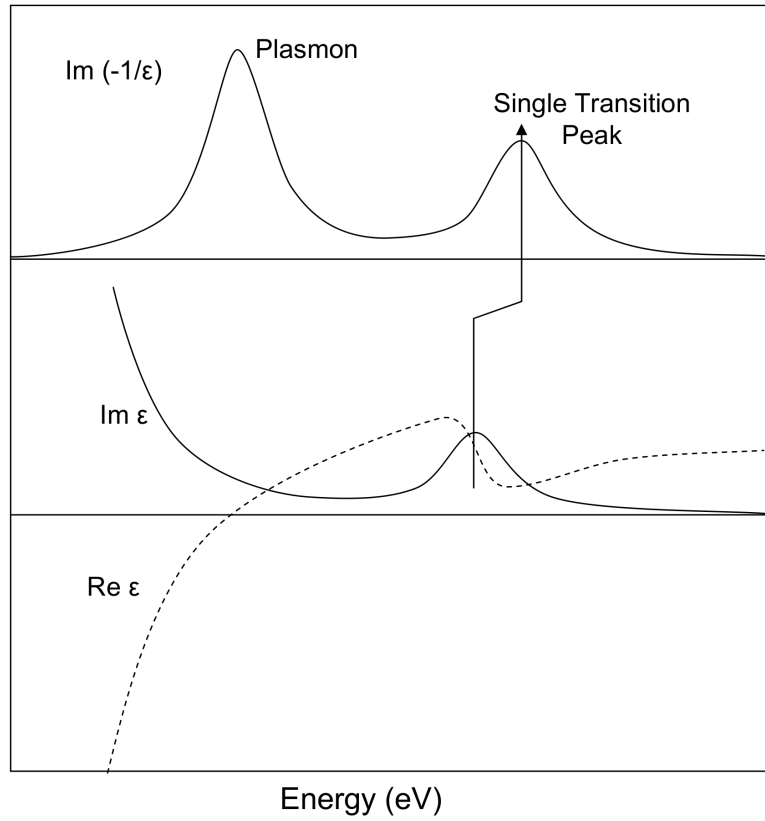


Figure 4.6: A schematic plots of ϵ_1 , ϵ_2 and $\text{Im}(-1/\epsilon)$ (from bottom to top panels) from usual Drude-Lorentz theory. The first lower energy peak on the loss-function corresponds to the plasmon follows by the second higher energy peak due to a single inter-band transition.

corresponding to an inter-band transition. It should be noticed that the loss-function is not proportional to ϵ_2 , but to $\epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$. As a consequence, an inter-band transition (peak on ϵ_2) will induce a peak in the loss-function shifted towards the higher energies.

4.6 Comparison between experimental and DFT simulated EELS data of BiVO₄

4.6.1 Influence of the local field effects on the BiVO₄ EELS simulations

Before analyzing the experimental low-loss function related to BiVO₄, let's first discuss the impact of local field effects. LFE arises in inhomogeneous periodic crystals from the microscopic fields induced by an electromagnetic perturbation. Figs. 4.7 and 4.8 show the loss functions along x, y and z for the monoclinic phase and along x and z for the tetragonal phase.

Before comparing our calculations, including LFE, with our measured EELS data, we should mention that for S_M-BiVO₄ the loss-functions are nearly the same along the three crystallographic directions, while not for Z_T-BiVO₄. Such an observation is important and allows us to consider an average loss-function for S_M-BiVO₄, whatever will be the orientation chosen during the experiments. In contrast, the comparison for Z_T-BiVO₄ requires to consider more carefully the impact of the orientation. The blue solid lines in the Figs. 4.7-4.8 are our calculated data without inclusion of LFE correction and red solid lines are, once this correction is included via RPA.

Once after considering the importance of the LFE corrections, we picked up only the LFE corrected data and plotted with the experimental data in Figs. 4.9-4.10. First of all, the LFE strongly influence the V-M_{2,3} edges ($3p(\text{V}) \rightarrow 3d(\text{V})$ transition) of S_M- and Z_T-BiVO₄ in the 40-50 eV energy range of the dielectric functions. In all directions, the LFE strongly decrease the intensity of the edges and shift them into higher energies, leading to a better agreement with the experiments. Similarly, the LFE influence the Bi-O_{4,5} edges ($5d(\text{Bi}) \rightarrow 5f(\text{Bi})$ transition), reducing their width and shifting them to higher energies. In contrast, on the low-energy range of the spectra, the LFE have little impact on the two structure A and B in both S_M- and Z_T-BiVO₄.

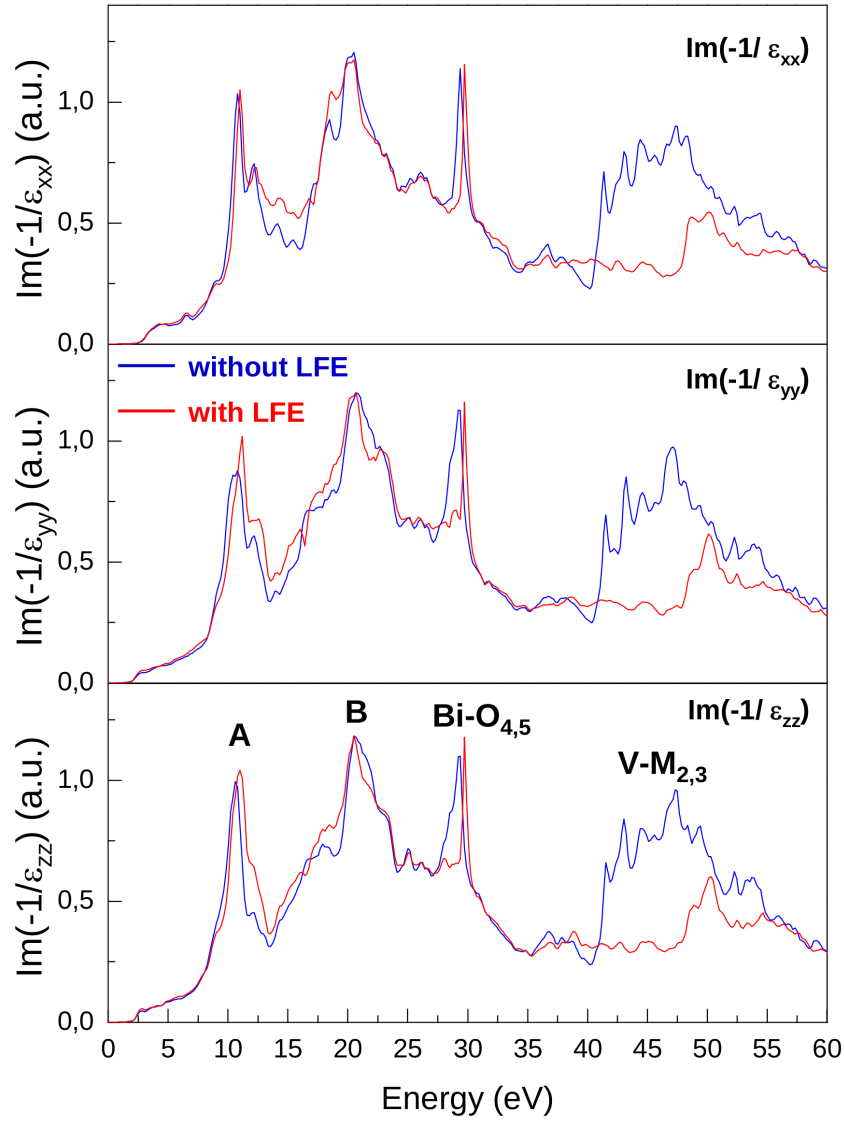


Figure 4.7: The calculated EELS spectrum of the S_M - BiVO_4 phase, without (blue solid line) and with (red solid line) LFE corrections, parallel to the x-axis (top), y-axis (middle) and z-axis (bottom).

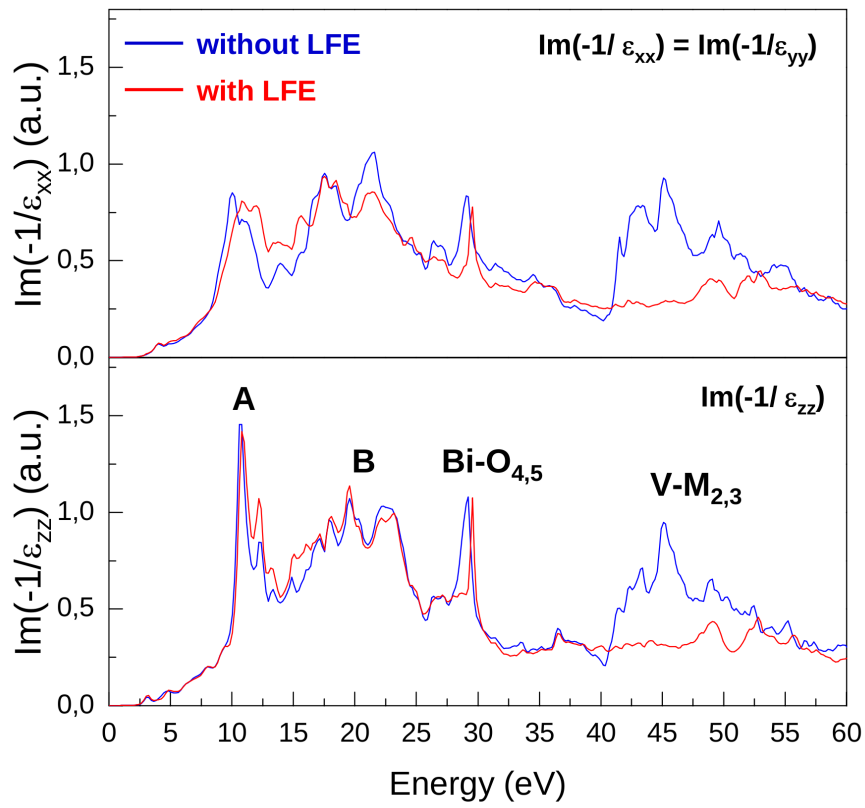


Figure 4.8: The calculated EELS spectrum of the $Z_T\text{-BiVO}_4$ phase, without (blue solid line) and with (red solid line) LFE corrections, parallel to the x- or y-axis (top) and z-axis (bottom).

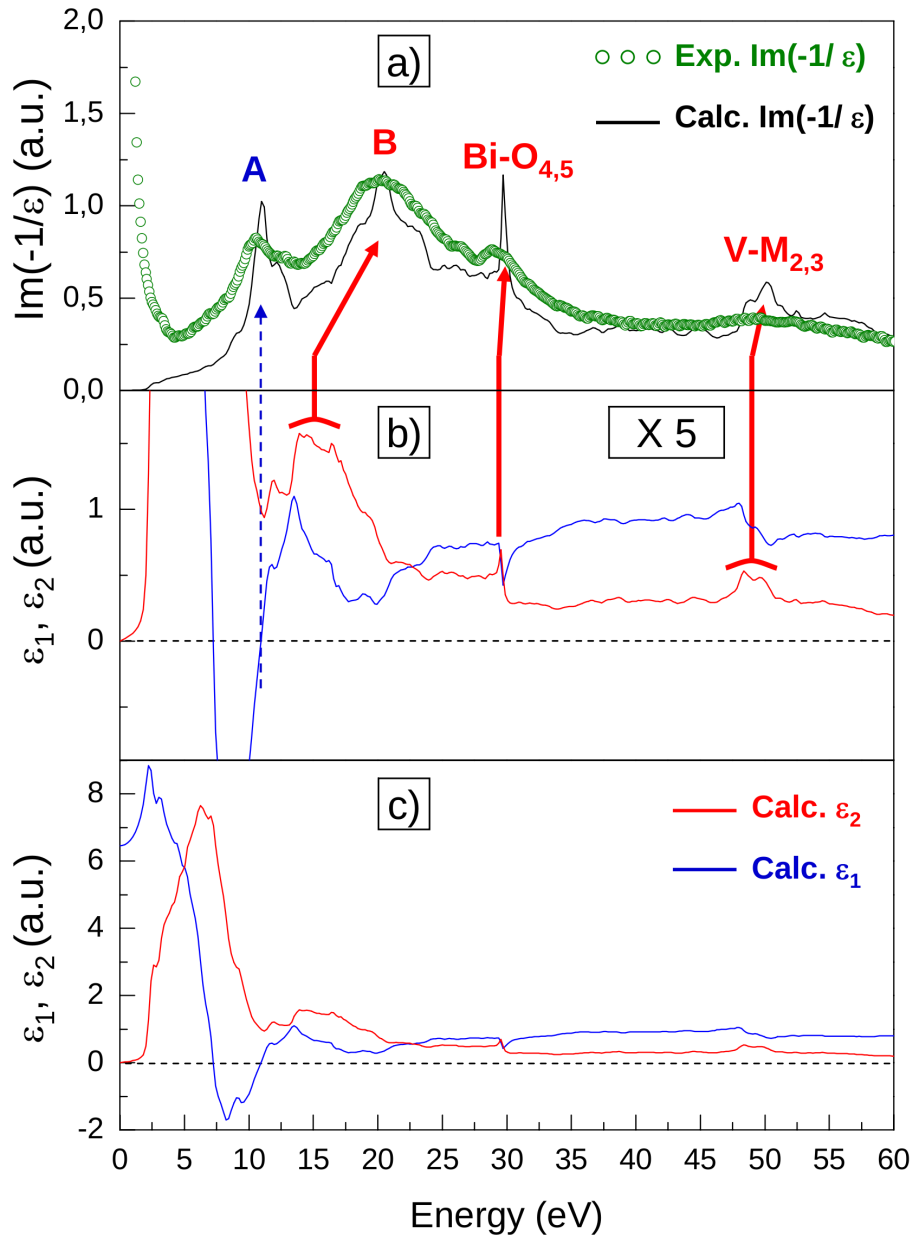


Figure 4.9: Comparison of the calculated and experimental $\text{Im}(-1/\epsilon)$ function of the SM-BiVO_4 (top panel). ϵ_1 and ϵ_2 functions are calculated with the GGA approximation including the the crystal local field effects within RPA (middle and bottom panels).

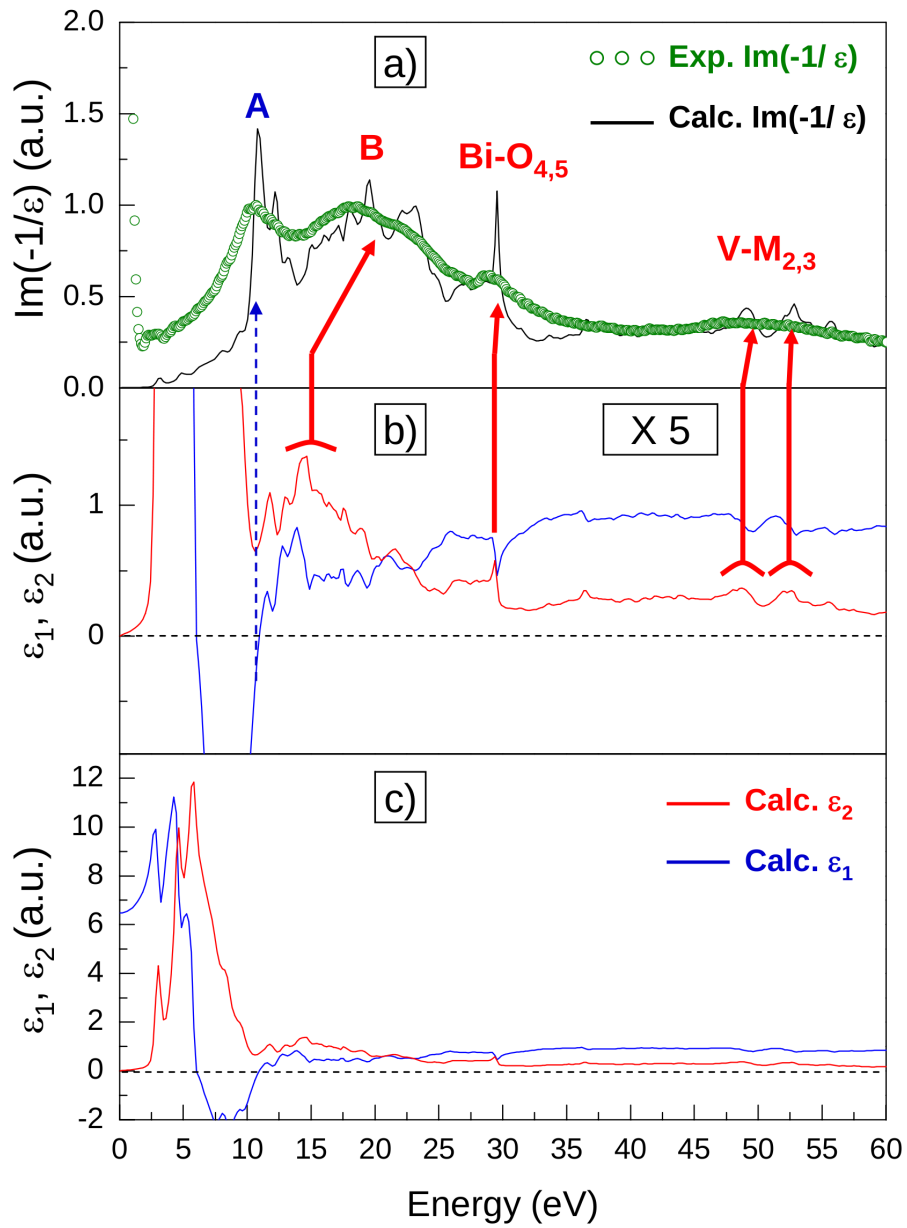


Figure 4.10: Comparison of the calculated and experimental $\text{Im}(-1/\epsilon)$ function of the Z_T -BiVO₄ (top panel). ϵ_1 and ϵ_2 functions are calculated with the GGA approximation including the the crystal local field effects within RPA (middle and bottom panels).

4.6.2 Interpretation of the loss-functions of S_M- and Z_T-BiVO₄

The experimental measurements have been carried out in such a way to have a nearly zero collection angle, allowing a direct comparison between the recorded and calculated loss-functions. More precisely, the loss-function of S_M-BiVO₄ has been recorded along the [9 11 4] zone axis in order to compare with the calculated data for zero momentum transfer ($\mathbf{q}=0$). Due the nearly isotropic nature of the loss-function of S_M-BiVO₄ (see top panel of Fig. 4.9) the experimental curve is compared to the average calculated LFE corrected loss-function. In this figure, the associated real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric function of S_M-BiVO₄ are also shown at the two lower panels. At the middle panel the data of ϵ_1 and ϵ_2 are five times zoomed than the bottom panel.

In a similar strategy, the loss-function of Z_T-BiVO₄, has been recorded along the [1 1 0] zone axis (see top panel of Fig. 4.10). The anisotropy of the loss-function of this phase is not negligible. For comparison with experiments, we have used EEL spectra along the Z-axis, $\text{Im}(-1/\epsilon_{zz})$ theoretical data.

Lets now explain, the origin of the different features of the loss-function of S_M-BiVO₄. At about 11 eV, the structure A corresponds to a zero of ϵ_1 (with a positive slope) and to no particular feature in ϵ_2 . This is characteristic of a plasmon (collective mode). On the other hand, at about 20 eV, structure B is due to an absorption peak in ϵ_2 associated to an oscillation in ϵ_1 . This is characteristic of an inter-band transition. As already mentioned, the loss-function is not proportional to ϵ_2 , but to $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$. Thus, the inter-band transitions in ϵ_2 induces a peak in the loss-function shifted towards the higher energies. Finally, mainly two others structures are observed and are due to inter-band transitions in ϵ_2 and are associated to Bi-O_{4,5} and V-M_{2,3} edges, respectively, at about 30 and 50 eV. These features are associated with the proper description of semicore transition from Bi and V atom, not with energy loss phenomenon.

A similar analysis could be done for the loss-function of Z_T-BiVO₄. In both cases, the agreement between our measurements and calculations is very good. It justifies the use

of the LFE correction on PBE-GGA functional calculated eigenfunctions to describe the dielectric properties of BiVO₄. Here we evidence that not only the band gap, but also the optical properties are correctly describe using the PBE-GGA functional. The main difference between the two samples is on the relative intensities of the structures A and B. Indeed, the intensity of structure A is significantly reduced from Z_T- to S_M-BiVO₄, can be explained based on the different type exciton localization in two phases, will be given in the next section.

4.7 Anisotropy effects in Z_T- and S_M-BiVO₄

To discuss this first aspect, we have plotted ϵ_2 deduced from PBE-GGA and BSE calculations. In both cases, the in-plane (along x-,y-axis) and out-of-plane (along z-axis) contributions have been represented. Lets first discussed the GGA-PBE results. For S_M-BiVO₄, the optical anisotropy in this low-energy range is very strong (Fig. 4.11). Indeed, the in-plane contribution leads to a band gap of about 2.2 eV, instead of 2.7 eV for the out-of-plane contribution.

Similarly, a strong anisotropy in ϵ_2 is found for Z_T-BiVO₄ (Fig. 4.12). However, the smallest optical gap is observed for the out-of-plane contribution (2.5 eV), while the in-plane optical gap is about 2.9 eV. Such a difference between S_M- and Z_T-BiVO₄ is a direct consequence of the structural evolution from these two phases, *i.e.* an expansion along a- and b-axis and a compression along c-axis, when going from S_M- to Z_T-BiVO₄. In addition, a rotation of the [VO₄]⁻³ occurs (see Fig. 4.2). All these modifications strongly influence the V-O and Bi-O interactions in these two phases, which could be easily captured by the Bi-O-V bond angles and Bi-V distances (TABLE 4.2). Indeed, the reduction of the band gap is related to the presence of additional Bi-O and Bi-V interactions, which are distributed in a anisotropy manner the unit cell of S_M phase than the Z_T. More specifically, to have an efficient 5p(Bi)-2p(O)-3d(V) interaction, a bond angle of 90° and short Bi-V distances are preferred. These two criteria are reached in the

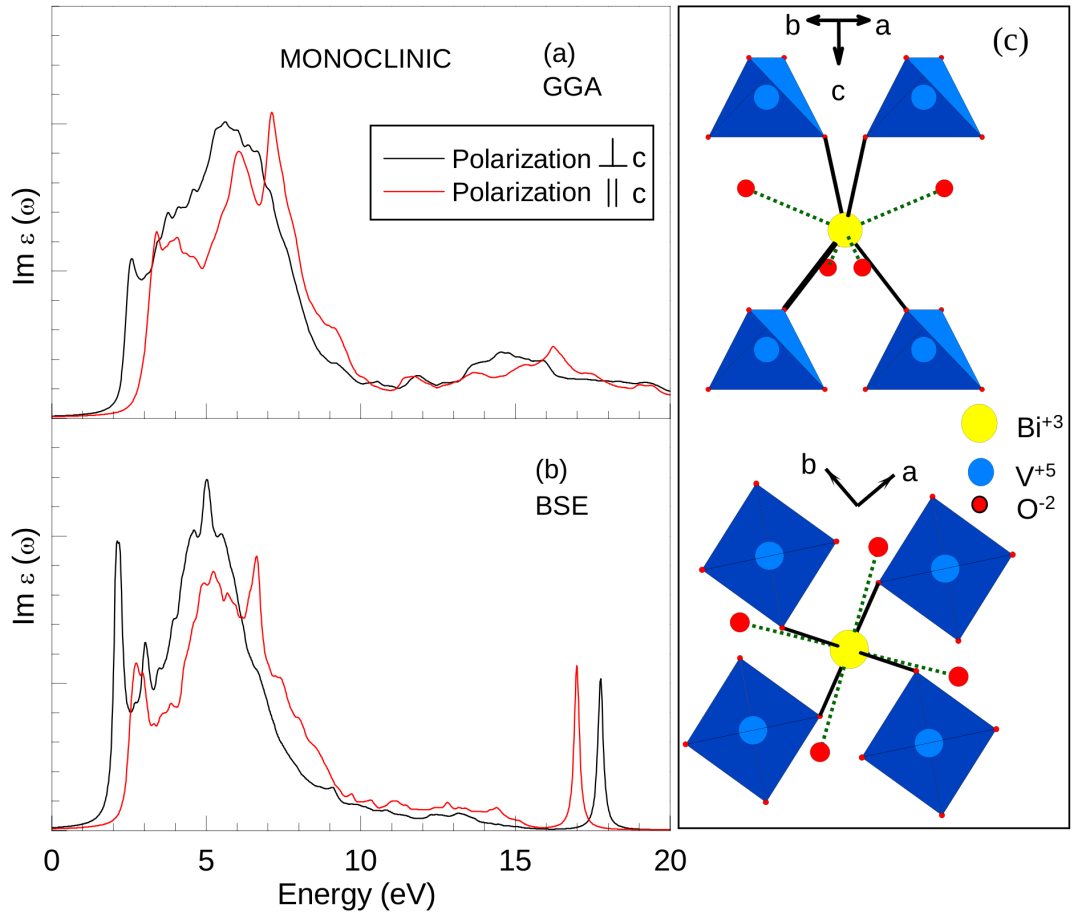


Figure 4.11: Calculated $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ data on panel (a) GGA-functional (b) BSE calculation for $S_M\text{-BiVO}_4$. In the part (c) the surroundings of a Bi atom from two different directions is shown.

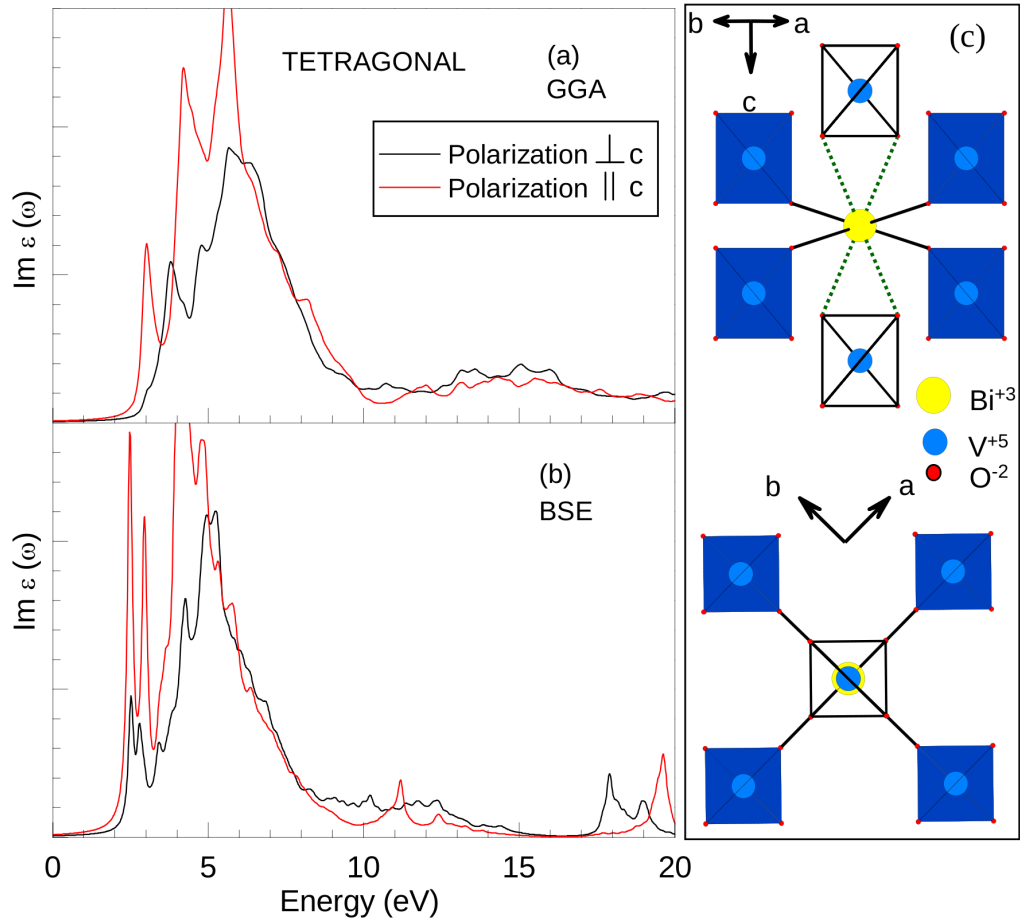


Figure 4.12: Calculated $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ data on panel (a) GGA-functional (b) BSE calculation for $Z_T\text{-BiVO}_4$. In the part (c) the surroundings of a Bi atom from two different directions is shown.

Table 4.2: The Bi-V distances and corresponding Bi-O-V angles in S_M and Z_T phase of BiVO₄.

Phase	Bi-V in-plane distances (Å)	Bi-O-V in-plane angles (°)	Bi-V out-of-plane distances (Å)	Bi-O-V out-of-plane angles (°)
S_M -BiVO ₄	2×3.65	2×118.92	2×4.03	2×136.73
	2×3.62	2×121.55	2×3.76	2×131.07
Z_T -BiVO ₄	4×4.00	4×152.86	2×3.29	2×99.56

(x,y)-plane and along the z-axis, in the monoclinic and tetragonal phases, respectively. In summary, the optical anisotropy in S_M - and Z_T -BiVO₄ is very different, leading to a band gap smaller than 3.1 eV for the perpendicular polarization in S_M -BiVO₄, and parallel polarization in Z_T -BiVO₄. As a consequence, to be active under visible light-excitation, the (a,b)-plane of S_M -BiVO₄ must be exposed, while it should be along the c-axis for Z_T -BiVO₄.

Although, this anisotropy argument is crucial to better understand the differences between S_M - and Z_T -BiVO₄, additional aspects must be considered to justify the nearly zero photocatalytic activity of Z_T -BiVO₄ under visible light excitation.

4.8 Excitonic effects in Z_T - and S_M -BiVO₄

Before discussing our results, let's redefine with simple words the properties of an exciton. By definition, an exciton is a correlated electron-hole, bound by Coulomb interaction. Fig. 4.13 gives a schematic representation of the Wannier-Mott exciton³ compared to an hydrogen atom. In the case of the hydrogen atom, the electron is strongly bound to the proton (positive charge) with a binding energy of 13.6 eV, while in the exciton the electron is loosely bound to the hole with a binding energy of few meV. As a consequence,

³Such choice is well suited with the study of exciton properties within semiconductors, having band gap below visible spectrum range. Also, theoretically used envelop function approach using BSE, is well approximated for them.

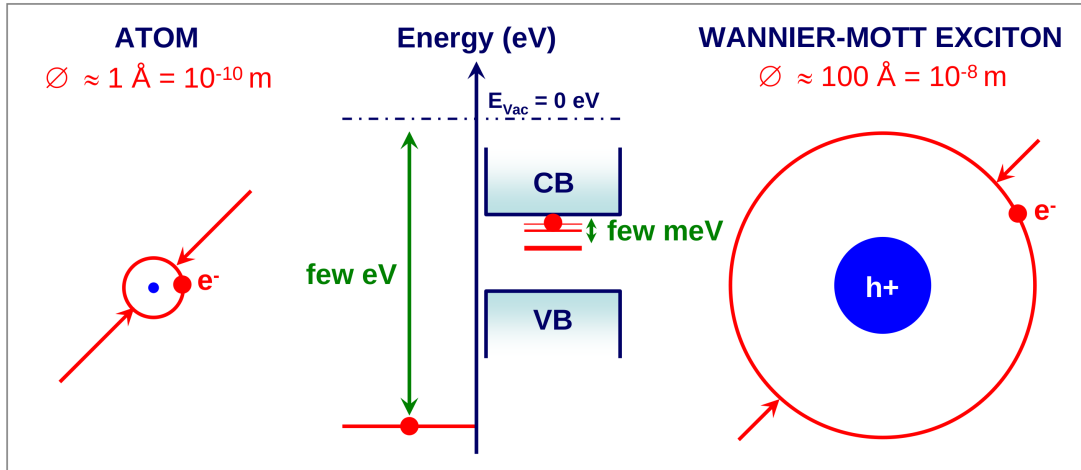


Figure 4.13: The schematic representation of an exciton (right) and comparison with the hydrogen model (left). In the second case, the e^-/h^+ interaction energy is around few meV, while in the former case this is around few eV.

the electron-proton distance (of the order of 0.5 \AA) is very short compared to the electron-hole distance (of the order of 50 \AA , quite larger than the lattice constant.). In addition, an exciton is not stable and is characterized by a finite life-time (related to the probability of electron-hole recombination).

The main reason why the Z_T -BiVO₄ is less active than S_M -BiVO₄ is related to the properties of the excitations in the visible range of the spectrum. TABLE 4.3 lists the first lowest 30 excitons that cover excitations up to 3.0 eV, which have been calculated within BSE for Z_T -BiVO₄. First, only few of them have non zero oscillator strength. Second, the photocatalytic activity can be decreased by high probability of immediate recombination of the electron-hole pairs. Such probability can be estimated from the excitonic envelope function. For instance, TABLE 4.4 shows the probability of finding electron and hole on the same atomic site.

Similar data are shown in TABLE 4.5 and 4.6, for S_M -BiVO₄. It clearly appears that the monoclinic phase exhibits much more excitons with non-zero oscillator strength in

Table 4.3: In Z_T-BiVO₄ excitation energies (eV), oscillators strength (Ost. Str.) along three different directions (x, y, and z-axis) and corresponding binding energies (eV) from BSE calculation. All the bright excitations, having larger oscillator strength along some orientation are highlighted with the bold fronts.

Exciton number	Excitation energy	Ost. Str. along x	Ost. Str. along y	Ost. Str. along z	Binding energy
1	2.286	0.0	0.0	0.0	1.574
2	2.391	0.0	0.0	0.0	1.684
3	2.477	0.0	0.0	69.1	0.781
4	2.517	12.0	10.4	0.0	1.136
5	2.517	10.4	12.0	0.0	1.136
6	2.575	0.0	0.0	0.0	1.204
7	2.575	0.0	0.0	0.0	1.204
8	2.665	0.0	0.0	0.0	0.442
9	2.776	0.0	0.0	0.0	1.451
10	2.779	0.0	0.0	0.0	0.290
11	2.780	3.5	3.3	0.0	1.178
12	2.780	3.3	3.5	0.0	1.178
13	2.782	0.0	0.0	0.0	0.368
14	2.783	0.0	0.0	0.5	0.279
15	2.789	0.0	0.0	0.0	0.508
16	2.789	0.0	0.0	0.0	0.508
17	2.793	0.0	0.0	0.0	0.255
18	2.800	0.0	0.0	0.0	0.246
19	2.810	3.8	2.8	0.0	0.526
20	2.810	2.8	3.8	0.0	0.526
21	2.834	0.0	0.0	0.2	0.236
22	2.840	0.0	0.0	0.0	0.265
23	2.851	0.0	0.0	0.0	0.280
24	2.851	0.0	0.0	0.0	0.280
25	2.853	0.0	0.0	0.0	0.235
26	2.859	4.9	0.5	0.0	0.457
27	2.859	0.5	4.9	0.0	0.457
28	2.897	0.0	0.0	0.0	1.244
29	2.897	0.0	0.0	0.0	1.244
30	2.908	0.0	0.0	0.7	0.317

Table 4.4: In Z_T -BiVO₄ the calculated probabilities that electron and hole are at the same atom site from BSE calculation.

Exciton	Bi-Bi	V-V	O-O
3	15.9	11.5	1.2
4	1.9	10.0	7.3
5	1.9	10.0	7.2
11	1.1	6.8	19.3
12	1.1	6.8	19.6
19	0.7	2.6	4.2
20	0.7	2.6	4.8
21	0.1	0.1	0.0
26	0.5	1.5	1.8
27	0.5	1.5	2.5
30	0.9	1.6	0.1

the energy range up to 3.0 eV (roughly 3 times more). In addition, the probability of finding electron and hole on the same atom is much lower for S_M - than for Z_T -BiVO₄. In summary, more electron-hole pairs are formed in S_M - than in Z_T -BiVO₄ under visible-light excitation, and these excitons will recombined more frequently in Z_T - than S_M -BiVO₄.

Another manner to analyze the excitonic behavior is to estimate the probability of finding an electron inside the primitive cell (*e.g.* it has the formula unit Bi₂V₂O₈), if a hole is located on a given site. More specifically, in the different panels of Fig. 4.14 and 4.15 are shown for Z_T -BiVO₄, such probabilities when the hole is on Bi1, V3 and O5 sites, respectively ⁴. For clarity, the atoms contained in the primitive cell of Z_T -BiVO₄ are shown in the top panel of Fig. 4.14. From these figures (Figs. 4.14-4.15), the following interpretation could be given for the tetragonal phase:

- in the visible range, three excitons are active in the tetragonal phase, i.e. one at an excitation energy of about 2.48 eV and two (equivalents by symmetry) at about 2.52 eV;
- if the hole is photo-created on the Bi1 site, the related electron will be mainly on the

⁴During the BSE calculations the symmetry is suppressed into P1. Here for Z_T phase B1 \equiv B2, V3 \equiv V4 and O5 \equiv ... \equiv O12.

Table 4.5: In S_M-BiVO₄ excitation energies (eV), oscillators strength (Ost. Str.) along three different directions (x, y, and z-axis) and corresponding binding energies (eV) from BSE calculation

Exciton number	Excitation energy	Ost. Str. along x	Ost. Str. along y	Ost. Str. along z	Binding energy
1	2.087	70.0	5.9	0.0	0.556
2	2.152	0.0	0.0	0.0	0.465
3	2.209	0.0	0.0	0.1	0.711
4	2.212	0.8	64.2	0.0	0.565
5	2.270	0.0	0.0	0.0	0.210
6	2.272	0.0	0.0	0.0	0.227
7	2.280	0.5	5.2	0.0	0.219
8	2.288	0.0	0.0	0.0	0.672
9	2.290	0.0	0.0	0.4	0.460
10	2.333	0.0	0.0	0.0	0.557
11	2.350	10.8	0.2	0.0	0.268
12	2.362	0.0	0.0	0.0	0.318
13	2.378	0.0	0.0	0.0	0.266
14	2.391	0.0	0.0	0.0	0.754
15	2.397	0.0	0.0	0.0	0.240
16	2.406	0.0	0.6	0.0	0.235
17	2.415	0.0	0.0	0.1	0.198
18	2.417	0.2	0.1	0.0	0.216
19	2.419	0.0	0.0	0.0	0.332
20	2.420	0.0	0.0	0.0	0.234
21	2.439	0.0	0.0	0.0	0.262
22	2.440	0.0	0.0	0.0	0.313
23	2.443	0.0	4.8	0.0	0.351
24	2.448	0.0	0.0	0.6	0.254
25	2.456	0.0	0.0	0.0	0.295
26	2.475	0.0	0.0	2.3	0.349
27	2.476	1.2	0.7	0.0	0.497
28	2.478	0.0	0.0	0.0	0.283
29	2.483	0.0	0.0	0.0	0.519
30	2.488	6.6	0.0	0.0	0.293

Table 4.6: In S_M -BiVO₄ the calculated probabilities that electron and hole are at the same atom site from BSE calculation.

Exciton	Bi-Bi	V-V	O-O
1	5.3	2.7	1.0
3	0.2	4.6	8.0
4	5.2	3.4	2.6
7	0.3	0.5	0.0
9	0.1	4.1	4.1
11	0.8	0.4	0.2
13	0.1	1.6	0.2
16	0.0	0.3	0.1
17	0.0	0.3	0.0
18	0.1	0.2	0.0
23	0.4	1.7	0.7
24	0.1	0.7	0.6
26	0.5	2.2	0.9
27	0.4	1.9	1.2
30	0.6	0.6	0.3
32	0.1	1.1	0.9
33	0.1	3.4	1.9
36	0.7	4.5	0.5
39	0.4	2.1	1.9
41	0.2	1.1	0.4
42	0.3	3.7	3.0
44	0.0	2.1	0.6
47	0.0	0.2	0.0
49	0.2	0.2	0.1
51	0.0	0.3	0.3
52	0.3	6.2	2.3

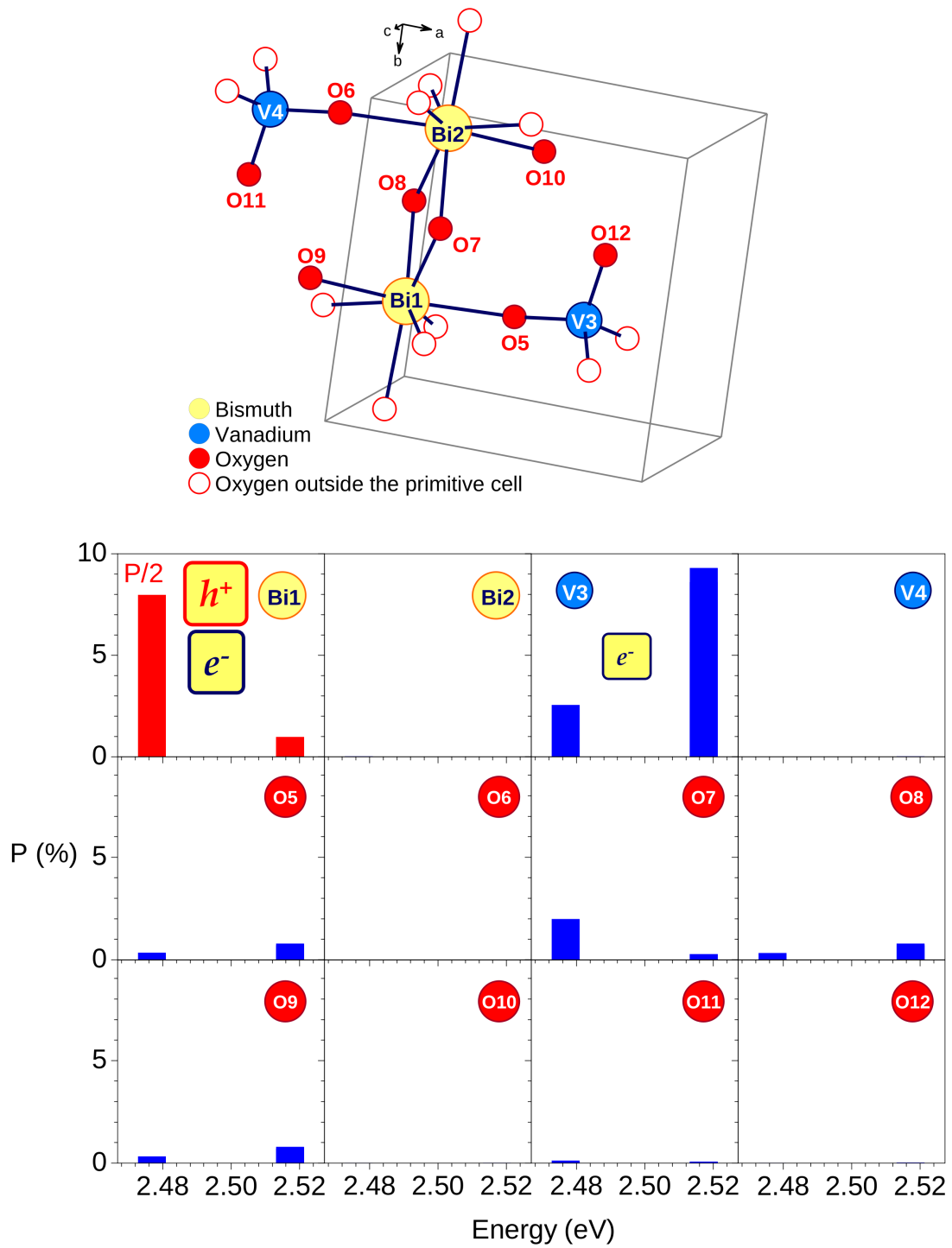


Figure 4.14: In the top panel, schematic presentation of the primitive cell of $\text{Z}_T\text{-BiVO}_4$. In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the Bi1 atom of this primitive cell.

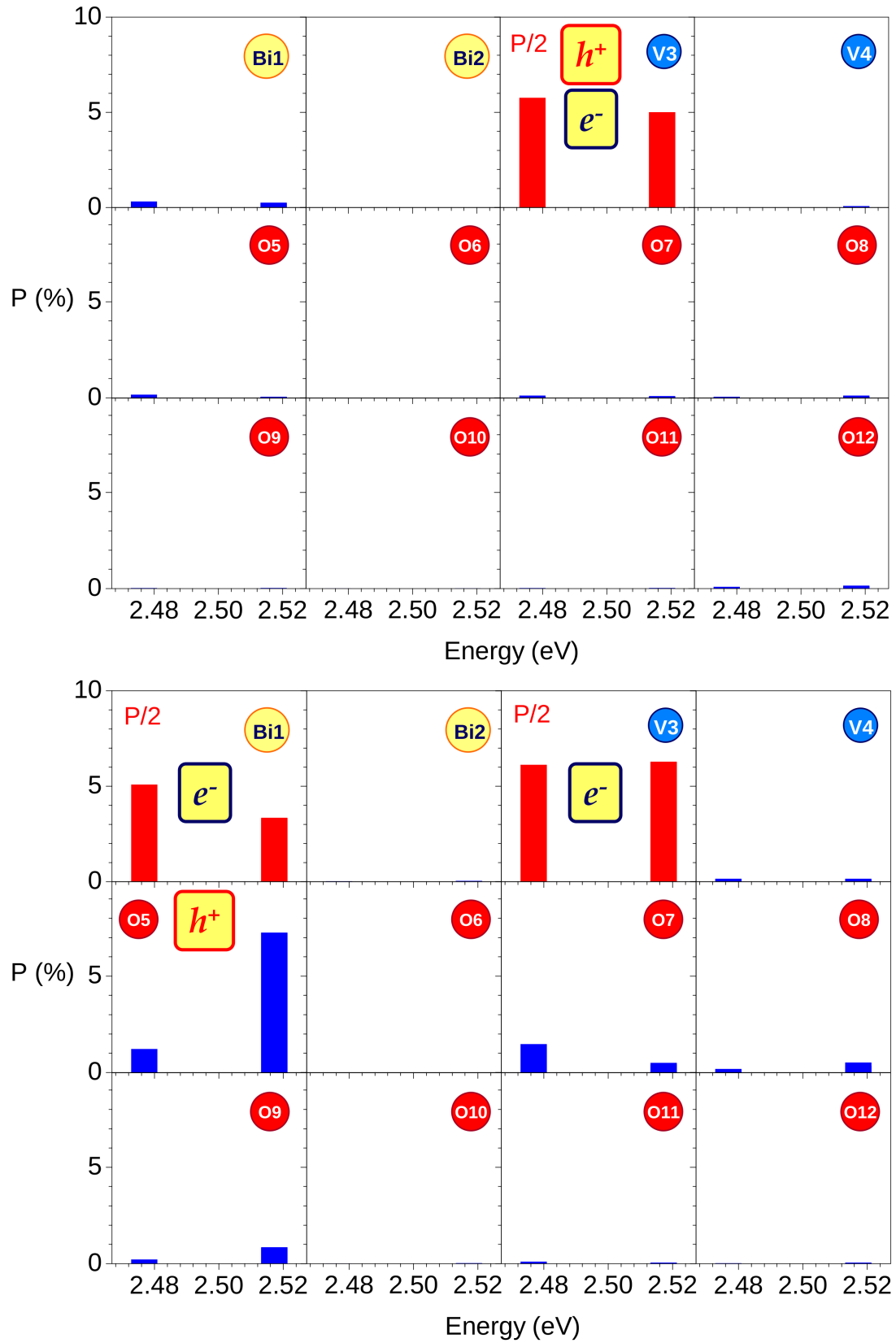


Figure 4.15: In the top panel, a schematic representation of the probability of finding⁹³ an electron, assuming that the hole is located in the V3 atom of Z_T -BiVO₄ primitive cell. In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the O5 atom of this primitive cell.

Bi1 and V3 sites;

- if the hole is photo-created on the V3 site, the related electron will be mainly on the same site. It means that the electron-hole spatial separation is zero and the probability of direct recombination is high;

- if the hole is photo-created on the O5 site, the related electron will be mainly on V3 and Bi1 sites;

- the larger probabilities evidence that the bright-excitons in Z_T -BiVO₄ will be mainly based on a hole created on an oxygen site and an electron created on a vanadium and bismuth site.

A similar analysis is proposed for S_M -BiVO₄ in the different panels of Figs. 4.16 and 4.17. In the monoclinic phase:

- in the visible range, five excitons are active, at least, i.e. with excitation energies of about 2.09, 2.21, 2.28, 2.29 and 2.35 eV;

- if the hole is photo-created on the Bi1 site, the related electron will be mainly on the Bi1 and V4 sites;

- if the hole is photo-created on the V3 site, the related electron will be mainly on the same site. As for the tetragonal phase, it means that the electron-hole spatial separation is zero and the probability of direct recombination is high;

- if the hole is photo-created on the O5 site, the related electron will be mainly on V3 site, with a probability of about 86%;

- the larger probabilities evidence that the bright-excitons in S_M -BiVO₄ will be mainly based on a hole created on an oxygen site and an electron created on a vanadium site.

This last result differs to what we observe in the Z_T -phase. Indeed in S_M -phase the related electron is essentially on V3 site, while it was distributed between Bi1 and V3 sites in Z_T -phase.

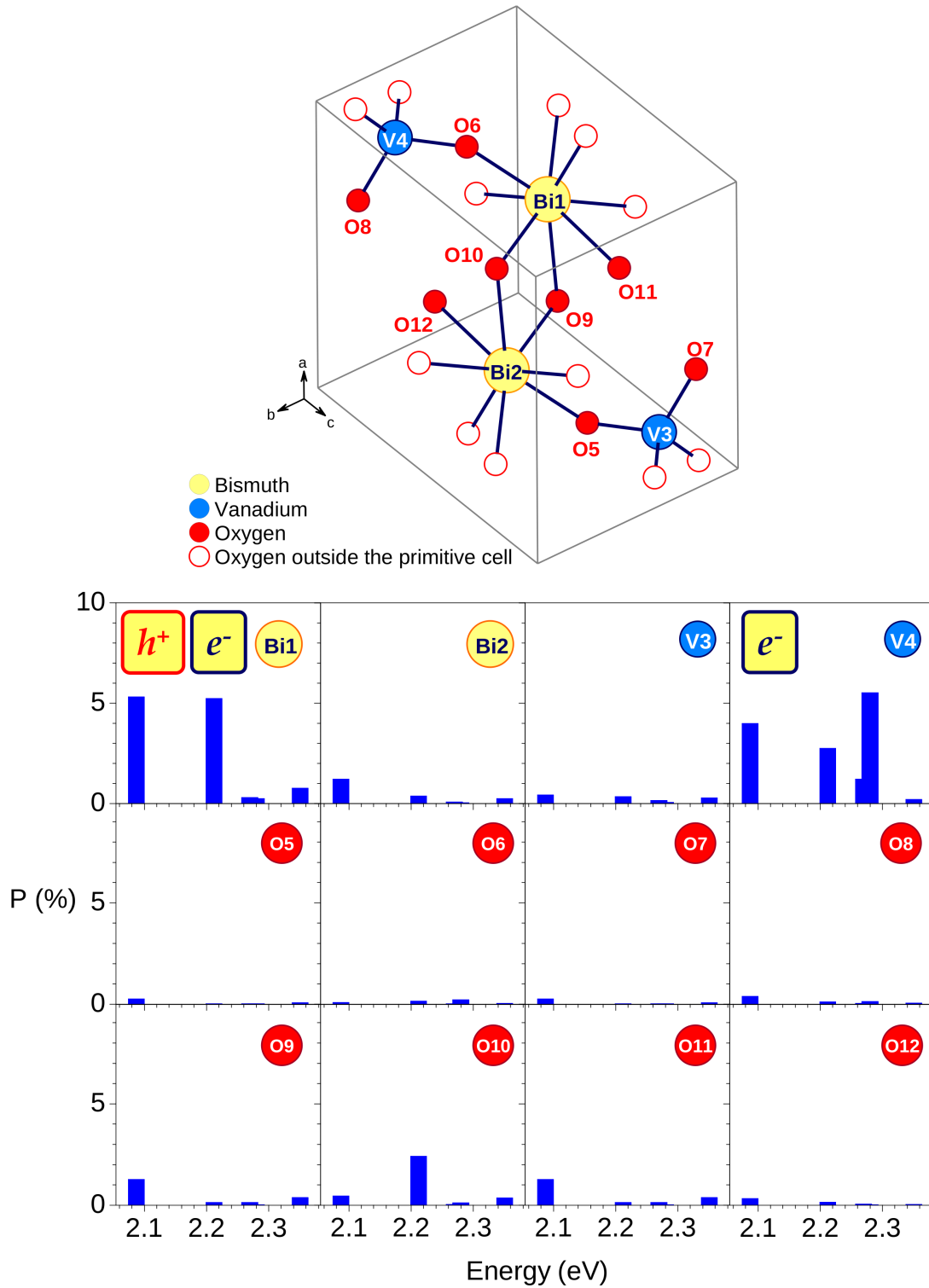


Figure 4.16: In the top panel, schematic presentation of the primitive cell of $\text{S}_M\text{-BiVO}_4$. In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the Bi1 atom of this primitive cell.

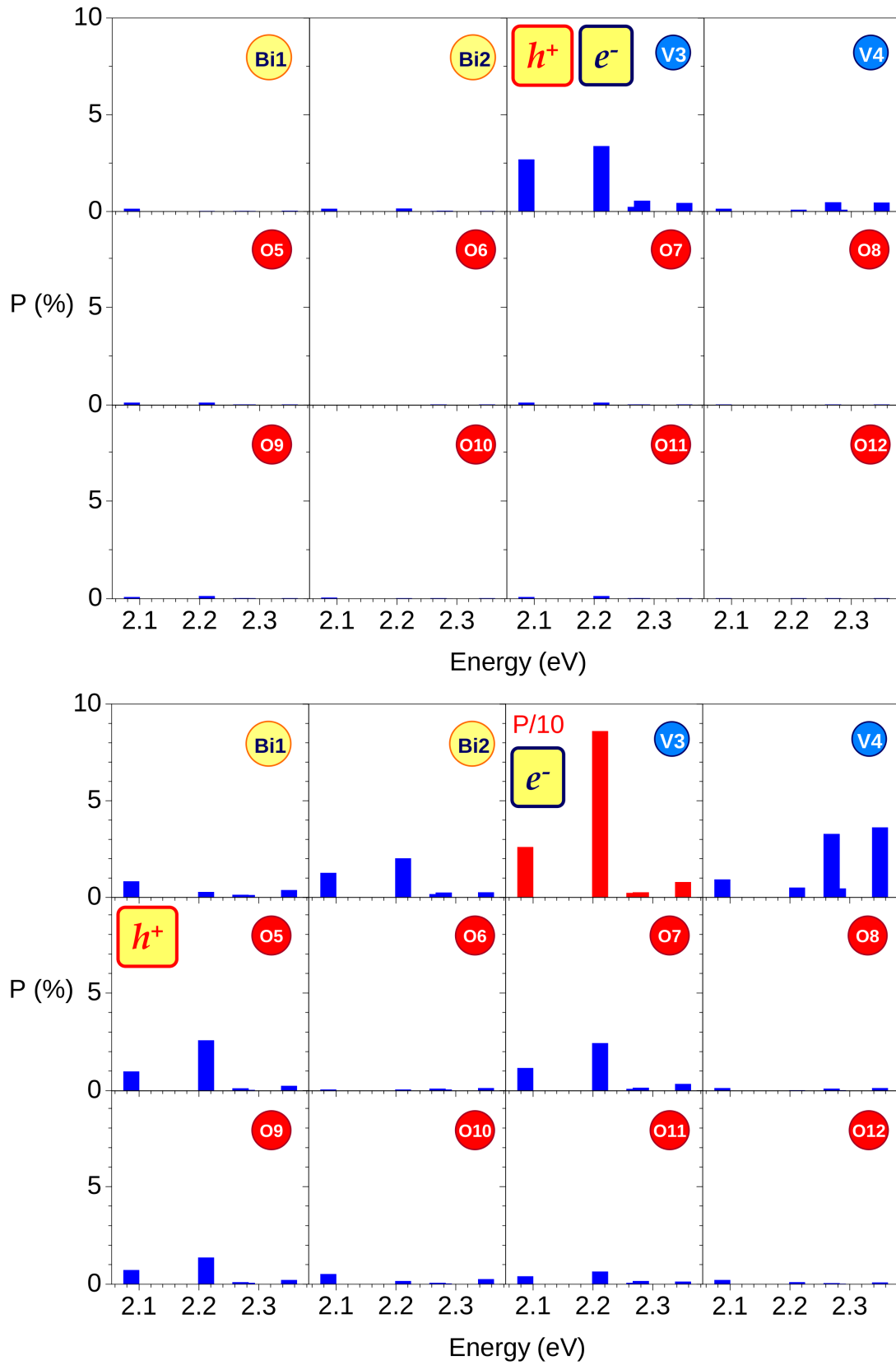


Figure 4.17: In the top panel, a schematic representation of the probability of finding ⁹⁶ an electron, assuming that the hole is located in the V3 atom of $S_M\text{-BiVO}_4$ primitive cell. In the bottom panel, a schematic representation of the probability of finding an electron, assuming that the hole is located in the O5 atom of this primitive cell.

4.9 Conclusion

In conclusion, in the present chapter we have shown that the EELS data of S_M - and Z_T - BiVO_4 are correctly described using the GGA functional and including local field effects. Such a good agreement between the experimental and theoretical band gap, without using the hybrid functional, is due to a cancellation effect related to the incomplete treatment of the relativistic nature of the 5p-(Bi) states. A strong anisotropy in the optical response of S_M - and Z_T - BiVO_4 has been evidenced, showing that the absorption processes under visible-light excitation are coming from light polarized perpendicularly to the c-axis of the monoclinic phase, while it corresponds to light parallel to the c-axis of the tetragonal phase. Finally, based on the so-obtained electronic structures, the Bethe-Salpeter equation has been solved allowing to estimate the energy and spatial distribution of the excitons in these two phases. S_M - BiVO_4 appears to have a more important number of bright excitons created under visible light, and the probability of electron-hole recombination is smaller than in Z_T - BiVO_4 . Consequently, the monoclinic phase is expected to be more photocatalytic than the tetragonal phase in visible light excitations.

5 Universal band alignment: Proposition of a new theoretical model

In chapter 3 we have shown that an accurate theoretical description of the optical properties of photocatalytic inorganic compounds is possible based on hybrid functional approaches. In chapter 4, we have identified the differences between S_M - and Z_T - BiVO_4 phases in terms of optical anisotropy and excitonic properties. The present analysis allows to explain why S_M - BiVO_4 exhibits a more efficient photocatalytic activity under visible light excitation than Z_T - BiVO_4 . However, others arguments must be considered to compare the efficiency of two photocatalytic compounds. For the moment, we have only considered:

- *The photon absorption process, and evidence the important role played by the anisotropy of the optical properties;*
- *The exciton lifetime, which is directly related to the spatial separation of the photoinduced electrons and holes;*

A third argument, is needed to properly compare different photocatalytic compound's redox energy level in a same scale. Once the photons have been absorbed and the photoinduced charge carriers have migrated towards the compound's surface, redox reactions will take place if the alignment between the semiconductor band edges and redox levels of the targeted organic species are favorable. The purpose of the present chapter is to propose a theoretical approach allowing to compare different semiconductor materials in terms of their redox reactivity.

5.1 Context of study

Still in 2012, the development of an efficient *ab initio* approach, providing the band positions of semiconductors in a same energy scale than redox molecular species, is requested. For instance, G. Ceder *et al.* [251] were claiming in 2011 that:

“... the knowledge of a semiconductor’s CBM edge positions, relative to the $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ level in water, respectively, is important for designing of a water-splitting photocatalyst. An *ab initio* approach to obtain such band edge positions is important as it can be used as a scalable approach to investigate a large number of possible materials”.

Such an *ab initio* approach requires to be able to extract from our DFT calculations an absolute energy reference to align both the band edge positions of semiconductors and water redox levels. However, for a three-dimensional periodic system, there is no absolute energy reference. As a consequence the Kohn-Sham eigenvalues are determined up to a constant, which differs for each compound, and is usually defined as the lowest value of the electrostatic potential in the unit cell of the calculation. For instance, in the WIEN2k code, the average potential in the interstitial region is chosen as a reference.

In contrast, a well-defined energy reference exists for two-dimensional extended systems, *i.e.* the vacuum energy level. Thus, few DFT investigations have been realized to estimate band edges of semiconductors and water redox levels relative to vacuum level [252, 253].

A different approach has been proposed in 2003 by Van de Walle *et al.*, consisting to align semiconductors based on a valence band-offset method and placing an interstitial hydrogen atom in a supercell approach [49]. Especially, the authors first align the bands of semiconductors using calculated valence-band offsets. Then, based on a supercell containing an interstitial H, they have calculated the transition energy level (Fermi level) $\epsilon(+/-)$ between donor H^+ and acceptor H^- , for which the formation energy of these two charge states are equal. Fig. 5.1 shows the resulting line-up and positions of $\epsilon(+/-)$ for a range of semiconductors and insulators. In particular, the authors

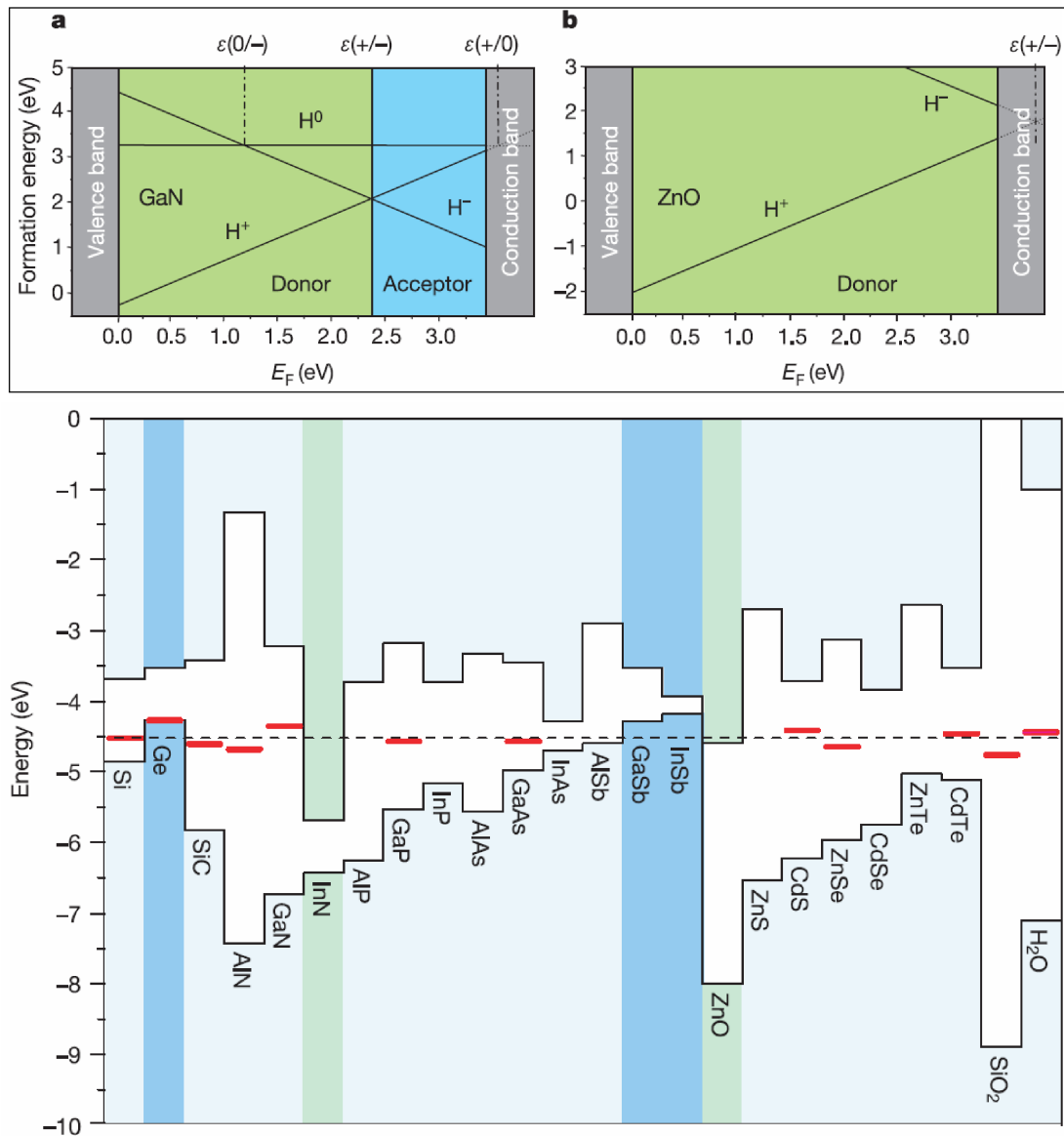


Figure 5.1: In the top panel of this figure, the part **a** and **b** respectively correspond to the variation of formation-energy of a H-atom with the Fermi level to define the transition levels in different charge states for GaN and ZnO. At the bottom panel, the calculated band edge positions from semiconductor-semiconductor junction model by considering $\epsilon(+/-)$ via valence band-offset method [49].

evidenced that the $\epsilon(+/-)$ energy position is nearly the same in all materials. Thus the authors concluded that such an approach could be used to predict the band-edge positions of semiconductors and insulators in contact with water.

More recently, G. Ceder *et al.* have proposed another first-principles approach allowing to compute a semiconductor's conduction-band-edge position relative to the $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ level in liquid water, by taking directly into account the semiconductor-water interface model. A three-step method is proposed to align the CBB ¹ of a semiconductor with respect to liquid water, and requires:

- one bulk calculation to compute the difference between the CBB and the average

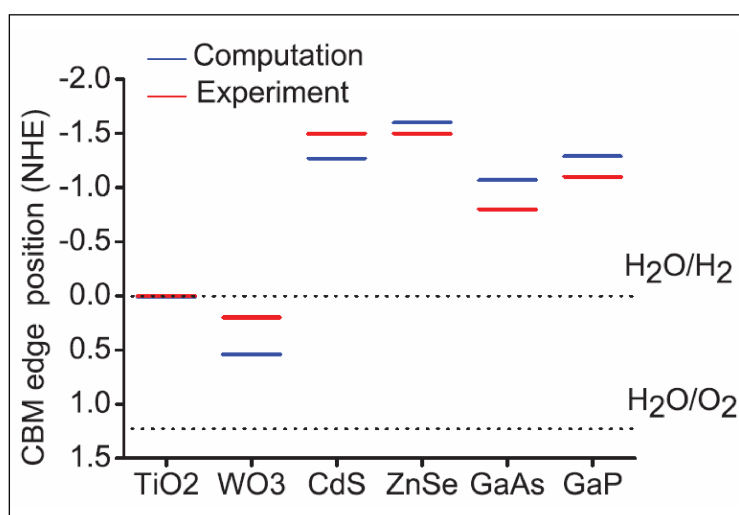


Figure 5.2: The calculated conduction band edge position from Semiconductor-liquid model, compared to experimental data [251].

Hartree potential of the semiconductor;

- one bulk calculation to compute the difference between the CBB and the average Hartree potential of the liquid water (based on snapshots of the water configuration at different molecular dynamics points);

¹Here authors specifically focused on the CBB considering the aspect that this quantity could be directly comparable to the acceptor level of a solution (for liquid water $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) in contact with semiconductor.

- one interfacial slab calculation to compute the Hartree potential difference between the semiconductor and liquid water.

Fig. 5.2 shows the CBB obtained by G. Ceder et al. and a comparison with experimental data. The agreement appears to be quite reasonable. However, some experimental values significantly differ to the expected ones. For instance, in this paper the experimental CBB energy position of CdS is reported at about -1.5 eV^2 , while it appears to be about -0.4 eV^3 in the M. Grätzel paper [23]. In addition, the present approach consists to use the GGA functional, which gives large errors for band gaps and then unoccupied states energies (CBB and LUMO). But the authors claimed that error cancellation may occur because they calculated an energy difference between two unoccupied levels which are both underestimated in GGA: the CBB of the semiconductor and the LUMO of water. To conclude, these two methods appear quite promising, although based on ground state DFT functional, mainly. However, both are quite complex to handle and require some adjustments which are not clearly specified in the original papers. For these reasons, we have developed two alternative approaches, which derives from the “vacuum level approach” and uses hybrid functional DFT calculations. Before describing our methods, lets first discuss briefly the experimental side of our problem, *i.e.* the notion of flat-band potentials.

5.2 Band alignment from the experimental side

In the present manuscript the experimental band edges, *i.e.* VBT and CBB, come from flat-band potential measurements. Such measurements are devoted to the investigation of semiconductor-electrolyte systems. Fig. 5.3 shows an energy-level diagram for both an n-type semiconductor and a redox couple in an electrolyte solution. More specifically,

²Here authors have chosen the CBB value of the wurtzite CdS (n-type) phase in dark, which is originally taken from available literature Ref. [42].

³Here we do not have very clear information of the CdS phase or type. But, from the band-edge scheme (Figure 2 in Ref. [23]), it is expected that such small band gap value 2.25 eV of CdS corresponds to the zinc-blende phase.

Fig. 5.3A corresponds to the situation where the semiconductor and electrolyte are separated. From the electrolyte side, the energies of the solution states are represented using not energy levels but a distribution of these energy levels based on Gaussian functions [254]. Indeed, in solution the energy of occupied (Red) and unoccupied (Ox) states are distributed due to the effect of the surrounding solvent molecules (solvent-sheath effect). The present effect can be expressed using the solvent-sheath energy, λ_s , which corresponds to the energy difference between the Fermi energy of the redox-active species and the maximum in the energy density of the redox states.

Fig. 5.3B shows how the system react when the n-type semiconductor and the elec-

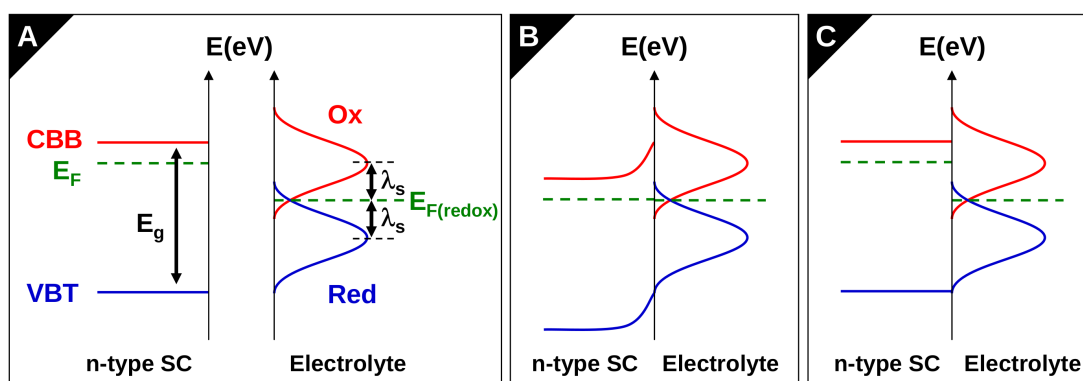


Figure 5.3: The interface mechanism of a n-type semiconductor and organic electrolyte system.

trolyte, containing the redox couple, enter into contact. Here $E_F(\text{SC}) > E_F(\text{Redox})$, the equilibrium, *i.e.* $E_F(\text{SC}) = E_F(\text{Redox})$, is thus achieved through the transfer of electrons from the semiconductor to the redox molecules located at the interface. As a consequence, at the interface, the semiconductor and the electrolyte are, respectively, positively and negatively charged. It should be noted that the semiconductor carrier densities are much lower than those in solution. It explains why a space charge region is formed at the semiconductor side of the interface, while a sheet of charge appears at the electrolyte side. The space charge region induces a band bending in the semiconductor, which can be reduced by applying an external voltage to the semiconductor, through

a potentiostat. The flat band potential, V_{fb} , of the semiconductor is then obtained, when the applied voltage exactly counteracts the effect of the semiconductor-electrolyte interface, leading to no band bending, *i.e.* no charge depletion (see Fig. 5.3C).

5.3 Band alignment from the theoretical side

5.3.1 Computational details

In the following chapter we are considering a series of binary compounds, namely TiO_2 (rutile and anatase phases), SnO_2 (rutile), ZnO , CdS , CdSe , GaP , GaAs , InP , ZnTe and SiC , those are known for their reliable applications for photon into chemical and electrical energy, transformation processes and the experimental VBT and CBB positions are reported for nine of them, based on their availability. From the computational point of view, we have used the VASP code [67], in a similar spirit than in the previous chapters. However, the HSE hybrid functional has been used for a wide range of α (Eq. 2.17) values, in order to find the best fit between the predicted and experimental band edges. Two strategies have been developed during this PhD thesis, allowing to access the absolute VBT and CBB positions of semiconductors, namely the “modified vacuum approach” and the “helium-slab approach”. These two approaches are explained stepwise.

Convergency of vacuum and atomic layers thicknesses

The generation of slab models is a common feature of these two methods. For each compounds, slab models have been created in such a way to insure the convergency of the vacuum energy, which implies to properly control the thicknesses of the atomic and vacuum layers. Our tests lead to define of layer and vacuum thicknesses of about 10\AA and 20\AA , respectively. For instance, lets consider a model consisting of an isolated helium atom inside a vacuum layer, which separate GaP atomic layers. The way the vacuum

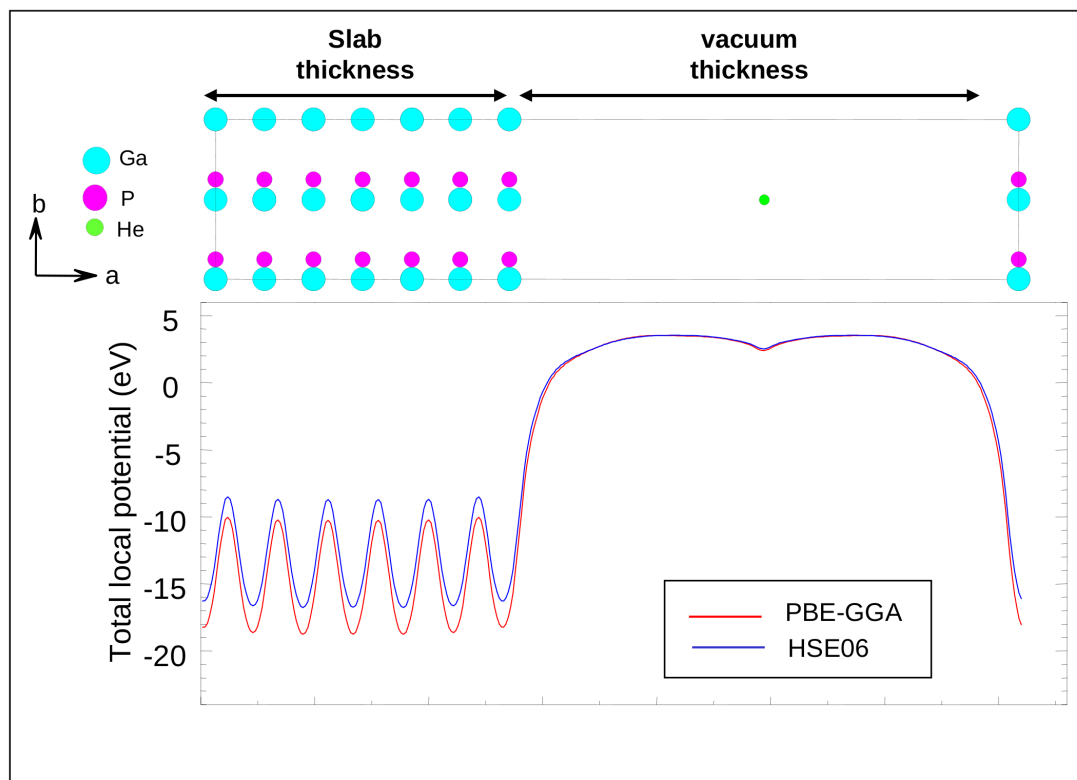


Figure 5.4: The conventional reference supercell model of He-Semiconductor-Vacuum and corresponding layer potential (GaP is taken for example).

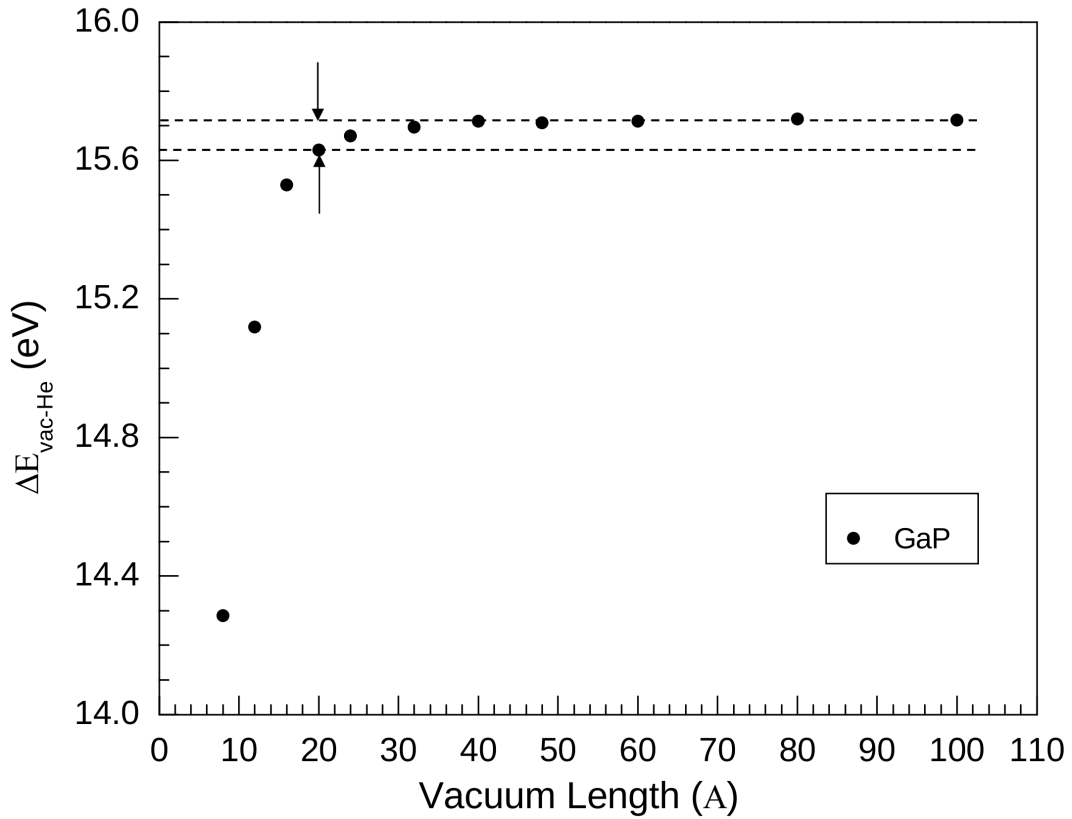


Figure 5.5: The vacuum test with respect to the He energy, is performed using the GaP He-Slab model. The arrows evidenced the error using a vacuum width 20Å, which is about 0.1 eV for GaP model

energy is calculated and its convergency is illustrated in Fig. 5.5. To have a convergency of the $1s(\text{He})$ orbital, a vacuum thickness of 40Å is required, at least. However, in plane waves approaches, such as in VASP code, the vacuum region is filled by plane waves. For such a large vacuum region the price to pay is significant in standard DFT (LDA or GGA) and becomes a real limitation in hybrid functionals (HSE). We have then chosen to use a vacuum thickness of only 20Å, which leads to an error of about 0.1eV in (see Fig. 5.5) the estimation of the $1s(\text{He})$ orbital energy. Similarly, the convergency of the layer thickness is illustrated for R-TiO₂ (rutile) in Fig. 5.6. In this case, we have used two different models of He-Slab of R-TiO₂ of thickness 7-layers (about 10Å thick) and

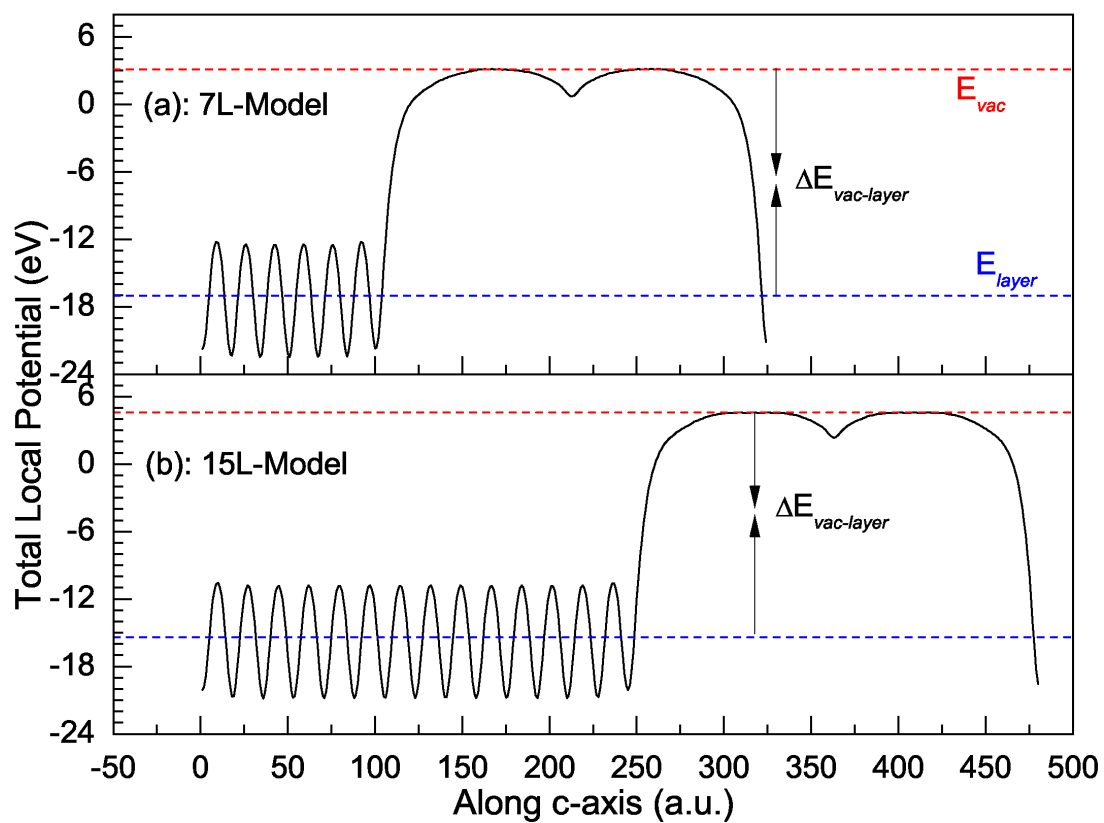


Figure 5.6: The atomic layer thickness test using two different layer thickness (Seven and fifteen layers) in a R-TiO₂ He-Slab model.

15-layers (about 20Å thick). In each cases we have calculated the total local potential and estimated a value based on the difference of vacuum-level (dashed red color line) and planer average of the layer potential (dashed blue color line) ($\Delta E_{vac-layer}$). This quantity becomes constant for both models and lead to choose the former one.

Influence of the α value on HSE estimated quantities

As discussed below, it appeared necessary to estimate the influence of α (HSE) on the VBT, He(1s) and vacuum energies. Replacing part of the DFT exchange by part of Hartree-Fock exchange leads to a linear evolution of these quantities. As a consequence, we have estimated all quantities using two α values (0 and 0.25), allowing to extract a linear expression and then predict the value of the given quantity for any α value, from 0 to 1 (Fig. 5.7). It should be noted that, in contrast to others quantities, the vacuum energy is nearly constant as a function of the α value, as evidenced in the Fig. 5.4.

5.3.2 Modified vacuum approach

“Modified vacuum approach”: Philosophy

Our ultimate objective is to define a common energy reference for any solid state compound. For such purpose, the “vacuum approach” has been used in the past allowing to estimate the energy position of the VBT and CBB of a given compound relatively to the vacuum energy. However there is some drawbacks related to this method which are related to the manner the vacuum is incorporated. Indeed, in the case of programs based on the 3D periodic boundary conditions, such as WIEN2k and VASP, a truncation of the bulk structure along a specific direction is required. Here, we will use 3D symmetric slabs consisting of few atomic layers separated by vacuum gaps, as illustrated in Fig. 5.8 for R-TiO₂. This truncation leads to the creation of dangling bonds, which adds surfaces states levels inside the band gap, near the VBT and CBB. As a consequence, although the vacuum energy could be defined in such a slab supercell, the energy position

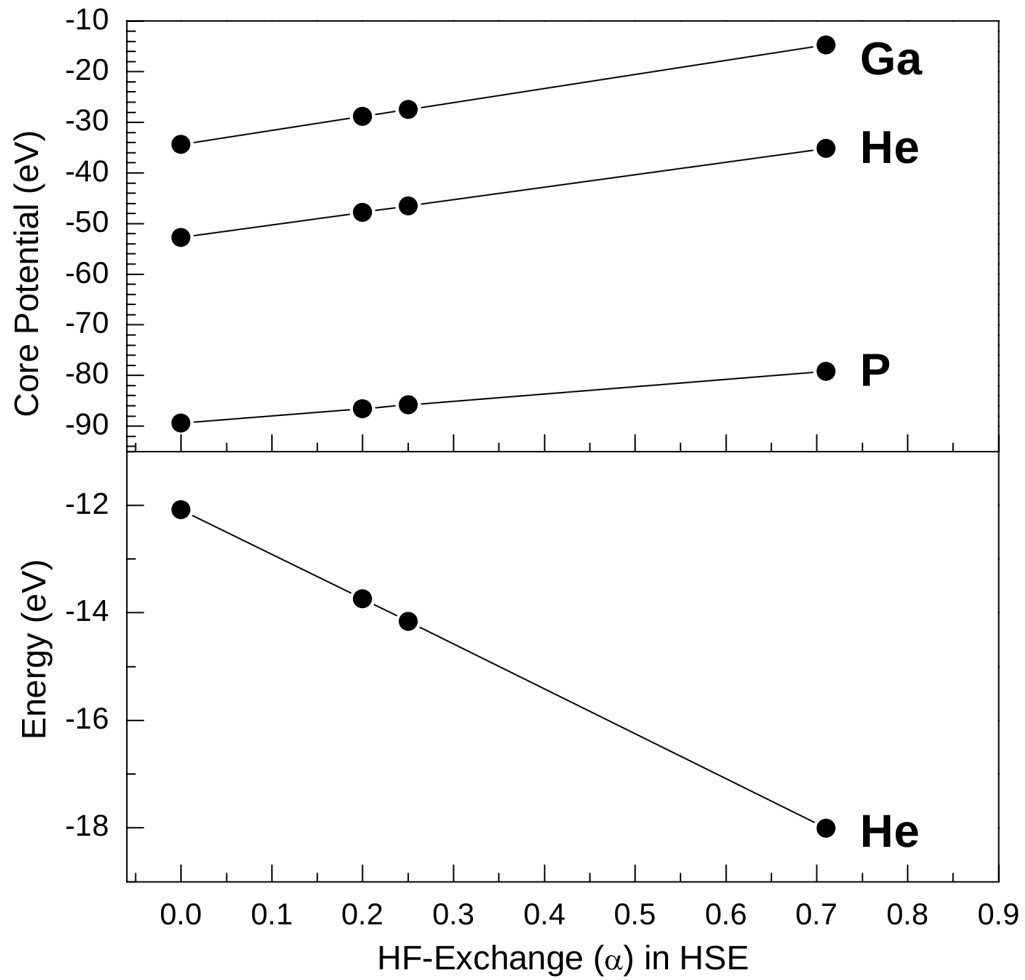


Figure 5.7: The variation of atomic core potentials and $1s^2$ electronic density energy of a He atom in GaP model (He-Slab-Vacuum) with increase of HF exchange (α) amount.

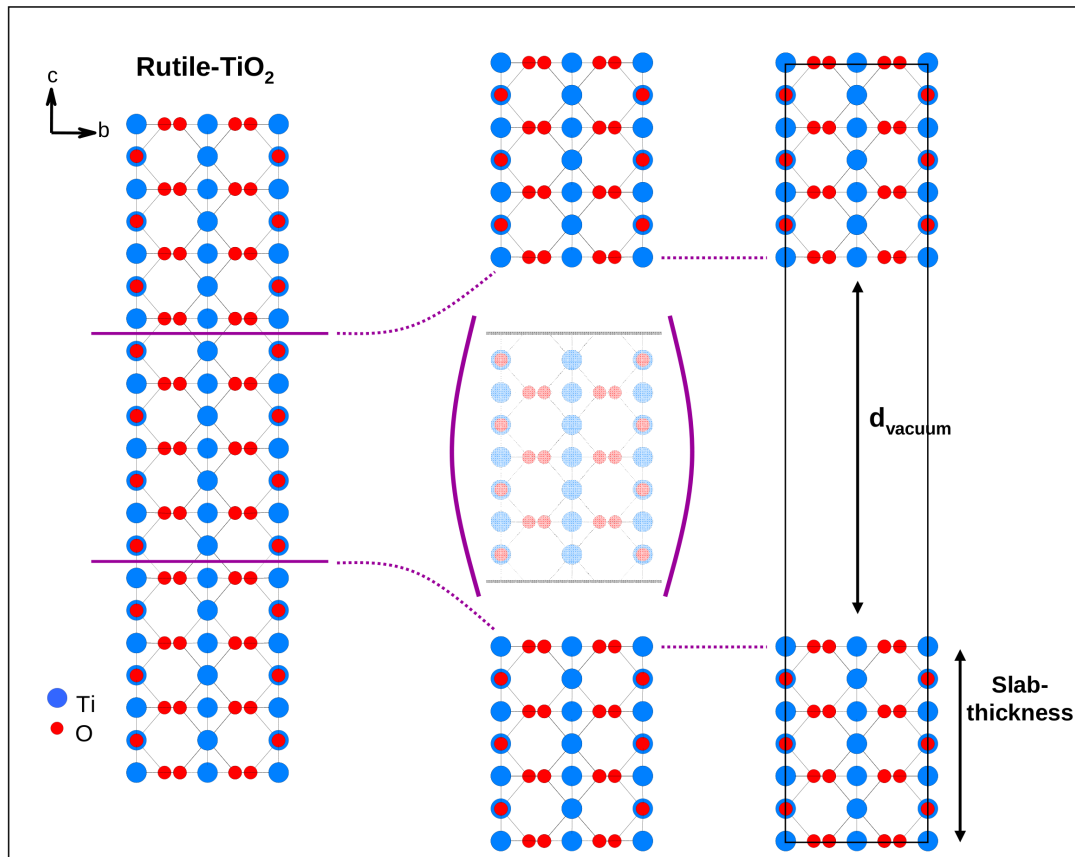


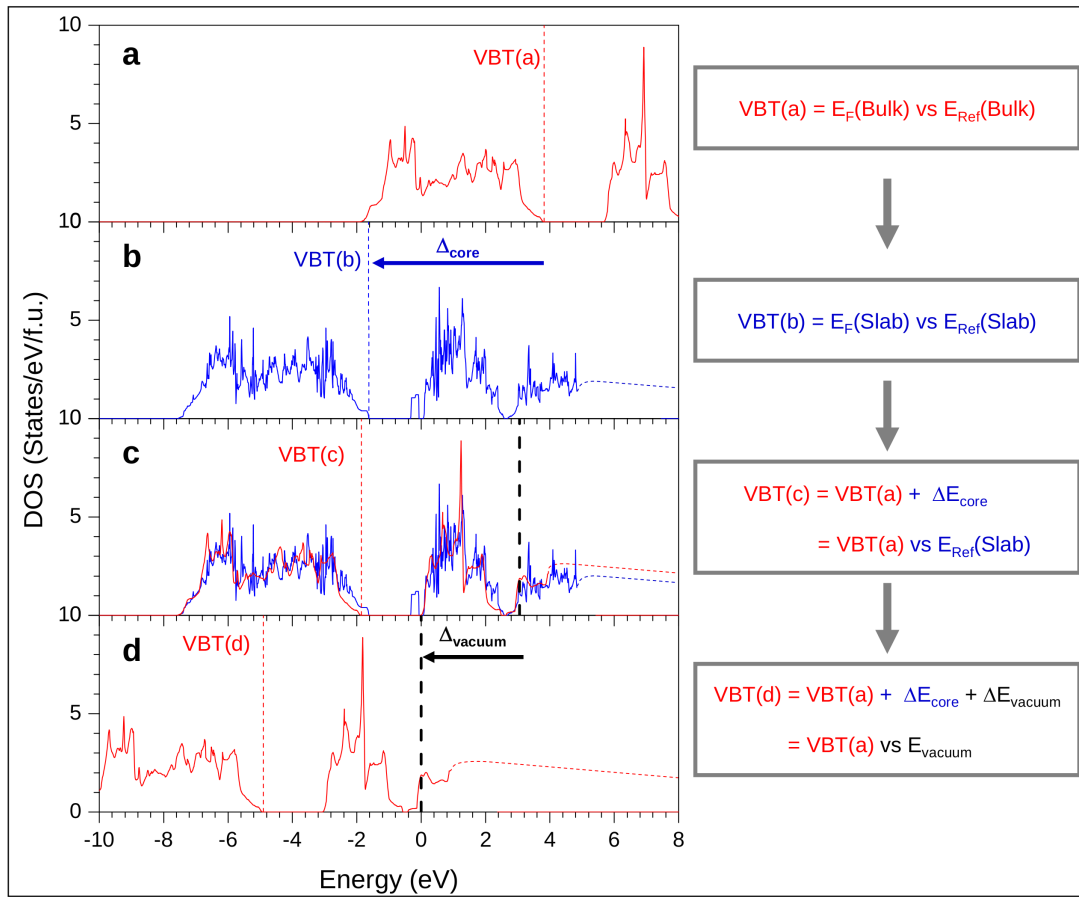
Figure 5.8: An schematic representation of creating semiconductor-vacuum model (here R-TiO₂ is used).

of the VBT and CBB are not easy to extract, due to the presence of additional surface states. In the present case, we are interested in the VBT and CBB energy positions of bulk phases. We must then employ a method that will be independent of the surface orientation and the surface states.

To reach this requirement we have developed a 3-steps modified version of the “vacuum approach”, consisting (1) to align the densities of states of the bulk and slab calculations, (2) to report the vacuum energy, deduced from the slab calculation, on the bulk DOS, and finally (3) to define the VBT and CBB energy positions in the bulk system with respect to the vacuum position, deduced from the slab calculation (see Fig. 5.9).

The originality of this “modified vacuum approach” is related to the presence of an additional step “the alignment of the bulk and slab DOSs”. Indeed in a “standard vacuum approach”, only the slab calculation is needed, and then an estimation of the work function allows to define the VBT of the surface with respect to the vacuum energy reference ($E_{vacuum}(\text{Absolute}) = 0 \text{ eV}$). However, it leads to the problem of the proper description of the surface states and imply a good knowledge of the related surface properties. In addition, our interest is to define the bulk band positions, which must be independent of the surface chosen to truncate the compound. Thus, a bulk calculation is needed and a manner to align the slab and bulk DOSs must be defined.

To illustrate our purpose, let's consider the case of R-TiO₂. Two calculations have been realized, allowing to extract the VBT energies of the bulk and slab models, $VBT(a) = E_F(\text{Bulk})$ and $VBT(b) = E_F(\text{Slab})$, in their respective energy scales, $E_{Ref}(\text{Bulk})$ and $E_{Ref}(\text{Slab})$. To align these two DOSs we must consider a quantity which is expected to be exactly the same in the bulk and slab geometries. The Fermi energies are not proper values to define the shift, because the Fermi energy of the slab calculation is highly sensitive to the surface states. In contrast, if the slab thickness is sufficient, it means that atoms similar to the bulk ones are present in the slab calculation, and could be used as reference of the two energy scales. Here, we use the average core potentials


 Figure 5.9: The mechanism of modified vacuum approach illustrated for R-TiO₂

of the elements which are located in the middle of the slab. The slab thickness has been chosen carefully, allowing us to determine the energy shift between the energy scales of the bulk and slab calculations, named $\Delta E_{core} = E_{core}(Slab) - E_{core}(Bulk)$.

Thus, the VBT expressed in the energy scale of the slab model is given by $VBT(c) = VBT(a) + \Delta E_{core}$.

In Fig. 5.9c, a superposition of the slab and bulk DOSs are given, based on the same energy scale, *i.e.* $E_{Ref}(Slab)$. It clearly evidences the effect of the surface states on the VBT and CBB positions. In addition a difference of 0.24 eV is observed between the two Fermi energies, which could be an important source of errors in the VBT position determination using the slab VBT instead of the bulk one. Finally, after estimating the vacuum energy of the slab model, we could report this value on the bulk DOS, as defined on the slab energy scale. In the present case $E_{vacuum} = 3.05$ eV. Thus we could define an energy shift in such a way to align the Bulk DOS with respect to the vacuum energy, *i.e.* $\Delta E_{vacuum} = E_{vacuum}(Absolute) - E_{vacuum}(Slab) = -E_{vacuum}(Slab)$.

It should be noted that, in the present approach, a correct description of the (real) surface is not requested. As a consequence, a raw truncation is sufficient in any direction, although not energetically favorable, and surface reconstruction effects do not need to be taken into account. However, for simplicity, the present investigation has been focused on non-polar and stoichiometric surfaces, as illustrated on Fig. 5.10 for TiO₂ (rutile), GaP, ZnO and SiC. To summarize, the “modified vacuum approach” allows to avoid “surface states discrepancies” during the determination of the VBT energy position, by using the Bulk VBT, as expressed in the energy scale of the slab model, thus allowing to access the vacuum energy scale (without paying the price of the bulk truncation which creates surface states).

“Modified vacuum approach”: Results

The present strategy has been used for the eleven compounds, among which nine have corresponding experimental VBT values. Our results are summarized in TABLE 5.1. In

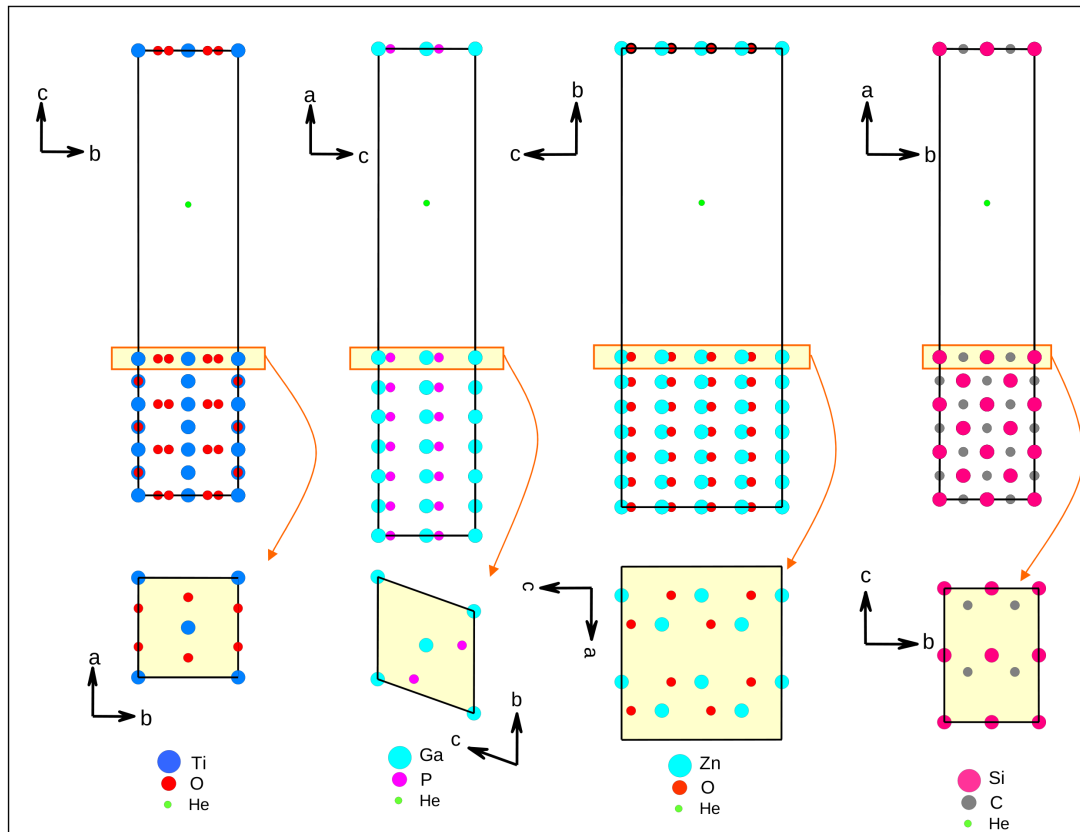


Figure 5.10: The conventional semiconductor-vacuum models, shown for some chosen cases.

Table 5.1: The calculated and experimental VBT from “Modified Vacuum Approach” using either NHE or vacuum scale in eV.

	Experimental Data			Theoretically Calculated Data				
	VBT (NHE)	VBT (Vacuum)	VBT ($\alpha = 0$)	ΔE	VBT ($\alpha = 0.25$)	ΔE	VBT ($\alpha = 0.635$)	ΔE
SnO ₂	-3.89	-8.39	-5.44	-2.95	-6.46	-1.93	-8.03	-0.36
R-TiO ₂	-3.11	-7.61	-4.91	-2.70	-5.82	-1.79	-7.24	-0.37
CdS	-2.18	-6.68	-5.18	-1.50	-5.73	-0.95	-6.58	-0.10
A-TiO ₂	–	–	-5.91	–	-6.84	–	-8.26	–
ZnO	-3.03	-7.53	-5.22	-2.31	-6.17	-1.36	-7.63	0.10
SiC	-1.72	-6.22	-5.79	-0.43	-6.38	0.16	-7.28	1.06
CdSe	-1.66	-6.16	-5.15	-1.01	-5.63	-0.53	-6.38	0.22
InP	-1.33	-5.83	-4.81	-1.02	-5.16	-0.68	-5.69	-0.14
GaP	-1.30	-5.80	-4.94	-0.87	-5.30	-0.50	-5.86	0.06
GaAs	-0.84	-5.34	-4.79	-0.55	-4.93	-0.41	-5.16	-0.18
ZnTe	–	–	-4.81	–	-5.25	–	-5.93	–
MAE(SD)			1.48	(0.94)	0.92	(0.69)	0.29	(0.44)

addition, Figs. 5.11, 5.12 and 5.13 provide graphical comparisons between experimental and theoretical VBT energy positions, respectively for α values of 0, 0.25 and 0.635. In such a figure, an excellent agreement between experimental and calculated data will be visualized by points located along the diagonal, *i.e.* $E_{VBT}(\text{exp}) = E_{VBT}(\text{theo})$. From the analysis of these data, it clearly appears that the GGA ($\alpha = 0$) VBT positions are far from the experimental ones. More specifically, the alignment of the GGA VBT energy positions, with respect to the vacuum level, leads to a systematic underestimation. The smallest and largest errors are about -0.4 eV and -2.9 eV, respectively for SiC and SnO₂.

The HSE06 results ($\alpha = 0.25$) are slightly better than the GGA ones, but always far from the experimental reported values. In particular, except for SiC, all VBT positions are underestimated. The smallest and largest errors are about +0.2 eV and -1.9 eV, respectively for SiC and SnO₂. Finally, as previously mentioned, band energies and average core potentials change linearly with α . Thus, based on our GGA and HSE06 calculations we have deduced all the linear variations of the quantities needed to esti-

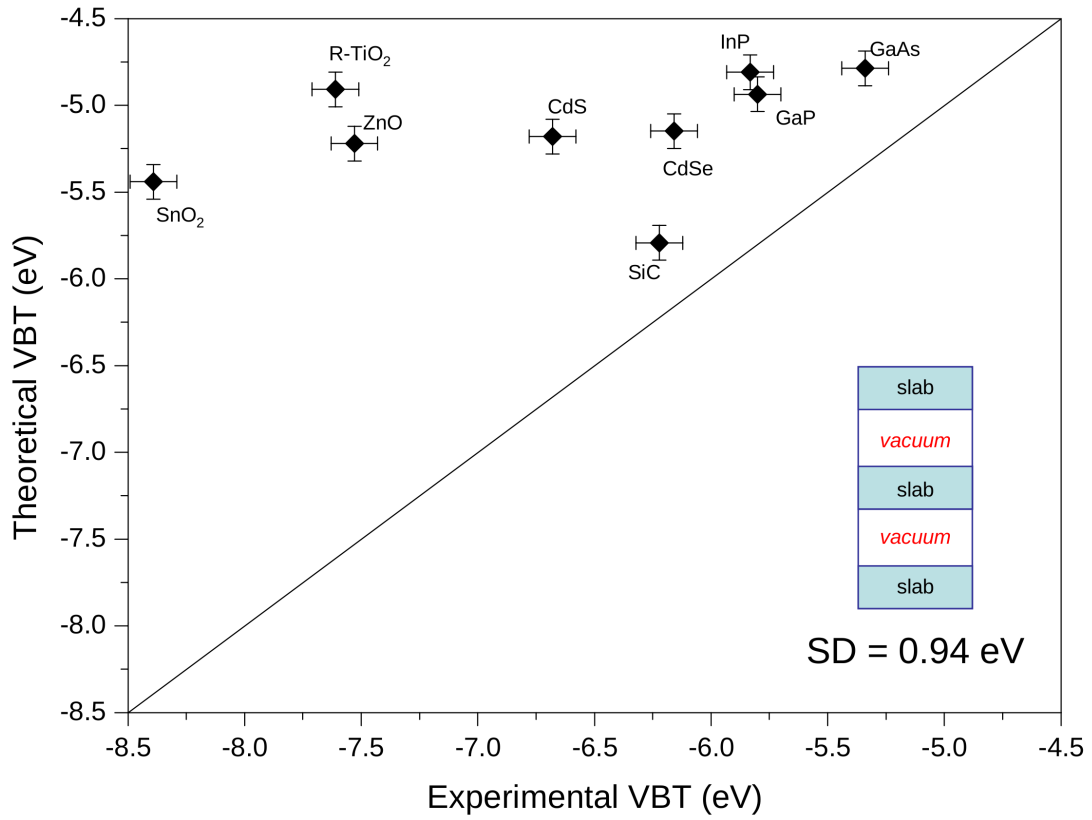


Figure 5.11: From Vacuum approach, GGA ($\alpha = 0$) calculated data fitted with experiments. Comparison between the experimental and calculated valence band edge of some binary semiconductors.

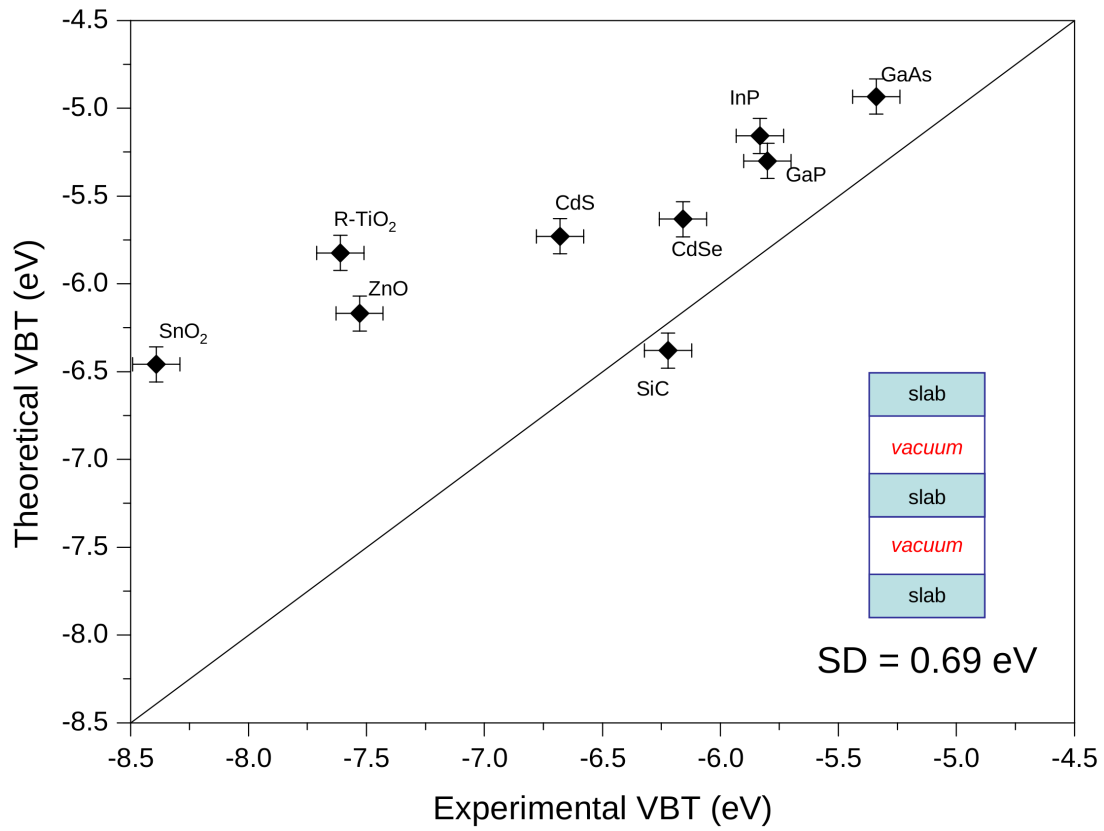


Figure 5.12: From vacuum approach, HSE ($\alpha = 0.25$) calculated data fitted with experiments. Comparison between the experimental and calculated valence band edge of some binary semiconductors.

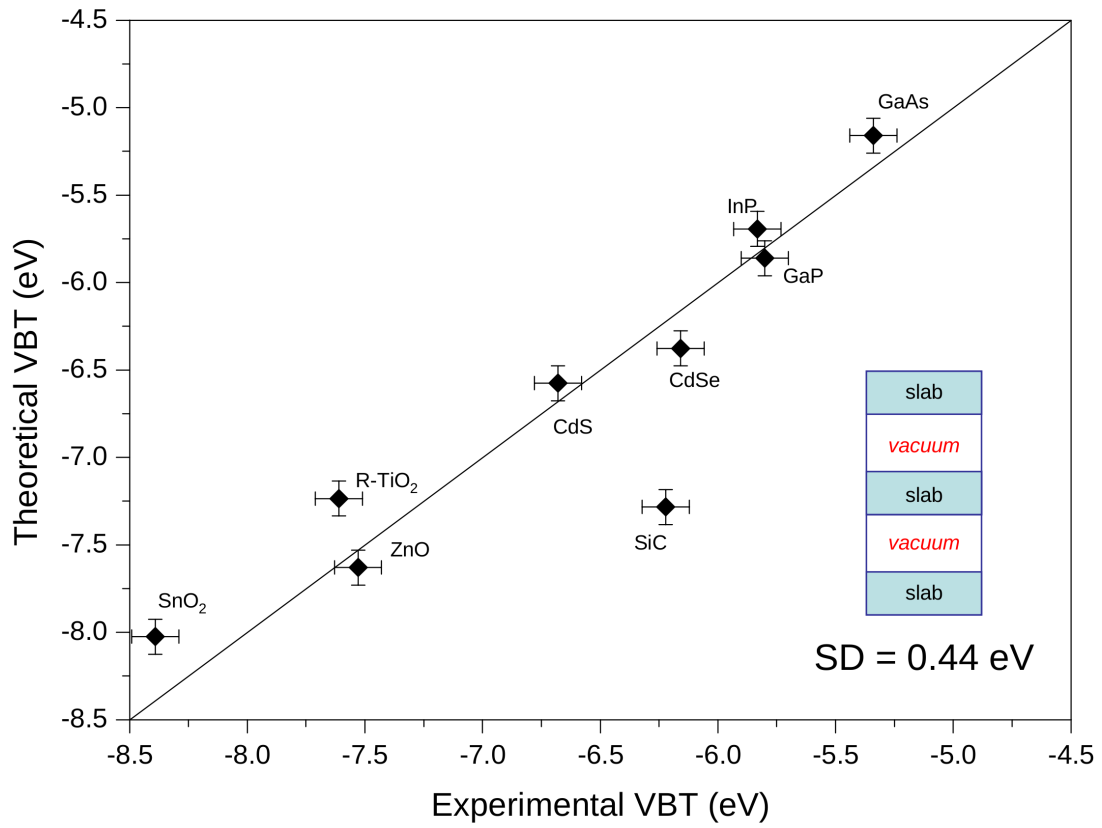


Figure 5.13: From He-Slab-Vacuum approach, HSE ($\alpha = 0.635$) calculated data fitted with experiments. Comparison between the experimental and calculated valence band edge of some binary semiconductors.

mate the theoretical VBT. From these DFT parameters we have expressed the VBT positions of the nine compounds. Using a least-squares fit procedure, nine equations (for the nine compounds) and one degree of freedom (the α value), we have obtained the best agreement, using the “modified vacuum approach”, with $\alpha = 0.635$. As from GGA to HSE06, all points are moving downward, which means that the underestimation of the VBT position is reduced. However, while the VBT of SiC was slightly overestimated (+0.2 eV) with $\alpha = 0.25$, it is now more pronounced (+1.6 eV). In addition, the VBT position is now overestimated for four compounds (GaP, CdSe, SiC, and ZnO). However, the general trend is significantly better, with points closer to the diagonal. To measure the quality of these three fits, we have estimated the mean absolute error (MAE) value, *i.e.* mean value of $|E_{VBT}(exp) - E_{VBT}(theo)|$ and the related standard deviation (SD)(Table 5.1)⁴

For α values of 0, 0.25 and 0.635, the MAE values are, respectively 1.5, 0.9 and 0.3 eV, with SD values of 0.9, 0.6 and 0.3 eV. The improvement of the fit using $\alpha = 0.635$ is thus important, although the dispersion of the values remains significant. In addition, such a strategy generates a series of questions, such as:

- Is the use of an α value of 0.635 in an HSE screened hybrid functional reasonable and necessary to properly describe the VBT positions of semiconductors with respect to the vacuum energy level ?
- Here we align all theoretical VBT, based on the assumption that vacuum energy levels are identical in all our slab models. However, it is not, strictly speaking, the case. The vacuum is not pure in our slab models and differs from one to another. In all cases we are estimating the theoretical VBT ⁵ with respect to a pseudo-vacuum which depends on the system (geometry of the cell, electrostatic interactions). The source of errors re-

⁴The standard deviation is calculated using the formula $SD = \left(\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{1/2}$. Here all x_i are some observable with \bar{x} is their mean value and n is real number.

⁵In this case our estimations of the VBT and hence CBB will be comparable with the flat-band measured values.

lated to such an approximation is not easy to estimate and could have an impact on our calculated data. Could we estimate this error related to the geometry of the calculation and the nature of the electrostatic interactions in the supercell ?

In order to clarify these points and in the aim to improve the quality of the fit, we have developed an alternative approach, which includes the use of a probe atom, located in the middle of the vacuum layer.

5.3.3 Helium approach

The initial idea, which leads to the development of the “Helium slab” approach was related to the interest to have an external probe able to measure the quality of the pseudo-vacuum, and then extract the errors related to the geometry of the calculation (slab calculation with a limited vacuum layer thickness).

The probe atoms must respect the following specifications:

- It should be chemically inert, *i.e.* with its active energy levels far from the Fermi energy of known semiconductors and the redox level of molecular species;
- It should not interact strongly with neighboring atoms (itself or atoms inside the supercell);
- It should have a small atomic radius to avoid the use of large supercells along the directions perpendicular to the vacuum direction.

The best candidate appears to be the helium atom, which is the smallest noble gas element and covers the three specifications. In particular, experimentally, the ionization potential of helium is +24.59 eV. In other words, the 1s orbital of helium is located at -24.59 eV in the vacuum energy scale. The active electrons of helium are then far from any semiconductor Fermi energies and molecular redox levels.

Helium approach: the philosophy

The “He-slab” approach initial steps are similar to the “modified vacuum approach”. More specifically, the He-slab DOS is align with respect to the bulk energy reference, based on an energy shift, deduced from an average core potentials difference between atoms, located in the bulk layer of the slab, and atoms of the corresponding bulk model. As a consequence, the $1s(\text{He})$ energy, estimated in the He-slab model, could be reported on the bulk DOS, and then can be used as a reference energy level. This strategy is then very similar to the “modified vacuum approach” except the energy scale is based on a reference energy which is based on matter (and thus electrons). Such a difference is crucial and, as we will show below, it will allow us to estimate the sources of errors in this procedure. However, we should now consider a new problem. While the vacuum energy should be 0 eV in an absolute electronic scale (empty electronic wave function and thus no contribution to the electronic energy), what energy should we consider for an $1s$ electron located on an isolated helium atom ?

Helium approach: which reference energy ?

From the experimental point of view and considering the Koopmans’ theorem, the electronic energy of the $1s$ orbital of an isolated helium, occupied by two electrons, is the opposite of the ionization potential, *i.e.* -24.59 eV. In a similar spirit than the vacuum approach we could consider that this energy is our reference level for the He-slab calculations. However, the present energy level corresponds to occupied states and are defined by a wave function, meaning that it depends on the functional, *i.e.* the α value of our HSE functional in the present investigation. Thus, the analogy with the vacuum energy reference stops here, for which the energy value is always zero whatever is the functional.

In the present case, we have estimated the $1s(\text{He})$ energy in the eleven compounds, based on our He-slab models, for $\alpha = 0$ and 0.25, and then deduced the linear corre-

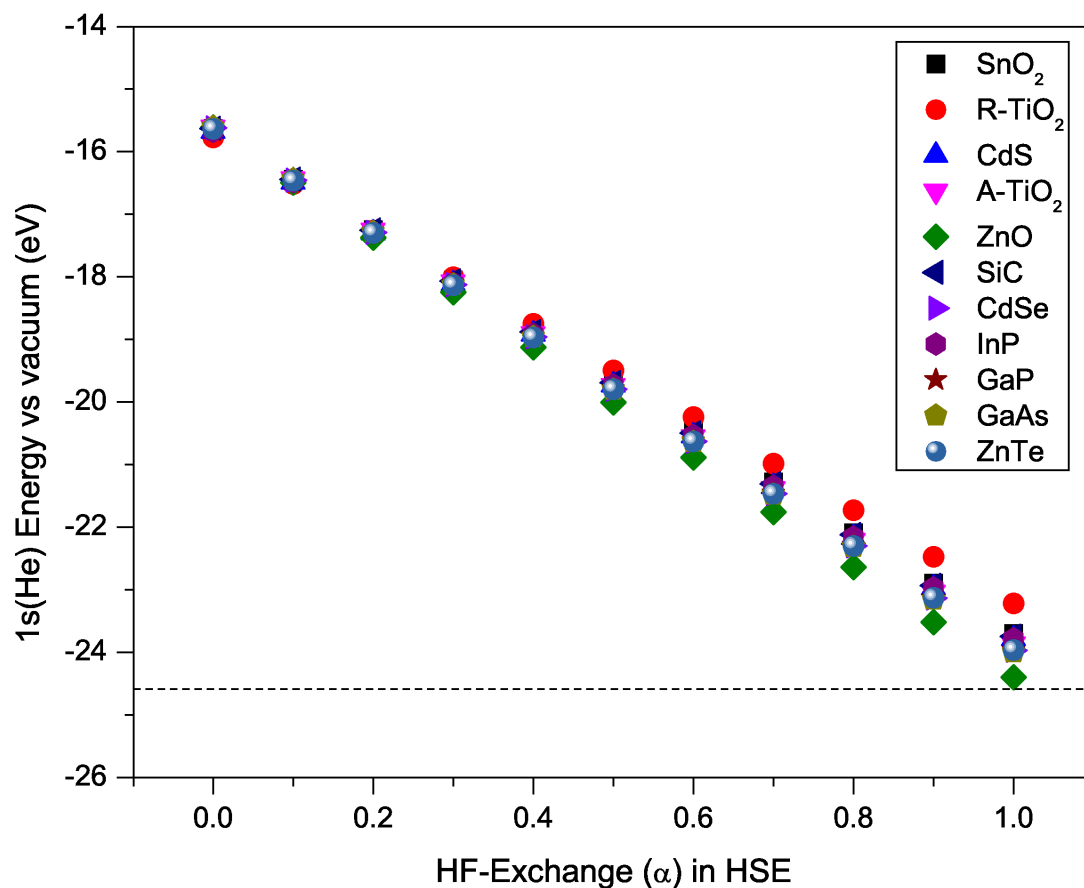


Figure 5.14: The evolution of He $1s^2$ energy with α .

lation between this energy and α . The Fig. 5.14 shows its evolution with α . In GGA ($\alpha = 0$), the average value is -15.64 eV, *i.e.* an underestimation of 36% of the experimental value. However, increasing α leads to better agreement with the experimental value (dashed line). For $\alpha = 1$, *i.e.* when 100% of the GGA exchange is replaced by HF-exact exchange, the theoretical values are ranging from -23.22 to -24.40 eV, with an average value of -23.86 eV. The present calculations evidence the importance to include a significant amount of HF-exchange in the HSE screened functional to have a better description of the $1s(\text{He})$ energy position.

However, our purpose is not to have an exact description of the $1s(\text{He})$ energy level. This energy level only plays the role of a probe of the semiconductor electronic structure

via energy scaling. Thus the accurate description of a fictitious helium atom, accurate in the DFT limit, is sufficient, as soon as we have a manner to know the exact DFT value of this $1s(\text{He})$ energy for a given α value. Such an estimation is possible by considering a primitive cubic cell containing one helium atom. The Fig. 5.15 shows the evolution of the $1s(\text{He})$ energy, for $\alpha = 0$, with the size of the unit cell, *i.e.* the He-He distance. The convergency is approximately reached for a He-He distance of 30\AA , with a value of -15.71 eV. Thus, based on such He-box models, we could define accurately the ideal $1s(\text{He})$ energy in the limit of the functional we will use. More precisely, in GGA, the $1s(\text{He})$ energy in GaP He-slab model is -15.60 eV. It means that a shift of -0.11 eV is needed to align He-GaP slab with He-box systems. However, the present shift is based on the assumption that in all He-slab models the helium atom has exactly the same environment. However, for practical reasons, it is not the case. The shorter He-He distance is reported for each compound in TABLE 5.2. From Fig. 5.15 we saw that for small He-He distance (d) the $1s(\text{He})$ energy is not converged. However, based on a Lorentz fit we can easily extract a correcting factor as a function of d , the He-He distance in the sample. The resulting correcting factors for $\alpha = 0$ are reported in TABLE 5.2. It should be noted that the evolution of the $1s(\text{He})$ with d , for different α values is the same, except a shift to lower energies, as illustrated in the onset of Fig. 5.15. Thus, the correcting factor could be estimated based, only, on the GGA results.

Helium approach: results

As for the “modified vacuum approach”, the eleven compounds have been considered. Our results are summarized in Table 5.3 and the best fit on Fig. 5.16, corresponding to an α values of 0.732 . As previously, both GGA and HSE06 functionals lead to bad agreement with the reported experimental VBT positions. In contrast, the estimation using $\alpha = 0.732$ leads to a very good agreement with a mean absolute error (MAE) of only 0.14 eV, with a standard deviation of 0.17 eV. It should be noted that the experimental

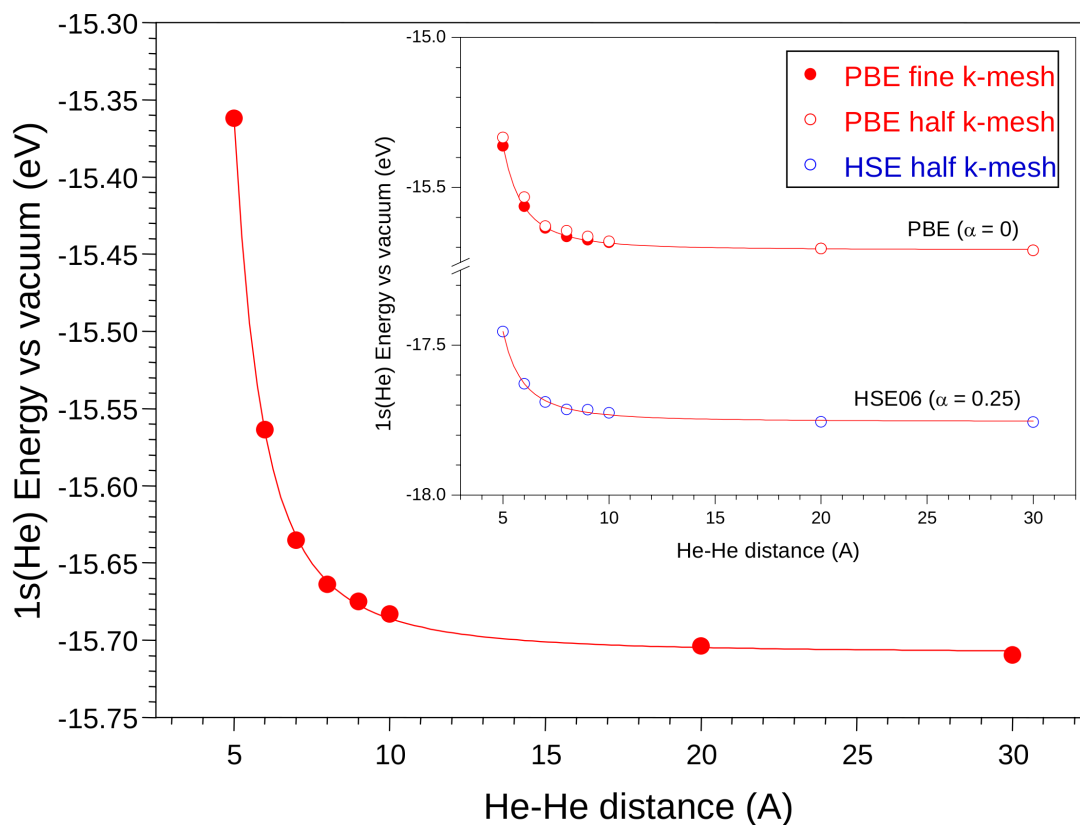


Figure 5.15: The conventional behavior of the work-function (eV) of a He atom in a cubic box (He-box), sides ranging from 5Å 30Å.

Table 5.2: Helium Correction (GGA) data corresponding to the Fig. 5.15 for different in-plane He-He distances (d).

	He-He (Å)	Correction
SnO ₂	6.70	-0.09
R-TiO ₂	6.50	-0.10
CdS	8.25	-0.04
A-TiO ₂	7.57	-0.06
ZnO	10.41	-0.02
SiC	6.16	-0.13
CdSe	8.59	-0.04
InP	8.30	-0.04
GaP	7.70	-0.05
GaAs	7.99	-0.05
ZnTe	6.11	-0.13

Table 5.3: The calculated and experimental VBT from “He-slab Approach” using either in NHE or vacuum scale in unit eV.

	Experimental Data			Theoretically Calculated Data				
	VBT (NHE)	VBT (Vacuum)	VBT ($\alpha = 0$)	ΔE	VBT ($\alpha = 0.25$)	ΔE	VBT ($\alpha = 0.732$)	ΔE
SnO ₂	-3.89	-8.39	-5.52	2.87	-6.49	1.90	-8.37	0.02
R-TiO ₂	-3.11	-7.61	-4.85	2.76	-5.73	1.88	-7.44	0.17
CdS	-2.18	-6.68	-5.15	1.53	-5.68	1.00	-6.70	-0.02
A-TiO ₂	–	–	-5.32	–	-6.19	–	-7.88	–
ZnO	-3.03	-7.53	-5.24	2.29	-5.97	1.56	-7.37	0.16
SiC	-1.72	-6.22	-4.99	1.23	-5.34	0.88	-6.02	0.21
CdSe	-1.66	-6.16	-4.95	2.21	-5.43	0.73	-6.37	-0.21
InP	-1.33	-5.83	-4.61	1.22	-5.00	0.83	-5.74	0.09
GaP	-1.30	-5.80	-4.75	1.05	-5.20	0.60	-6.07	-0.27
GaAs	-0.84	-5.34	-4.74	0.60	-4.97	0.37	-5.42	-0.08
ZnTe	–	–	-4.87	–	-5.32	–	-6.20	–
MAE(SD)			1.64	(0.80)	1.08	(0.56)	0.14	(0.17)

resolution is of the order of 0.1 eV, at least, due to the extrinsic factors which contribute during the flat-band measurement (interface problems, number of charge carriers, ...). Thus a better fit is not expected and will not be reasonable.

Now that we have an approach allowing to predict the VBT energy position in an absolute energy scale, we can add to this value the band gap to estimate the corresponding CBB energy position. In that aim we can use the band gaps estimated from theory or experiments.

In Figs. 5.17 and 5.18 a comparison of the experimental and theoretical VBT and CBB for the eleven compounds is given. In both cases, the VBT position was obtained using the He-slab approach with an α value of 0.73. In the first case, the CBB has been obtained, using the usual strategy reported in literature by adding the experimental band gap to the VBT energy position. In the second case, the CBB has been obtained by adding the HSE06 ($\alpha = 0.25$) band gap, which is known to give correct predictions for a wide range of compounds (see chapter 3). The above figure (Fig. 5.18) is almost similar than the previous one (Fig. 5.17) in terms of their CBB edge position, which is calcu-

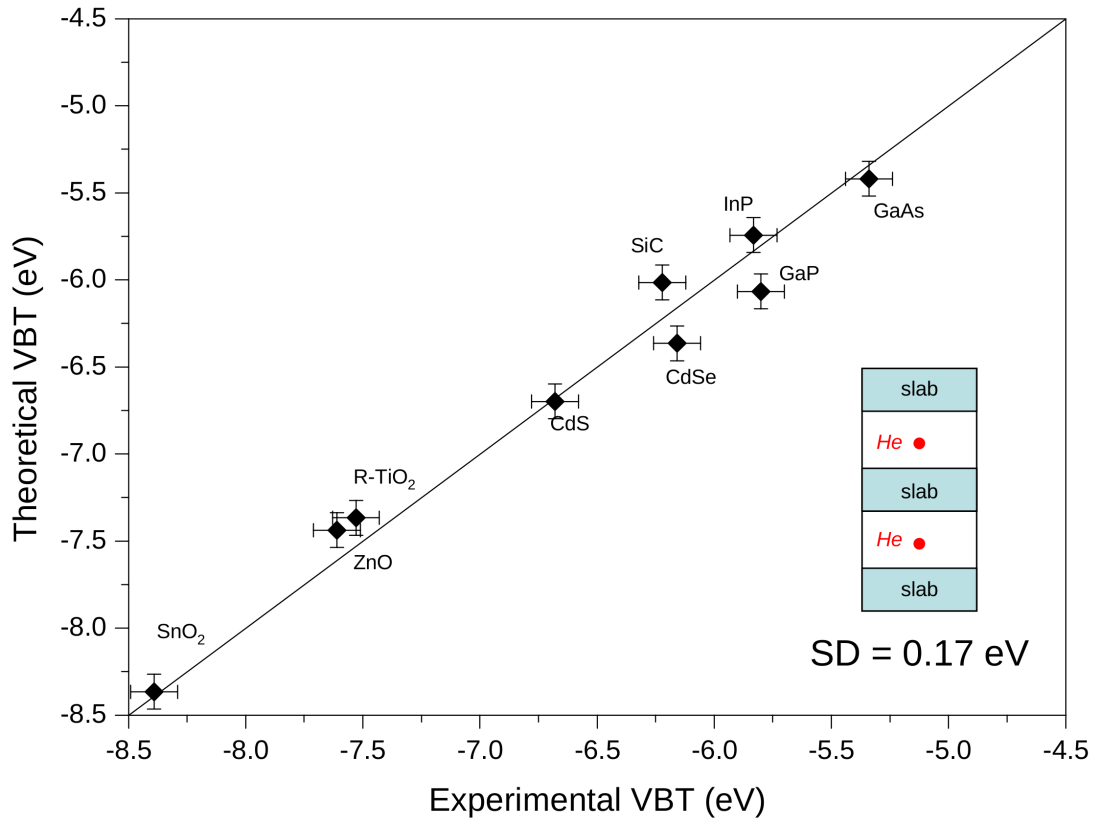


Figure 5.16: Comparison between the experimental and calculated valence band top edge of some binary semiconductors in the He-slab-vacuum approach using HSE functional ($\alpha = 0.7323$).

lated by adding the HSE06 functional calculated band gaps for them. The noticeable differences between experimental and our theoretical data of CBB are noted mainly for the SnO₂ and ZnO or even slightly for the R-TiO₂ sample. The calculated band gap value for the SnO₂ is about 3.1 eV than compared to experimental 3.8 eV. In case of ZnO there is an underestimation of about 0.6 eV over the experimental value 3.2 eV. For the rutile TiO₂, there is an overestimation of about 0.3 eV on the experimental value 3.0 eV.

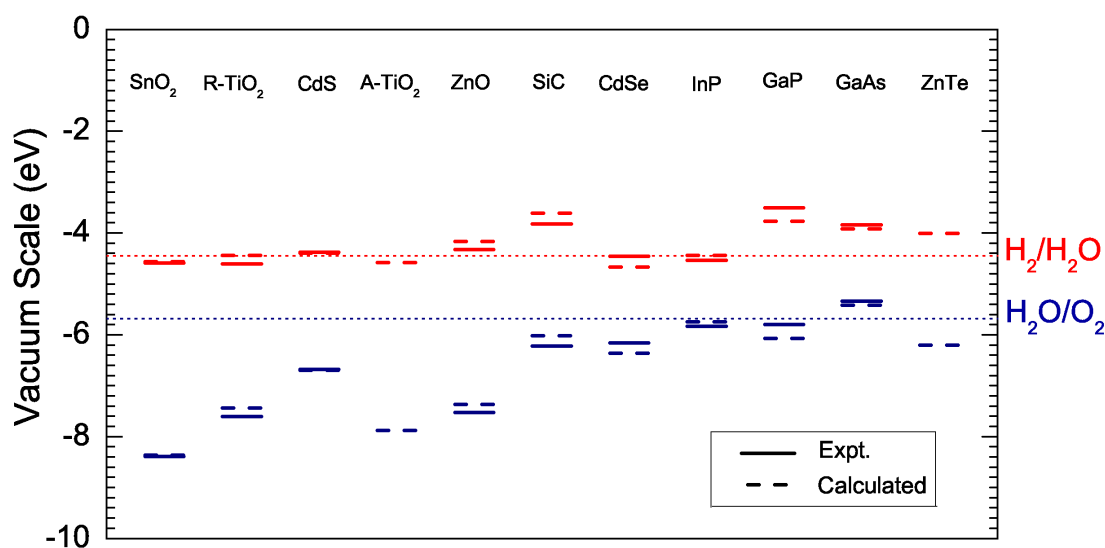


Figure 5.17: The calculated VBT ($\alpha = 0.7323$) are presented with experimental data (blue solid or dashed lines, respectively). Positions of the CBB are obtained by adding experimental optical gap to the calculated and experimental VBT (red dashed and solid lines, respectively).

5.4 Conclusion

The present approach appears really promising and allows to describe properly the VBT positions of a wide range of compounds (oxides, sulfides, selenides, tellurides, carbides ...). In the “He-slab” approach, both helium atom and slab feel a pseudo-vacuum, which is equivalent to a situation where both will feel the real vacuum. Here is one of the

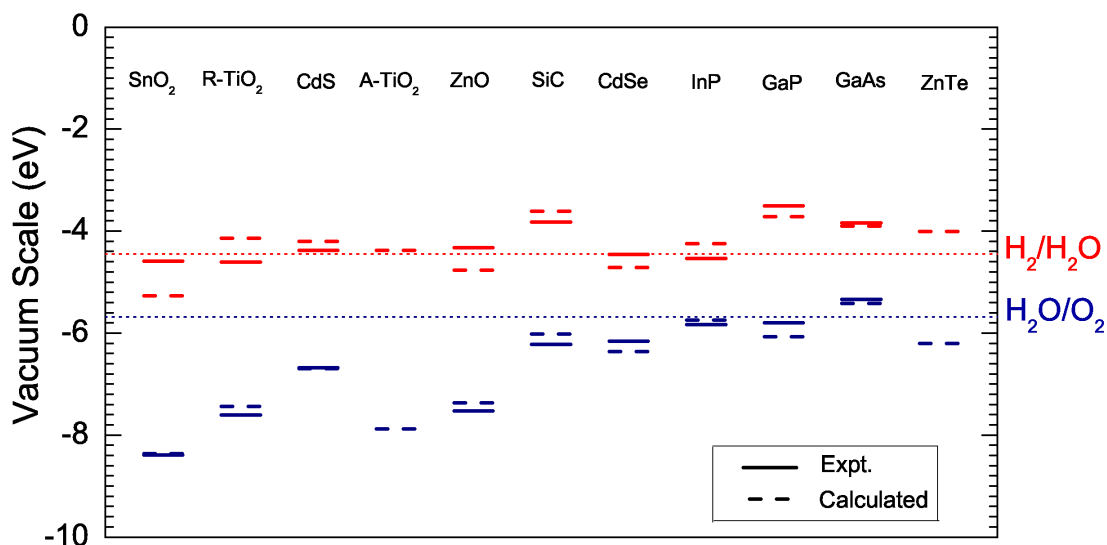


Figure 5.18: The calculated VBT ($\alpha = 0.7323$) are presented with experimental data (blue solid or dashed lines, respectively). Positions of the CBB are obtained by adding HSE06 functional calculated optical gap to the calculated and experimental VBT (red dashed and solid lines, respectively).

main reason of the quality we reached using this new strategy. Our ultimate aim, consisting to define a common energy reference for any solid state compound is then partly reached. We should now extend the present model to non-polar surfaces to enlarge the applicability domain of the He-slab approach. Such an approach provides a way to align the band positions and energy levels of any systems (solids and molecules). It is then suited for the investigation of any properties based on redox reactions (photocatalysis, solar-energy-related conversion applications etc.)

Conclusion and Perspectives

In conclusion, the present theoretical study was dedicated to the investigation of the electronic and optical properties of photocatalytic materials. It should be noted that it was the first PhD thesis at the IMN in this field. As a consequence, our investigations have been focussed to a better understanding of the light-excitation processes, exciton life-time and band positions with respect to the redox reactions with organic species.

More precisely, after two chapters, introducing the basic concepts of photocatalysis and DFT calculations, we have shown that both MBJLDA semi-local hybrid potential and HSE06 screened hybrid functional allow to properly describe the optical gap of a wide range of semiconductors compounds. The frequency dependence of the optical properties are reproduced with a very good accuracy using HSE06 functional, and in a less extent with MBJLDA (which has been essentially developed to reproduce the band gap).

Through chapter 4, after demonstrating that our theoretical approach was well suited to describe the EELS data of S_M -BiVO₄ and Z_T -BiVO₄, we have shown that the better photocatalytic properties of S_M -BiVO₄, compared to Z_T -BiVO₄, are due to several factors:

- A smaller band gap for S_M -BiVO₄ than for Z_T -BiVO₄, 2.4 and 2.9 eV, respectively;
- An optical anisotropy which promotes the visible-light excitation in the (a,b)-plane only in the S_M -BiVO₄, while it is only along the c-axis in the Z_T -BiVO₄.
- A larger number of bright excitons for S_M -BiVO₄ than for Z_T -BiVO₄, under visible-light excitation;

- A smaller probability of electron-hole recombination for S_M -BiVO₄ than for Z_T -BiVO₄. Finally, in chapter 5, we have proposed two original approaches allowing to define a universal energy scale providing the valence band and conduction band edges with respect to the redox energy level of organic species. These two approaches, *i.e.* the “modified vacuum approach” and the “helium-slab approach”, have been successfully tested on a wide variety of compounds (oxides, sulphides, selenides, tellurides, carbides...). However, better results are obtained with the “helium-slab approach”, which allows to correct the errors related to the geometry of the calculation (pseudo-vacuum which differs from one calculation to another).

As a perspective, we would like to briefly discuss recent results we have obtained in the context of a collaboration with François Cheviré and Franck Tessier (University of Rennes). In the search of a photocatalytic compound active in the visible range, they have investigated the effect of nitrogen substitution in the double perovskite compound La₂ZnTiO₆. The atomic structure of the pure compound is schematically represented in Fig. 5.19 (left side), and can be described in a monoclinic P2₁/n space group [274, 275]. In this structure, the 2b and 2c Wyckoff positions are shared by Ti⁴⁺ and Zn²⁺ ions. However, the 2b and 2c positions are, respectively, mainly occupied by Ti⁴⁺ and Zn²⁺ ions. The total and partial densities of states of a simplified structure, *i.e.* La₂(Zn₁)^{2c}(Ti₁)^{2b}O₆, are given on Fig. 5.19 (right side). The valence band is mainly based on O(2p) states interacting with Zn(3d) and Ti(3d) states. In contrast, the conduction band is mainly composed of Ti(3d) states interacting with O(2p) states. It should be noticed that a small La(4f) character is observed in the Ti(3d) band. Finally, at higher energies, we could find the La(4f) and La(5d) bands. In conclusion the VBT and CBB are mainly O(2p) and Ti(3d) in character. The band gap is underestimated by the present GGA calculations (3 eV, instead of the experimental value of 3.9 eV [276, 277]).

However, our aim was to estimate the impact of the nitrogen substitution on the band

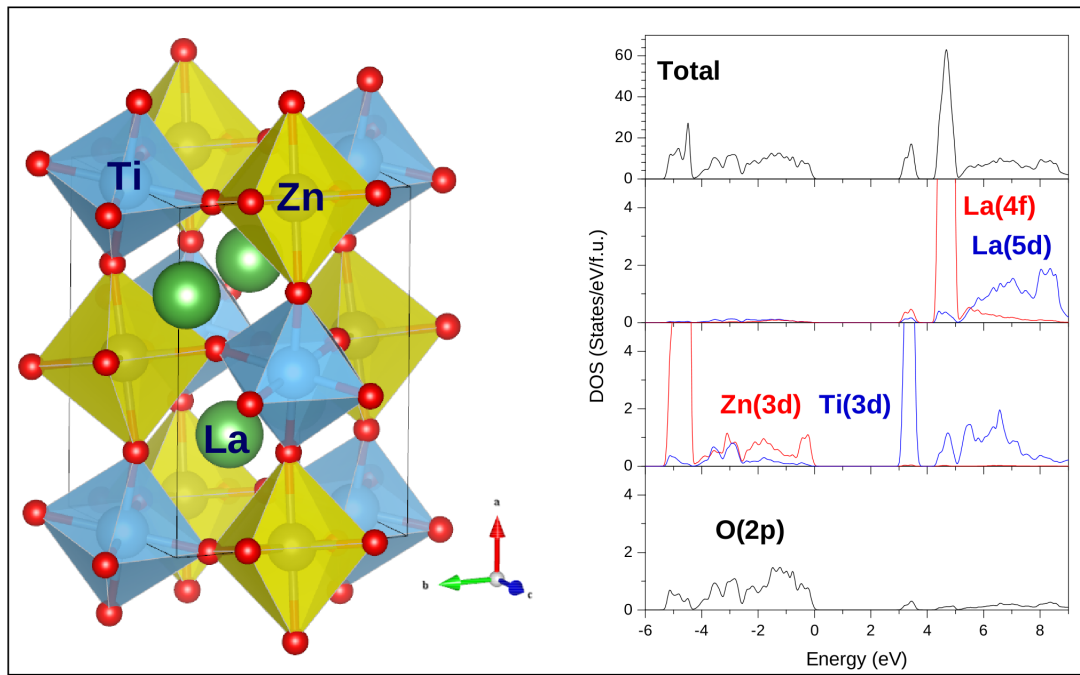


Figure 5.19: The experimental unit cell of LZTO (left) and GGA calculated electronic density(right).

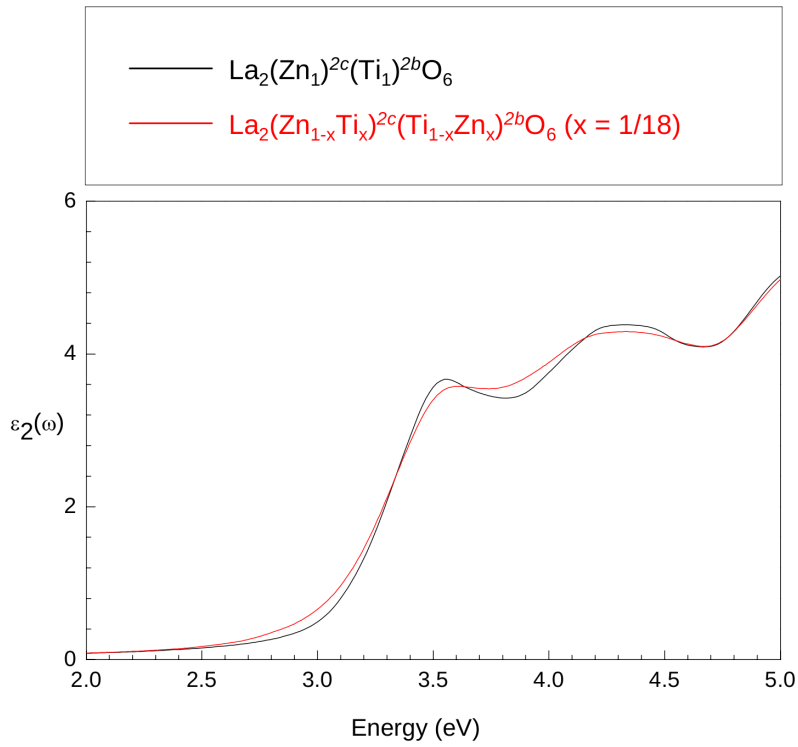


Figure 5.20: The impact of Zn and Ti interchange in the Pure-LZTO phase, calculated using GGA functional.

gap. Thus in a first step, we have considered GGA calculations, which allows to have a first idea. Before considering the impact of the nitrogen substitution, we have considered the effect of the partial occupancy of the 2b and 2c sites by Ti^{4+} and Zn^{2+} ions. Our results for $x = 0$ and $1/18$ are given in Fig. 5.20 and show that this partial occupancy doesn't influence significantly the optical gap value. We have then estimated the impact of the $\text{O}^{2-}/\text{N}^{3-}$ substitution. For charge neutrality reasons, we have chosen the following chemical formulation $\text{La}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x)^{2c}(\text{Ti}_1)^{2b}\text{O}_{6-2x}\text{N}_{2x}$. Our results for $x = 0, 1/18$ and $1/9$ are shown in Fig. 5.21. A significant band gap reduction upon nitrogen substitution is theoretically predicted, with a band gap going from 3.0, 2.6 and 2.4 eV, respectively for $x = 0, 1/18$ and $1/9$. Indeed, the $\text{O}^{2-}/\text{N}^{3-}$ substitution induces new $\text{N}(2p)$ states just above the VBT, leading to a band gap reduction. Such results confirm the interest

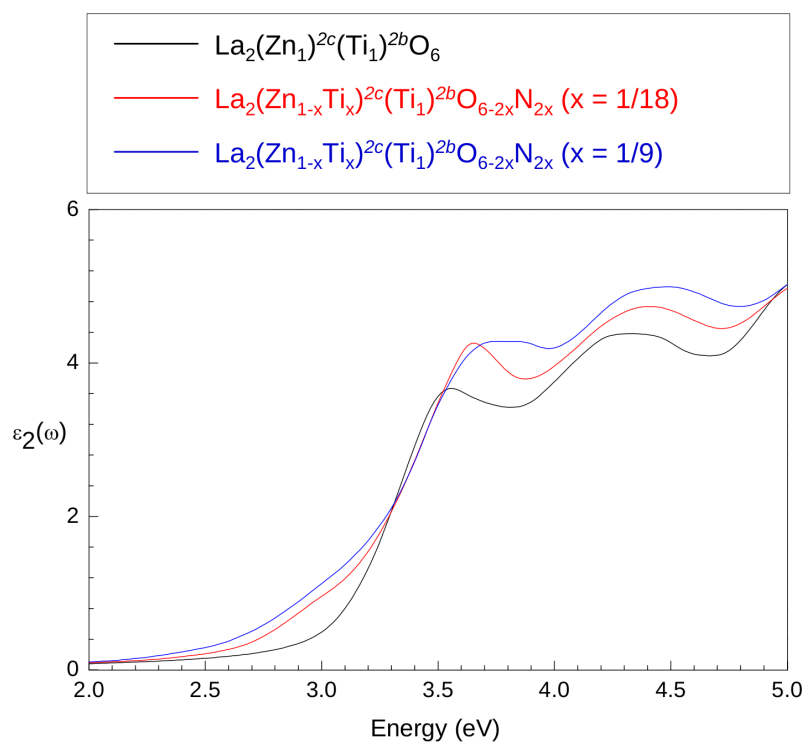


Figure 5.21: The impact of nitrogen doping in the Pure-LZTO phase, calculated using GGA functional.

of such a substitution to reduce the band gap in such a way to have a photocatalytic material active under visible-light irradiation. We should now embarked hybrid DFT calculations in order to confirm the present picture and to provide quantitative band gap values.

Bibliography

- [1] S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, *Nature Materials*, NMAT3151 (2011).
- [2] Web Page: www.ecoworld.com/energy-fuels/how-much-solar-energy-hits-earth.html, Access Zone: October 8th, 2012, 09:37 (Local Time), Nantes, France.
- [3] A. J. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 189 222-484 (1978).
- [4] Mark T. Greiner, Michael G. Helander, Wing-Man Tang, Zhi-Bin Wang, Jacky Qui, and Zheng-Hong Lu, *Nature Materials*, NMAT3159, (2011).
- [5] M. D. Archer and J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **94**, 8028-8036 (1990).
- [6] A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1148 (1971).
- [7] A. Fujishima and K. Honda, *Nature (London)* **238**, 37 (1972).
- [8] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **1**, 1-21 (2000).
- [9] D. A. Tryk, A. Fujishima, and K. Honda, *Electrochimica Acta* **45**, 2363-2376, (2000).
- [10] F. E. Osterloh and B. A. Parkinson, *MRS BULLETIN* **36** (1) 17-22 (2011).
- [11] K. Maeda and K. Domen, *MRS BULLETIN* **36** (1) 25-31 (2011).

- [12] J. Z. Zhang, MRS BULLETIN **36** (1) 48-55 (2011).
- [13] A. Kudo, MRS BULLETIN **36** (1) 32-38 (2011).
- [14] M. Kaneko and I. Okura (Eds), Photocatalysis: science and technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2002, ISBN 3-540-43473-9
- [15] Frank E. Osterloh, Chem. Mater. **20**, 35-54 (2008).
- [16] Michael G. Walter, Emily L. Warren, J. R. McKone, Shannon W. Boettcher, Qixi Mi, Elezabeth A. Santori, and Nathan, S. Lewis, Chem. Rev. **110**, 6446-6473 (2010).
- [17] M. Tomkiewicz and H. Fay, Appl. Phys. **18**, 1-28 (1979).
- [18] J. R. Bolton, Solar Energy **57**(20) 37-50, (1996).
- [19] W. P. Gomes and F. Cardon, Prog. Surf. Sci. **12**, 155-216 (1982).
- [20] A. L. Stroyuk, A. I. Kryukov, S. Ya. Kuchmii, and V. D. Pokhodenko, Theoretical and Experimental chemistry **45**, 209-233 (2009).
- [21] A. Polman and H. A. Atwater, Nature Materials **11**, 174-177 (2012).
- [22] Report: SOLAR PHOTOPRODUCTION OF HYDROGEN, by J. R. Bolton, IEA/H2/TR-96, last edited 21 November, 1995.
- [23] M. Grätzel, Nature **414**, 338-344, (2001).
- [24] A. Acra, M. Jurdi, H. Mu'alleem, Y. Karahagopain, and Z. Raffoul, Water Disinfection by Solar Radiation (Asses. and Appl.), Int. Development Res. Centre (IDRC-Canada), 1990.
- [25] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Chem. Rev. **95**, 735-758 (1995).

- [26] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **110**, 13753-13758 (2006).
- [27] K. Maeda, H. Hashiguchi, H. Masuda, R. Abe, and K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **112**, 3447-3452 (2008).
- [28] K. Maeda and K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7851-7861 (2007).
- [29] T. Hisatomi, K. Maeda, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **113**, 21458-21466 (2009).
- [30] M. Yoshida, K. Takanabe, K. Maeda, A. Ishikawa, J. Kubota, Y. Sakata, Y. Ikezawa, and K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **113**, 10151-10157 (2009).
- [31] K. Maeda and K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2655-2661 (2010).
- [32] K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **132** 5858-5868 (2010).
- [33] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, *Nature*, **414** 625 627 (2001).
- [34] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, and H. Tributsch *J. Phys. Chem. B* **104**, 8920-8924 (2000).
- [35] O. C. Compton and F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C* **113**, 479-585 (2009).
- [36] J. Lahiri and M. Batzill, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4304-4307 (2008).
- [37] A. Kudo, K. Omori, and H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11459-11467 (1999).
- [38] A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13547-13553 (2002).
- [39] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, *Int. J. Hydrogen Eng.* **28**, 651-655 (2003).
- [40] X. Hu and C. Hu, *J. Sol. St. Chem.* **180**, 725-732 (2007).

-
- [41] M. Yashima, M. Saito, H. Nakano, T. Takata, K. Ogishu, and K. Domen, Chem. Comm. **46**, 4704-4706 (2010).
- [42] A. J. Nozik and R. Memming, J. Phys. Chem. **100**, 13061-13078 (1996).
- [43] L. L. Jensen, J. T. Muckerman, and M. D. Newton, J. Phys. Chem. C **112**, 3439-3446 (2007).
- [44] W. Wei, Y. Dai, M. Huo, and B. Huang, J. Phys. Chem. C **112**, 15915-15919 (2008).
- [45] M. W. Stoltzfus, P. M. Woodward, R. Seshadri, J-H Klepeis, and B. Bursten, Inorg. Chem. **46**, 3839-3850 (2007).
- [46] J. M. Sullivan and S. C. Erwin, Phys. Rev. B **67**, 144415, (2003).
- [47] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, Phys. Rev. B **61**, 7459 (2000).
- [48] C. Di Valentin, J. Phys. Chem. C **114**, 7054-7062, (2010).
- [49] Chris G. Van de Walle and J. Neugebauer, Nature **423**, 626-628, (2003).
- [50] P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Fourth Edition, ISBN 0198520115, Page: 108-111 (2004).
- [51] M. Born and R. J. Oppenheimer, Ann. D. Phys. **389**(20), 457-484 (1927).
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [53] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133, (1965).
- [54] R. van Leeuran, *Density Functional approach to the many body problem: key concepts and an exact functionals*, Theoretical Chemistry, Materials Science Centre, Nijenborgh 4, 9747 AG, Rijksuniversiteit Groningen, Groningen, The Netherlands, Pages: 15-17.

-
- [55] P. Giannozzi, *Lecture Notes per il Corso di Structure della Materia*, Scuola Normale Superiore, P.zza dei Cavalieri 7, I-56126, Pisa, Italy.
- [56] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW methods: a step by step introduction*, 2002, ISBN 90-807215-1-4, K. U. Leuven, Belgium.
- [57] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566, (1980).
- [58] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** 5048, (1981).
- [59] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800, (1986).
- [60] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45** , 13244, (1992).
- [61] A. B. Becke, Phys. Rev. B **38**, 3098-3100, (1988).
- [62] J. P. Perdew, *Electronic Structure of solids' 91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991), Page: 11.
- [63] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [64] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy, Phys. Rev. B **53**, 3764 (1995).
- [65] M. Ernzerhof, and G. Scuseria, J. Chem. Phys. **110**, 5029 (1998).
- [66] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. **110** 6158 (1998).
- [67] Web Page: www.vasp.at, Access Zone: April 20th, 2012, 16:18 (Local Time), Nantes, France
- [68] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [69] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124**, 219906 (2006).
- [70] K. Hummer, J. Harl, and G. Kresse, Phys. Rev. B **80**, 115205 (2009).

-
- [71] M. Shishkin, and G. Kresse, Phys. Rev. B **74**, 035101 (2006).
- [72] S. Baroni, and R. Resta, Phys. Rev. B **33**, 7017 (1986).
- [73] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Austria, 2001)*.
- [74] F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [75] Web Page: [en.wikipedia.org/wiki/Simeon\(underscore\)Poisson](http://en.wikipedia.org/wiki/Simeon(underscore)Poisson), Access Zone: April 23th, 2012, 14:05 (Local Time), Nantes, France
- [76] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier and G. Kresse
- [77] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, ISBN-0-03-083993-9 (College Edition), 1976, Page: 133
- [78] G. Kresse, and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [79] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796, (1965).
- [80] M. S. Hybersten and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).
- [81] M. S. Hybersten, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [82] S. G. Louie, *Quantum Theory of Real Materials*, edited by J. R. Chelikowsky and S. G. Louie, Kluwer, Boston, 1996, Page: 83
- [83] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. **56**, 2415 (1986).
- [84] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988).
- [85] M. Rohling, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **52**, 1095 (1995).
- [86] M. Shishkin, and G. Kresse, Phys. Rev. B **75**, 235102 (2007).

-
- [87] Bi-C. Shih, Y. Xue, P. Zhang, M. L. Cohen and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **105**, 146401 (2010).
- [88] M. Rohlfing, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **62**, 4927 (2000).
- [89] S. G. Louie, *Predicting Materials and Properties: Theory of the Ground and Excited State. Vol. Conceptual Foundations of Materials, Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, Elsevier, 2006, chap. 2, Page: 9–53
- [90] Thesis: *Exciting Imperfection: Real-structure effects in magnesium-, cadmium-, and zinc-oxide*, A. Schleife, vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, (1981).
- [91] W. Y. Liang, *Excitons*, Phys. Edu. **5**, 226, doi: 10.1088/0031-9120/5/4/003
- [92] J. Schwitalla and H. Ebert, Phys. Rev. Lett. **80**, 4586 (1998).
- [93] A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii, J. J. Rehr, Phys. Rev. B **67**, 115120, (2003).
- [94] S. Albrecht, L. Reining, R. Del Dole, and G. Onida, Phys. Rev. Lett. **80**, 4510 (1998).
- [95] L. Renning V. Olevano, A. Rubio, G. Onida, Phys. Rev. Lett. **88**, 066404 (2002).
- [96] R. Del Sole, G. Adragna, V. Olevano, and L. Renning, Phys. Rev. B **67** 045207 (2003).
- [97] A. George, G. Kotlariar, W. Krauth, and M. Rozenberg, J. Rev. Mod. Phys. **68** 13 (1996).
- [98] K. Held, O. K. Andersen, M. Feldbecher, A. Yamasaki, Y. F. Yang, J. Phys. Condens Matter **7**, 064203 (2008).
- [99] H. Ikeno, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **77**, 075127 (2008).

-
- [100] Y. Kumagai, H. Ikeno, and I. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 104209 (2009).
- [101] Web Page: [www.scholarpedia.org/article/Bethe-Salpeter\(underscore\)equation\(underscore\)\(orgins\)](http://www.scholarpedia.org/article/Bethe-Salpeter(underscore)equation(underscore)(orgins)), Access Zone: April 20th, 2012, 16:18 (Local Time), Nantes, France
- [102] G. Strinati, Phys. Rev. Lett. **49**, 1519, (1982).
- [103] M. Rohlfing, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **81**, 2312 (1998).
- [104] R. Laskowski, and P. Blaha, Phys. Rev. B **82**, 205104 (2010).
- [105] D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **82**, 625 (1951).
- [106] D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **92**, 609 (1953).
- [107] Web Page: [dft.sandia.gov/Quest/DFT\(underscore\)codes.html](http://dft.sandia.gov/Quest/DFT(underscore)codes.html), Access Zone: April 24th, 2012, 16:04 (Local Time), Nantes, France
- [108] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsmann, and G. Kresse, J. Chem. Phys. **122**, 234102 (2005).
- [109] R. De L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- [110] H. A. Kramers, Atti. Cong. Intern. Fisica. **2**, 545 (1927).
- [111] R. P. Kanwal, *Linear Integral Equations: theory and technique*, Boston, ISBN 0817639403, (1996), Page: 191
- [112] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [113] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [114] J. Hafner, J. Comput. Chem. **29**, 2044 (2008).

-
- [115] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW methods*, Kluwer Academic Publishers, ISBN 0-7923-9421-7
- [116] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [117] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 2041 (1975).
- [118] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [119] P. Blaha, and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem. XXIII, 1535 (1983).
- [120] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, Phys. Rev. Lett. **54**, 1192 (1985).
- [121] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Dederichs, Phys. Rev. B **38**, 9368 (1988).
- [122] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, and S. B. Trickey, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [123] P. Blaha, P. I. Sorantin, K. Schwarz, and D. J. Singh, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [124] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 115 (2000).
- [125] H. K. G. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, and E. Sjöstedt, and L. Nordström, Phys. Rev. B **64**, 195134 (2001).
- [126] M. B. Nardelli, Solid State Commun. **97**, 215 (1996).
- [127] B. G. Johnson, C. A. Gonzales, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. **221**, 100 (1994).
- [128] A. Rohrbach, and J. Hafner, Phys. Rev. B **71**, 045405 (2005).
- [129] J. L. Freeouf, Phys. Rev. B **7**, 3810 (1973).
- [130] D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).

-
- [131] B. R. Bennett and R. A. Soref, IEEE J. Quantum Electron. **23**, 2159 (1987).
- [132] I. Vulgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, Appl. Phys. Rev. **89**, 5815 (2001).
- [133] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar, B. Bouhafs, Physica B **367**, 195 (2005).
- [134] N. E. Christensen, and I. Gorczyca, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [135] C. Persson, and A. F. da Silva, **305**, 408 (2007).
- [136] Y-N. Xu, and W. Y. Ching, Phys. Rev. B (Condensed Matter) **44**, 7787 (1991).
- [137] V. I. Gavrilenko, and R. Q. Wu, Phys. Rev. B **61**, 2632 (1999).
- [138] X. Rocquefelte, F. Goubin, Y. Montardi, N. Viadere, A. Demourgues, A. Tressaud, M.-H. Whangbo, and S. Jobic, Inorg. Chem. **44**, 3589 (2005).
- [139] X. Rocquefelte, M-H. Whangbo, and S. Jobic, Inorg. Chem. **44**, 3594 (2005).
- [140] Y-S. Kim, M. Marsman, and G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **82**, 205212 (2010).
- [141] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **83**, 195134 (2011).
- [142] S. Botti *et al.* Phys. Rev. B **69**, 155112 (2004).
- [143] J. Paier, M. Marsman, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángán, J. Chem. Phys. **124**, 154709 (2006).
- [144] J. Paier, M. Marsman, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángán, J. Chem. Phys. **125**, 249901 (2006).
- [145] M. Oshikiri, and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **60**, 10754 (1999).

-
- [146] M. P. Surh, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **43**, 9126 (1990).
- [147] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **50**, 10780 (1994).
- [148] L-W. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **51**, 17398 (1995).
- [149] H. Fu and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **55**, 1642 (1997).
- [150] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, and C. Li, *JACS Comm.* **130**, 7176 (2008).
- [151] Z. H. Levine and D. C. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **63** 1719 (1989).
- [152] W. Paszkowicz, S. Podsiadlo, and R. Minikayev, *J. Alloys Compd.* **382**, 100 (2004).
- [153] W. C. Chun, *Dissertation Abstracts*, **23**, 3154 (1963).
- [154] W. Kischio, *Zeitschrift Fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **328**, 187 (1964).
- [155] R. F. Blunt, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker, and W. R. Hosler, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **25**, 768 (1955).
- [156] C. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46**, 10086 (1992).
- [157] M. E. Straumanis, and C. D. Kim, *Phys. Sta. Sol. A: Appl. Res.* **61**, 51 (1980).
- [158] R. Juza, *Zeitschrift Fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **239**, 282 (1938).
- [159] J. C. Woolley, and B. A. Smith, *Acta Cryst.* **11**, 369 (1958).
- [160] V. K. Nikitina, A. A. Babitsyna, and Yu. K. Labanova, *Inorg. Mat.* **3**, 275 (1967).
- [161] J. Albertsson, S. C. Abrahams, and A. Kvik, *Acta Cryst. B* **45**, 34 (1989).
- [162] W. M. Yim, *J. Appl. Phys.* **40**, 2617 (1969).

-
- [163] P. Cherin, E. L. Lind, and E. A. Davis, *J. Elect. Soc.* **2**, 233 (1970).
- [164] I. V. Korneeva, *Kristallography*, **6**, 630 (1961).
- [165] X. F. Fan, H. D. Sun, Z. X. Shen, J. Kuo, and Y. M. Lu, *J. Phys.: Cond. Matt.* **20**, 235221-1 (2008).
- [166] A. W. Stevenson, M. Milanko, and Z. Barnea, *Acta Cryst. B* **40**, 521 (1984).
- [167] D. K. Freeman, S. L. Mair, and Z. Barnea, *Acta Cryst. A* **33**, 355 (1977).
- [168] M. Kh. Rabadanov, I. A. Ivanov, M. Yu, V. I. Simonov, *Kristallografiya*, **46**, 703 (2001).
- [169] S. A. Semiletov, *Trudy Inst. Krist.*, Akad. Nauk SSR, **11**, 121 (1955).
- [170] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [171] A. D. Becke, and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [172] A. D. Becke, and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
- [173] *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information*, S. Adachi Department of electronic Engineering, Gunma University, Kiryu-Shi, Gunma 376-8515, Japan.
- [174] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, O. Madelung, M. Schulz, and H. W. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, pt. a, (Spinger, Berlin, 1982).
- [175] N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, and T. Hattori, *Phys. Rev. B* **40**, 12028 (1989).
- [176] *III-V Quantum System Research*, edited by K. H. Ploog, IEE Materials and Devices, Series 11 (Peter Peregrinus, UK, 1995).

-
- [177] A. Joullie, B. Girault, A. M. Joullie, and A. Zien-Eddine, *Phys. Rev. B* **25**, 7830 (1982).
- [178] P. B. Perry and R. F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 319 (1978).
- [179] H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa, and S. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **50**, 869 (1979).
- [180] S. Loughin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1182 (1993).
- [181] A. Rubio, J. L. Korkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 11810 (1993).
- [182] I. Akasaki and M. Hashimoto, *Solid State Commun.* **5**, 851 (1967).
- [183] M.-Z. Huang and W. Y. Ching, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 977 (1985).
- [184] B. Monemar, *Phys. Rev. B* **8**, 5711 (1973).
- [185] P. Rodríguez-Hernández and A. Zuñoz, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1437 (1992).
- [186] J. M. Rodríguez and G. Armellesse, *J. Appl. Phys.* **69**, 965 (1991).
- [187] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, and H. Amano, *Electron. Lett.* **32**, 1105 (1996).
- [188] H. Liu, A. C. Frenkel, J. G. Kim, and R. M. Park, *J. Appl. Phys.* **74**, 6124 (1993).
- [189] D. E. Lacklison, J. W. Orton, I. Harrison, T. S. Cheng, L. C. Jenkins, C. T. Foxon, and S. E. Hooper, *J. Appl. Phys.* **78**, 1838 (1995).
- [190] S. Zollner, M. Garriga, J. Humlíč, J. Kircher, M. Cardona, and G. Neuhold, *Phys. Rev. B* **48**, 7915 (1993).
- [191] S. Logothetidis, J. Petalas, M. Cardona, and T. D. Moustakas, *Phys. Rev. B* **50**, 18017 (1994).

-
- [192] *Properties of Gallium Arsenide*, 2nd Edition, EMIS Dataviews Series No. 2 (INSPEC (IEE), London, 1990).
- [193] V. Swaminathan, and A. T. Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [194] M. E. Lee, I. Poole, W. S. Truscott, I. R. Cleverley, K. E. Singer, and D. M. Rohlfsing, *J. Appl. Phys.* **68**, 131 (1990).
- [195] S. Zollner, M. Garriga, J. Humlíč, S. Gopalan, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **43**, 4349 (1991).
- [196] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. B. Othenburger, *Phys. Status Solidi B* **66**, 161 (1974).
- [197] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, J. Rife, W. R. Hunter, and D. K. Wickenden, *Phys. Rev. B* **51**, 13516 (1995).
- [198] H. M. Tütüncü, S. Gağci, G. P. Srivastava, A. T. Albudak, and G. Uğur, *Phys. Rev. B* **71**, 195309 (2005).
- [199] K. Miwa and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **48**, 7897 (1993).
- [200] J. R. Chelikowski, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
- [201] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Phys. Status. Solidi B* **229**, R1 (2002).
- [202] J. Furthüller, P. H. Hahn, F. Fuchs, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **72**, 205106 (2005).
- [203] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).

- [204] R. Goldhahn, A. T. Winzer, V. Cimalla, O. Ambacher, C. Cobet, W. Richter, N. Esser, J. Furthüller, F. Bechstedt, H. Lu, and W. J. Schaff, **36**, 591 (2004).
- [205] A. Kasic, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, and W. J. Schaff, *Phys. Rev. B* **70** 115217 (2004).
- [206] H. Yoshikawa, and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5946 (1996).
- [207] S. Zh. Karazhanvov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and B. G. Svensson, *Phys. Rev. B* **75**, 155104 (2007).
- [208] P. Gori, M. Rakel, C. Cobet, W. Richter, N. Esser, A. Hoffmann, R. Del Sole, A. Cricenti, and O. Pulci, *Phys. Rev. B* **81**, 125207 (2010).
- [209] Ji-Hui Yang, S. Chen, W-J. Yin, X. G. Gong, A. Walsh and S-H. Wei, *Phys. Rev. B* **79**, 245202 (2009).
- [210] S. K. Yadav, T. Sadowski, and R. Ramprasad, *Phys. Rev. B* **81**, 144120 (2010).
- [211] R. K. Kremer, M. Cardona, R. Lauck, G. Siegle, and A. H. Romero, *Phys. Rev. B* **85**, 035208 (2012).
- [212] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73**, 245212 (2006).
- [213] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **80**, 035112 (2009).
- [214] K. Hümmer, *Phys. Status Solidi B* **56**, 249 (1973).
- [215] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, *Phys. Rev. B* **76**, 165106 (2007).
- [216] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, and J. D. Dow, *Phys. Rev.* **28**, 935 (1983).
- [217] J. P. Walter, M. L. Cohen, Y. Petroff, and M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **1**, 2661 (1970).

-
- [218] M. Cardona and G. Harbeke, Phys. Rev. **137**, A1467 (1965).
- [219] S. Adachi and T. Taguchi, Phys. Rev. B **43**, 9569 (1991).
- [220] M. Cardona and D. L. Greenaway, Phys. Rev. **131**, 98 (1963).
- [221] A. Janotti and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **75**, 121201(R) (2007).
- [222] S-H. Wei and S. B. Zhang, Phys. Rev. B **62**, 6944 (2000).
- [223] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **17**, 4850 (1978).
- [224] M. Rohlfing, P. Krrüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **75**, 3489 (1995).
- [225] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarthj, and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B **49**, 7262 (1994).
- [226] S. Tokunaga, H. Kato, and A. Kudo, Chem. Mater. **13**, 4624 (2001).
- [227] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Mat. Chem. Phys. **103**, 162 (2007).
- [228] M. Oshikiri and M. Beoro, J. Phys. Chem. B **110**, 9188 (2006).
- [229] T. Saison, N. Chemin, C. Chanéac, O. Durupthy, V. Ruaux, L. Mariey, F. Maugé, P. Beaunier, and J-P. Jolivet, J. Phys. Chem. **115**, 5657 (2011).
- [230] M. Oshikiri, M. Boero, J. Ye, Z. Zou, and G. Kido, J. Chem. Phys. **117**, 7313 (2002).
- [231] A. Walsh, Y. Yan, M. N. Al-Jassim, and S-H Wei, Chem. Mater. **21**, 547 (2009).
- [232] G. Xi and J. Ye, Chem. Comm. **46**, 1893 (2010).
- [233] H. Fan, T. Jiang, H. Li, D. Wang, L. Wang, L. Wang, J. Zhai, D. He, P. Wang, and T. Xie, J. Phys. Chem. C **116**, 2425 (2012).

-
- [234] S. Waidmann, M. Knupfer, B. Arnold, J. Funk, A. Fleszar, and W. Hanke, Phys. Rev. B **61**, 10149 (2000).
- [235] A. W. Sleight, H. Y. Chen, and A. Ferretti, and D. E. Cox, Mat. Res. Bul. **14**, 1571 (1979).
- [236] D. Dreyer and E. Tillmanns, Neues Jahrbuch Fuer Mineralogie. Monatshefte (Band=Jahr) (1950-) **1981**, 151 (1981).
- [237] T. Lu and B. C. H. Steele, Solid State Ionics **21**, 339 (1986).
- [238] T. H. Yeom, S. H. Choh, K. J. Song, and M. S. Jang, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 383 (1994).
- [239] T. H. Yeom, Solid State Comm. **125**, 547 (2003).
- [240] C. Manolikas and S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. (a) **60**, 167 (2006).
- [241] C. Li, G. Pang, S. Sun, S. Feng, J. Nanopart Res. **12**, 3069 (2010).
- [242] G. Jellison, Jr., S. Auluck, D. J. Singh, and L. A. Boatner, J. Appl. Phys. **107**, 013514 (2010).
- [243] R. F. Egerton, Rep. Prog. Phys., **72**, 016502 (2009).
- [244] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd Edition, Plenum, New York, ISBN 0-306-45223-5, 1996.
- [245] L. Chiodo, J. M. García-Lastra, A. Iacomino, S. Ossicini, J. Zhao, H. Petek, and A. Rubio, Phys. Rev. B **82**, 045207 (2010).
- [246] E. Bequerel, C. R. Acad. Sci. **9**, 145 (1839).
- [247] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, Surf. Sci. Rep. **63**, 515 (2008).

-
- [248] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11**, 401 (2007).
- [249] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989).
- [250] J. V. Coe, A. D. Earhart, M. H. Cohen, G. J. Hoffman, H. W. Sarkas, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **107**, 6023 (1997).
- [251] Y. Wu, K. K. Y. Chan, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **83**, 235301 (2011).
- [252] F. De Angelis, S. Fantacci, and A. Selloni, *Nanotechnology* **19**, 424002 (2008).
- [253] J. V. Coe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **107**, 6023 (1997).
- [254] K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne, *J. Chem. Education*, **84** 685 (2007).
- [255] J. Cheng and M. Sprik, *Phys. Rev. B* **82**, 081406(R) (2010).
- [256] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [257] W. H. Baur and A. A. Khan, *Acta. Cryst. B* **27**, 2133 (1971).
- [258] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, and E. P. Meagher, *Zeitschrift fuer Kristallogeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **136**, 273 (1972).
- [259] R. Restori, D. Schwarzenbach and J. R. Schneider, *Acta. Cryst. B* **43**, 251 (1987).
- [260] D. Rodic, V. Spasojevic, A. Bajorek, and P. Oennerud, *J. Magnetism and Magnetic Matt.* **152**, 159 (1996).
- [261] M. P. Kulakov, I. V. Bayakina, and N. N. Kkolesnikov, *Inorg. Matt.* **25**, 1386 (1989).
- [262] P. Deus, U. Volland, and H. A. Schneider, *Acta. Cryst.* **11**, 369 (1958).
- [263] A. W. Stevenson, *Acta Cryst. A* **50**, 621 (1994).

- [264] A. G. Thompson, J. E. Rowe, and M. Rubenstein, *J. Appl. Phys.* **40**, 3280 (1969).
- [265] J. L. Baudour, M. M. Granger, L. Toupet, R. Granger, and R. Triboulet, *J. Phys. Chem. Sol.* **50**, 309 (1989).
- [266] T. Kawamura, *Mineralogical Journal* **4**, 333 (1965).
- [267] B. O. Loopstra, and H. M. Reitvelt, *Acta. Cryst. B* **25**, 1421 (1969).
- [268] W. Bragg, *Transactions of the Faraday Soc.* **28**, 522 (1932).
- [269] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and R. Laskowski, *Phys. Rev. B* **80**, 195109 (2009).
- [270] R. Laskowski, N. E. Christensen, P. Blaha, and B. Palanivel, *Phys. Rev. B* **79**, 165209 (2009).
- [271] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [272] H. J. Kulik, and M. Cococcioni, D. A. Scherlis, and N. Marzari, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103001 (2006).
- [273] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [274] A. Aguadero, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Fernández-Déaz, *Solid State Sci.* **13**, 13 (2011).
- [275] K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature (London)*, **395** 677 (1998).
- [276] H. Iwakura, H. Einaga, and Y. Teraoka, *J. Novel Carbon Resource Sci.* **3**, 1-5 (2011).
- [277] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, *J. Phys. Chem.* **106** 6750 (2002).

Résumé en Français

Compte tenu de la dangerosité de l'énergie nucléaire et le caractère très polluant des industries liées au charbon, la production d'énergie à partir du rayonnement solaire devient un impératif vital pour nos civilisations toujours plus gourmandes en énergie. Dans ce cadre, de nombreuses développements sont menées avec succès sur le solaire photovoltaïque et le solaire thermique dont les panneaux envahissent progressivement les toits de nos maisons. La production d'hydrogène (ou plus exactement de dihydrogène), vecteur énergétique quasi inexistant à l'état naturel, par décomposition de l'eau sous l'effet d'un rayonnement solaire reste lui plus embryonnaire. De nombreuses équipes y travaillent à travers le monde mais les rendements de conversion restent encore trop faibles et la mise en place des dispositifs encore trop difficile pour une industrialisation de masse. Pourtant les perspectives offertes par l'hydrogène, facile à stocker, allant de la production d'électricité à partir d'une pile à combustible à la production d'énergie de combustion avec obtention de carburants plus énergétiques que ceux commercialisés actuellement, sont très séduisantes.

Plusieurs modes de production d'H₂ à partir de l'eau peuvent être envisagés : électrolyse, thermolyse, biomasse, etc... Toutes ont leurs inconvénients et avantages. Dans un souci de simplicité, la genèse d'hydrogène par la « simple » action de la lumière sur l'eau via l'entremise d'un matériau semi-conducteur photo-activé est très séduisante. Il est donc très important que ce type de photo-catalyseurs dits hétérogènes soit étudié et que leur action soit mieux comprise, à la fois sur un plan expérimental comme théorique. Dans le cadre de ma thèse, je me suis attaché à mieux cerner les phénomènes qui régissent les mécanismes de conversion de l'énergie solaire par dégradation de l'eau (solar water splitting or SWS), et si possible à les anticiper. Plus spécifiquement, je me suis intéressé aux propriétés électriques et optiques de matériaux reportés photo-catalytiques et à la détermination sur une échelle absolue du positionnement de leurs bandes de valence et de conduction.

Dans un premier chapitre, les mécanismes photo-catalytiques sont brièvement rappelés. Dans un second chapitre, nous nous focalisons sur la description de l'outil utilisé pour notre approche théorique au travers de rappels sur la fonctionnelle de la densité, et d'une description des programmes VASP et WIEN2k. Le chapitre 3 est lui dédié aux calculs de gaps optiques et leur précision pour des systèmes binaires de structure wurtzite et blende. Y est introduit notamment l'intérêt des fonctionnelles hybrides qui permettent aujourd'hui une très bonne adéquation entre gap calculé et gap mesuré. Le chapitre 4 est lui dédié à BiVO₄, photo-catalyseur très intéressant puisque actif dans le visible pour une de ses variétés allotropiques. Ce chapitre met en lumière l'intérêt de mesures EELS pour connaître l'évolution de la fonction diélectrique et donc de l'indice de réfraction complexe du matériau sondé en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Y est mis en exergue la nécessité de prendre en compte l'existence de champs locaux pour simuler aux mieux les spectres de perte d'énergie, et de façon très novatrice est abordé la stabilité des paires électron-trou photo-générées dans les variétés monoclinique et quadratique de BiVO₄ au travers de calculs BSE (Bethe-Salpeter Equation) permettant le calcul de spectres excitoniques. Enfin, le chapitre 5 est consacré à la mise au point d'une méthodologie permettant la détermination *ab-initio* du pouvoir oxydo-réducteur de photo-catalyseurs connus ou potentiels sur une échelle absolue. C'est là un résultat majeur pour prédire à terme la capacité d'un matériau quelconque à photo-catalyser ou pas telle ou telle réaction sous prendre en compte son état de surface, paramètre important non abordé ici. Enfin, la conclusion rappelle les résultats majeurs de la thèse et ouvre quelques perspectives notamment en ce qui concerne les matériaux de la famille La₂(Zn_{1-x}Ti_x)TiO_{6-2x}N_{2x}.

Chap. 1. Concepts de base sur la Photocatalyse

Par définition, un processus photo-catalytique peut être décrit comme une succession de réactions chimiques qui sont initiées et/ou accélérées en présence d'une excitation lumineuse et d'un catalyseur. L'activité photo-catalytique (PCA pour PhotoCatalytic Activity) dépend de la nature du catalyseur et en partie de sa capacité à créer des paires e-h sous irradiation lumineuse. Celles-ci doivent avoir un temps vie suffisant pour favoriser leur dissociation et la migration des charges en surface pour initier des réactions d'oxydo-réduction. L'excitation lumineuse peut être issue d'une source artificielle ou d'une source naturelle. Le catalyseur peut lui être un matériau inorganique (e.g. TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CdS , et GaP etc.) ou organique (e.g. α -NPD, 2T-NATA, et CBP etc.). Dans la suite, nous nous intéresserons qu'aux matériaux inorganiques.

Depuis 1972, il est connu grâce aux travaux de Fujishima et Honda que la dissociation de l'eau en oxygène et en hydrogène est possible par photo-catalyse. Pour ce faire, un dispositif électrochimique composé d'une anode de TiO_2 et d'une contre-électrode de platine est exposé à la lumière solaire (la réaction photo-catalytique porte alors le nom de photo-électrolyse). Schématiquement, le principe de la photo-catalyse est donné en Fig. 1.1. : des photons sont absorbés par le photo-catalyseur, ce qui conduit à la création de paires e-h, à savoir la promotion d'un électron de la bande valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Pour avoir un système photo-catalytique efficace, il est essentiel de séparer les porteurs de charge photo-induits, et donc limiter les recombinaisons rapides. Ainsi, les électrons et les trous photo-induits ont la possibilité de migrer vers la surface pour donner lieu à réduction et oxydation d'espèces organiques ou minérales, à savoir réduction et oxydation de l'eau dans le cas du schéma 1.1. Sans l'aide du photo-catalyseur, la réaction de dissociation de l'eau n'est absolument pas envisageable eu égard à une énergie de Gibbs ΔG_0 très positive (237,2 kJ/mol). En présence d'un photo-catalyseur (TiO_2 dans le cas présent), l'ensemble des

réactions qui prennent forme décrit par les réactions 1.2 à 1.5 conduit à l'enthalpie libre de décomposition de l'eau (voir réaction 1.6) qui devient négative si le gap énergétique du semi-conducteur considéré est strictement supérieur à 1.23 eV (en fait une valeur légèrement supérieure à 1.23 eV est nécessaire pour prendre en compte les phénomènes de surtension). Ceci suppose néanmoins en pré-requis un positionnement approprié du sommet de la bande valence (VBT, valence bande top) et du bas de la bande de conduction (CBB, conduction bande bottom) par rapport aux potentiels redox de H₂O. (voir ci-dessous).

Caractéristiques électroniques du photocatalyseur

Outre un gap optique supérieur à 1.23 eV et une capacité à générer des paire e-h de « stables », les positions de CBB et VBT doivent être en adéquation avec les potentiels oxydo-réducteurs de l'eau au pH considéré. Par exemple, pour provoquer la décomposition de l'eau à un pH de 0, VBT devra être à un potentiel supérieur à 1.23 V/NHE et CBB à un potentiel inférieur à 0 V/NHE, soit -1.23 eV/NHE et 0 eV/NHE sur une échelle en énergie (voir figure 1.2 pour changement d'échelle entre potentiel (V) et énergie (eV)). En fait, quatre régimes induisant une décomposition partielle (oxydation ou réduction) ou complète (oxydation et réduction) de l'eau peuvent être distingués en fonction du positionnement des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur par rapport aux potentiels redox de l'eau, et ce quel que soit le pH de celle-ci. Ils sont représentés Fig. 1.3 à 1.5 où les deux lignes horizontales, séparées par 1,23 eV, représentent des niveaux de référence associés à l'oxydation (niveau inférieur) et de réduction (niveau supérieur) de l'eau pure. Le positionnement des bandes de conduction et de valence est lui représenté par des blocs de couleur violette et magenta respectivement. La Fig. 1.3a représente le diagramme de l'eau pure en l'absence de photocatalyseur. Aucune décomposition n'est envisageable compte tenu de $\Delta G_0 > 0$. La Fig. 1.3b décrit elle la configuration électronique du semiconducteur avant et

après illumination où deux électrons (choix arbitraire) ont été transférés de la BV vers la BC. Sur la Fig. 1.3c est représentée la configuration optimale pour espérer une photo-décomposition de l'eau (configuration S2), les paires e-h ayant une énergie potentielle suffisante pour activer la réaction SWS. Pour les fig. 1.4.a et 1.4.b. (systèmes S2_O et S2_H), seule l'oxydation (production d'oxygène) ou la réduction de l'eau (production d'hydrogène) est possible à la vue du positionnement des niveaux d'énergie. Enfin, le modèle D4 représenté fig. 1.5 est une version combinée de S2_O et S2_H, le tout formant un système à deux catalyseurs et non plus un comme précédemment, un étant dédié à l'oxydation de l'eau, l'autre à sa réduction. Ceci suppose alors la présence d'un médiateur rédox.

La photocatalyse avec des composés binaires- Ouverture aux matériaux ternaires, quaternaires, etc.

Les semi-conducteurs inorganiques binaires oxydes (e.g. TiO₂, V₂O₅, WO₃, SnO₂, ZnO, Fe₂O₃, ZrO₂, PbO, Ta₂O₃, Bi₂O₃, etc.) ou non-oxydes (e.g. GaP, InP, GaAs, CdS, CdSe, CdTe, ZnTe, SiC etc.), sont bien connus pour leur comportement photo-catalytique. Certains de type n, d'autres de type p, ils ont déjà été testés comme photo-électrodes pour la dissociation de l'eau. Le positionnement de leurs CBT et VBB, obtenus par spectroscopie d'impédance complexe (flat-band) (fig. 1.6), est pour beaucoup d'entre eux connus. Il apparaît clairement que des matériaux tels que ZnO et TiO₂, entre autres, ont les pré-requis pour servir de bons photo-catalyseurs. Ils ont néanmoins l'inconvénient d'avoir des gaps optiques supérieurs à 3 eV ce qui les rend actifs que dans l'ultra-violet qui ne représente qu'à peine 5% du rayonnement solaire incident. Leur grand gap par contre a l'avantage de leur conférer une bonne stabilité dans le temps vis-à-vis des réactions électrochimiques parasites. Le choix d'un SC à plus faible gap pourrait apparaître donc judicieux pour provoquer un maximum de transitions BV-BC (la lumière visible correspond à 53 % de la lumière solaire

incidente). Cependant la stabilité des systèmes peut alors être moindre. Il en va ainsi entre autres de CdS qui se dégrade selon la réaction 1.10. Maintes études ont donc été dédiées aux ternaires pour suppléer, au moins en partie, aux inconvénients associés aux binaires à faible gap. On peut citer entre autres les matériaux Ag_3VO_4 , MTiO_3 ($M = \text{Sr}, \text{In}$), MVO_4 ($M = \text{In}, \text{Sn}, \text{Bi}, \text{Pb}$), InNbO_4 , MNb_2O_6 ($M = \text{Zn}, \text{Sn}$), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$), MTaO_3 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), MTaO_4 ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), MTa_2O_6 ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$), NiM_2O_6 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ etc. Cependant, il manque toujours un bon photo-catalyseur actif sous excitation de lumière visible. Force est donc de constater que des matériaux avec un rendement significatif dans le visible sont extrêmement rares. A ce jour, deux approches sont développées pour y remédier (Fig. 1.7). La première consiste à doper des matériaux références tel que TiO_2 pour créer des niveaux intermédiaires dans le gap et de la sorte en diminuer la valeur. La seconde consiste à s'intéresser à des matériaux où le gap peut singulièrement être diminué en jouant sur la nature des éléments présents, la covalence des liaisons, etc... (voir ci-dessous) Ceci ouvre la porte aux matériaux ternaires, quaternaires, etc.

Chap. 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Un solide peut être considéré comme un ensemble de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement (électrons). Considérons un tel système solide constitué de N atomes de nombre atomique Z . Nous aurons alors N noyaux et $N*Z$ électrons, c'est à dire un problème de $(N + N*Z)$ particules en interaction électromagnétique. Un tel système pluri-particulaire nécessite l'utilisation de la mécanique quantique pour être résolu. L'Hamiltonien correspondant à ce problème est donné par l'Eq. 2.1.

Dans cette équation Eq. 2.1, la masse du noyau au \mathbf{R}_i est M_i la masse de l'électron au \mathbf{r}_i est m_i . Les deux premiers termes sont les opérateurs d'énergie cinétique pour les noyaux et les électrons, respectivement. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions coulombiennes électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau. Une telle équation ne peut pas être résolue exactement, à l'exception du système simple tel qu'un atome d'hydrogène isolé. Afin de résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant l'Hamiltonien décrit ci-dessus pour les systèmes réalistes, nous devons réaliser quelques approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer conduit à la séparation des degrés la liberté électronique et nucléaire. En effet, la masse de l'électron est significativement beaucoup plus petite que celle des noyaux. En conséquence, les électrons réagissent presque instantanément aux variations de la position du noyau. Comme les noyaux sont considérés fixes [51], leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle des interactions noyau-noyau devient constante. L'Hamiltonien total réduit dans le Hamiltonien électronique (H_{elec}), donnée par l'Eq. 2.2.

Dans l'équation 2.2, l'opérateur V_{ne} correspond à un potentiel attractif souvent nommé potentiel externe, V_{ext} . En DFT le potentiel externe n'est pas nécessairement limitée à l'effet

nucléaire sur les électrons, mais peut inclure également celui d'un champ magnétique et/ou électrique externe.

La résolution de l'équation de Schrödinger avec H_{elec} donne la fonction d'onde électronique, ψ_{elec} et l'énergie électronique, E_{elec} . Il convient de noter que les ψ_{elec} dépendent de coordonnées de l'électron, tandis que les coordonnées nucléaires entrent seulement de façon paramétrique. L'énergie totale, E_{tot} de l'ensemble du système (électrons + noyaux) est alors la somme d'un terme électronique, E_{elec} et d'un terme constant nucléaire, E_{nucl} , donné par l'équation. 2.3.

L'équation de l'Hamiltonien de ce système, composé d'un grand nombre de particules est encore trop difficile à résoudre. Une approximation plus importante est nécessaire. Celle-ci est liée à la description de l'interdépendance de l'électron, conduisant à l'échange et à la corrélation des interactions. Ici, nous allons examiner les idées fondamentales liées à la DFT.

En 1964, Hohenberg et Kohn ont formulé la théorie de la densité fonctionnelle comme une théorie exacte des systèmes à N particule en introduisant deux théorèmes [52]. La DFT s'applique à toutes les particules qui interagissent dans un potentiel extérieur, $V_{ext}(r)$. La formulation traditionnelle des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn est la suivantes:

Théorème I : *La densité de l'état fondamental, $\rho_0(r)$ d'un système à plusieurs électrons dépend uniquement du potentiel extérieur, $V_{ext}(r)$. En conséquence, la valeur attendue de l'état fondamental de tout observable O est une unique fonctionnelle de la densité exacte de l'état fondamental.*

Par exemple, O étant l'Hamiltonien électronique, H_{elec} l'énergie fonctionnelle totale de l'état fondamental, donnée par l'Eq. 2.5. Par conséquent, toutes les propriétés d'un système sont complétant est extraite de l'état fondamental de densité $\rho_0(r)$, où la densité fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho_0]$ est universelle pour tous les systèmes à plusieurs électrons.

Théorème II : *Un fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\rho]$ en fonction de la densité $\rho(r)$ peut être définie. Elle est valable pour tout potentiel externe, $V_{\text{ext}}(r)$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(r)$, le l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur du plus faible des minima de cette fonctionnelle, et la densité de $\rho(r)$ qui minimise la fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$.*

Toutefois, l'expression explicite de la fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\rho]$ n'est pas connue.

En 1965, Kohn et Sham ont proposé de remplacer le problème initial de l'interaction à plusieurs électrons par le problème auxiliaire de la particule indépendante [53]. En effet, ils ont supposé que la densité de l'état fondamental du système avec interaction est égale à celle du système sans interaction. Cela conduit à des équations pour le système sans interaction des particules indépendantes qui peuvent être résolues avec exactitude malgré le fait qu'elles incluent tous les termes difficile, à résoudre. Ces termes sont inclus dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, V_{xc} , de la densité. Dans la DFT standard l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}) est donnée par l'Eq. 2.6.

Il s'agit d'une interaction de Coulomb entre un électron et son d'échange-corrélation, $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ des trous. A ce stade, nous n'avons pas d'informations précises sur cette valeur. C'est uniquement en supposant que V_{xc} est connue que l'on peut écrire l'énergie fonctionnelle totale de manière claire.

Dans cette équation, T_e est la fonctionnelle de l'énergie cinétique gaz d'un d'électrons inerte et V_{ee} est l'énergie d'interaction électron-électron, communément appelé la contribution Hartree. L'Hamiltonien correspondant est appelé l'Hamiltonien de Kohn-Sham, H_{KS} . Le potentiel « d'échange corrélation » est donné par la dérivé de la fonctionnel de « l'échange-corrélation » d'énergie [54, 55, 56] (Eq. 2.9).

Le choix de Kohn et Sham consistant à remplacer le problème de N particules par N problèmes une particule, implique de résoudre N équations de Schrödinger. Cela conduit à reformuler le problème en utilisant trois équations reliées entre elles, appelées équations de Kohn-Sham. La première a permis de déterminer le potentiel effectif en fonction de la densité électronique. La deuxième équation utilise le potentiel effectif sur les N équations de Schrödinger à particule unique afin de obtenir la fonction d'onde d'une particule, $\varphi_i(r)$, les fonctions d'onde représentent les fonctions propres de plus basse énergie de l'équation Kohn-Sham. Et la troisième équation donne l'expression exacte de la densité de l'état fondamental, $\rho(r)$ du système à N -électrons, basée sur les φ_i obtenues.

En résumé, à partir d'une densité électronique donnée $\rho(r)$, on peut déduire le potentiel effectif qui pourrait ensuite être utilisé pour obtenir la fonction d'onde à une particule φ_i , qui permettrait alors de déterminer la densité d'électrons $\rho(r)$. Par conséquent, les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon itérative.

Les fonctionnelles « d'échange corrélation »

La théorie de la fonctionnelle de densité exprimée dans le système de Kohn-Sham est encore exacte, après la précédente approximation de Born-Oppenheimer. Les quantités inconnues à l'intérieur de la fonctionnelle $E[\rho]$ ont été progressivement réduites pour donner la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$ et enfin à la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$. A ce niveau, il est maintenant nécessaire d'obtenir une forme approximative de la V_{xc} de manière à décrire le système le plus précis possible.

Explicitement par séparation de l'énergie cinétique de particules indépendantes $T_{ee}[\rho]$ et des termes à longue portée de Hartree, $V_{ee}[\rho]$, Kohn et Sham ont montré que le reste d'échange-corrélation fonctionnelle $V_{xc}[\rho]$ peut être raisonnablement estimé en fonction de la densité électronique locale, considérant la lente variation de la densité électronique [53]. Dans cet

article, ils ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA) ou plus généralement, le rapprochement local densité de spin, L(S)DA. Dans la LDA, le fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme de équation 2.13. La densité d'énergie d'échange-corrélation d'un système de gaz d'électrons uniforme ayant une densité de ρ . Il a été paramétré sur le calcul de Monte-Carlo pour un gaz d'électrons en interaction homogène [57]. Expression similaire (Eq. 2.13) peut être obtenu pour L(S)DA par explicitement y compris les deux contributions de spin (haut et bas) dans la densité d'énergie d'échange-corrélation. L'application d'une telle expression à un système non uniforme implique que la densité d'électrons considérée se comporte comme un gaz d'électrons homogène localement. En conséquence, la LDA devrait bien performer pour le système d'une densité qui varie lentement. En pratique, une telle condition est rarement satisfaite. Cependant, LDA semble être très précis dans de nombreux cas [49].

Le type bien connu d'une autre échange-corrélation fonctionnel est l'approximation du gradient généralisé (GGA). C'est une façon d'améliorer la LDA, est de se rapprocher de l'échange-corrélation fonctionnelle ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi le gradient de la densité. Dans ce formalisme la précédente LDA fonctionnelle d'échange-corrélation (Eq. 2.13) s'écrit Eq. 2.14.

Dans de nombreux cas, GGA fonctionne un peu mieux que la LDA. Dans les illustrations de détails sur les différents types de GGA fonctionnelle pourrait être trouvée dans la référence [269] et les références qui s'y trouvent. Cependant, il existe deux inconvénients majeurs:

- Bien qu'il n'y ait qu'un seul LDA fonctionnelle en raison de la définition unique de la ϵ_{xc} , mais plusieurs versions de GGA en raison de différentes stratégies pour intégrer l'gradient de densité $\rho(r)$.

- Dans la pratique, peu de paramètres libres pourraient être présentées dans les fonctionnelles GGA. Dans de tels cas, les paramètres libres sont généralement fixe à partir des données expérimentales du système à étudier et ainsi de calcul GGA devenir est non ab-initio.

Au-delà de la DFT

En utilisant une forme appropriée de la corrélation fonctionnelle d'échange, $V_{xc}[\rho]$ les fonctions propres et valeurs propres calculées à partir des équations de Kohn-Sham (Eq. 2.11) restent non physique pour interpréter les propriétés des états excités d'un système ayant plusieurs électrons. Dans ce scénario, de meilleures estimations du spectre de « quasiparticules » peuvent être obtenue par aller au-delà des approximations DFT standard, ceux qui ont été examinés jusqu'ici. Dans cette situation de post-DFT, les soi-disant « hybride-DFT » méthodes, où une certaine fraction de l'échange Hartree-Fock est combinée avec un LDA/GGA-fonctionnel est un choix fructueux [68, 69, 70, 74, 140]. D'autres méthodes, qui sont plus précis, il existe (GW, TDDFT) [79, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 92, 93, 94, 95, 96, 224]. Cependant, ils semblent être des calculs plus cher et pas bien adaptée à l'analyse des grands systèmes. Un schéma synoptique des différents niveaux de théorie est donné à la Fig. 2.1, ceux qui sont utilisés de nos jours dans les études en science des matériaux. En effet, la théorie de la fonctionnelle de densité est une théorie de l'état fondamental à une particule. Dans cette section, notre objectif est de concentrer notre discussion sur deux approches allant au-delà DFT, qui ont été utilisés au cours du travail de thèse présente:

- les approches hybrides, qui miment l'état excité à une particule équation permettant de décrire la « quasiparticules »;
- Dans le formalisme BSE, qui est basé sur une équation à « deux-particule », ce permet de décrire les interactions de « électrons-trous ».

Bien standards calculs DFT fournir des informations fiables énergies totales et les propriétés d'état de base pour de nombreuses classes de matériaux, il est bien connu que le spectre de quasi-particule n'est en principe pas bien décrite. Par exemple, les bandes d'énergie de semi-conducteurs et d'isolants sont généralement sous-estimées d'environ 50% en LDA/GGA calculs [74, 269], et même l'exact Kohn-Sham écart manque la discontinuité Δ_{xc} . Dans le cadre du présent travail de thèse s'agit d'une restriction sévère depuis une estimation précise de la bande interdite, comme l'une des propriétés fondamentales des matériaux photocatalytiques, est essentielle. En outre, il est même nécessaire de prévoir les propriétés plus avancées comme les positions des bandes en ce qui concerne les potentiels redox de l'eau, etc. Les fonctionnelles hybrides DFT ont été mis en œuvre dans un large éventail de codes DFT, comme VASP [67] et WIEN2k [73]. Cependant, ces approches hybrides, le non-local de Hartree-Fock de change est assez difficile d'obtenir et de calcul très coûteux. Dans le présent travail de doctorat, nous avons principalement utilisé trois approches différentes: i) une place hybride fonctionnelle, ii) Un fonctionnelle hybride complet, et iii) un hybride semi-local potentiel.

La place hybride approche DFT est disponible dans le code WIEN2k et consiste à appliquer HF uniquement à l'intérieur des sphères atomiques et seulement à une orbite particulière. Ainsi, il peut être utilisé uniquement pour les électrons localisés. Cette approche repose sur un paramètre, la α valeur, qui contrôle la fraction de HF échange de correction à l'intérieur de la sphère atomique, donnée par l'équation Eq. 2.15. Où le sous-jacent est E_{xc}^{SL} semilocal (SL) fonctionnelle, qui dans cette thèse a été le PBE fonctionnelle. Il est à noter que la place-fonctionnelle hybride ne permet pas une description adéquate de la bande interdite du *sp*-semi-conducteurs. Pour ces systèmes nous devrions utiliser une fonctionnelle hybride complet ou le potentiel hybride comme le modifié Becke-Johnson (mBJ).

Contrairement à l'approche hybride sur place, le fonctionnement hybride complet est appliqué à tous les électrons. L'équation relative est alors similaire à la précédente (Eq. 2.15), et donnée par l'Eq. 2.16. Toutefois, ce calcul est alors un ou deux ordres de grandeur plus cher. Une solution pour améliorer l'efficacité de calcul de ces hybrides plein calculs est de considérer que la partie à courte portée de E_x^{HF} et E_x^{SL} . Ces méthodes sont appelées «dépistage» fonctionnelles hybrides [108]. Ici, nous avons utilisé la plage séparées densité fonctionnelle hybride nommée HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [68, 69], telle que transposée dans le code VASP [70]. Principalement, les calculs classiques de type HSE (HSE06) sont effectuées, où 25% de la courte portée PBE-GGA échange partie, $E_{ex}^{PBE,SR}$ est remplacé par HF échange, $E_{ex}^{HF,SR}$ et en gardant 100% de la partie de corrélation PBE-GGA (E_{cor}^{PBE}). Ensuite, l'échange-corrélation fonctionnelle d'énergie est donnée par l'équation. Eq. 2.17. Lorsque le μ est le paramètre de séparation de dépistage comprise entre longue portée (LR) et à courte portée (SR) des interactions. Une valeur par défaut pour HSE06 fonctionnelle de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ est utilisée dans nos calculs. D'après les données disponibles sur la Fig. 2.2, nous avons conclu qu'il n'a presque le même niveau de précision que mBJLDA avec des écarts similaires pour Ar, MgO et ZnO etc.

Cette dernière catégorie correspond à l'utilisation d'un rapprochement semilocal à un potentiel de change exact atomique et un terme de dépistage. Récemment, F. Tran et P. Blaha ont développé un potentiel local appelé le modifiée Becke-Johnson (mBJ) potentiel [74], ce qui est probablement la première potentiel local qui donne bande d'énergie lacunes proche de l'expérience (Fig. 2.2). Le potentiel de type mBJLDA tel qu'il est proposé par F. Tran *et al.* [74, 141], est une version paramétrée de la Becke et Johnson (BJ) [171] optimisée efficace procédée potentielle, de reproduire la forme exacte de l'échange d'atomes, dans lequel l'énergie de corrélation des LDA est ajoutée. Dans ce cas, le potentiel d'échange-corrélation est donné par l'Eq. 2.19. Le potentiel mBJLDA est basé sur une potentiel approximate de

Slater (comme approximation locale de Hartree-Fock) et un terme de dépistage de la densité, le laplacien et la densité d'énergie cinétique en tant qu'entrée. La force des différents termes est déterminée à partir d'une moyenne de $\Delta\rho/\rho$ et donc pas d'entrée spécifique est nécessaire. De ce point ce formalisme mBJLDA n'est pas une méthode semi-empirique, mais une méthode semi-local potentiel. D'après la Fig. 2.2, la précision de cette méthode est démontrée. Plus précisément, des différences notables sont présents principalement pour les éléments inertes Ar, Kr, Xe, pour isolateurs MnO, FeO, SiC et pour l'oxyde de d^{10} ZnO. Dans le cas contraire, il a une précision similaire ou parfois même mieux que des calculs très lourdes GW [108].

Excitations optiques dans les solides sont parfois décrits dans l'approximation de particules indépendantes (IPA) en utilisant les états de « quasiparticulese » DFT (ou GW) calculs. Toutefois, les fonctions diélectriques, $\epsilon(\omega)$ dépendant de la fréquence dans l'IPA peut avoir peu en commun avec la situation expérimentale, car les excitations sont basées sur un processus en deux particules et le manque de corrélation « électron-trou » (ou exciton) peuvent fortement influencer sur la réponse calculée optique d'un matériau lorsque ces effets excitoniques sont très forts. Dans le travail de thèse présente les propriétés excitoniques sont obtenus à partir de la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) [104], qui associe pleinement à plusieurs-particules équation de Schrödinger sur une équation comme de Schrödinger deux-particule, pour un électron et un trou formant un exciton. Les fonctions d'onde $\Phi^\lambda(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ des excitons de zéro élan sont développées par les produits de valence (trous) φ_{vk} et de la conduction (électrons) φ_{ck} (Eq. 2.21). La fonction d'onde excitonique est, par conséquent, exprimée comme une combinaison linéaire des excitations « élémentaires ». Le liée à l'expansion des coefficients A_{vck}^λ sont obtenus d'une manière approximative par la résolution d'un problème aux valeurs propres du effective Hamiltonien BSE, donnée par l'Eq. 2.21. Dans ce formalisme, seuls les transitions directes conduisant à des états excités avec de

durée de vie finie sont considérées, en supposant l'absence d'exciton-phonon. L'Hamiltonien effectif BSE est une somme de trois termes, est donnée par les équations 2.22 à 2.26. Lorsque, le matrice diélectrique (ϵ) est calculé à l'intérieur de la RPA, y compris locaux effets de champ [72]. Le $H^{exchange}$ terme implique seulement à courte portée partie de l'interaction de Coulomb nue (v). Ce terme est important car il agit sur le spin de l'espace et de stabiliser les états triplets (respect de la règle de l'Hund). Enfin, en négligeant les termes directs et l'échange ne laisse que la partie diagonale de l'Hamiltonien BSE ($H^{diagonal}$), ce qui conduit à l'indépendance « électron-trou » approximation (*i.e.* IPA). La force de cet effet dépend dans une certaine mesure, de la structure atomique d'un composé. D'un point de vue de la structure de bande, parallèle bandes de valence et de conduction conduisent souvent à des excitons délocalisés dans réciproque (k) l'espace et donc de leur localisation dans l'espace réel. Nous allons illustrer l'intérêt de ces calculs BSE à travers l'étude de l'interaction de e-h paire dans le composé lamellaire $CuAlO_2$ delafossite couches [270]. Il convient de noter que les structures en couches devraient améliorer la localisation des paires « électron-trou ». En effet, les corrélations « électron-trou » sont plutôt forte dans ce composé. Figure 2.3 indique la probabilité d'un deuxième trou sur un des sites de Cu quand un électron excité est situé au niveau du site central Cu. Il illustre deux types d'excitons:

- l'une correspondant à un exciton localisé, à savoir le trou et d'électrons est essentiellement localisé au même endroit atomique (Fig. 2.3a);
- l'une correspondant à un exciton délocalisé, c'est à dire le trou et d'électrons sont sur différents sites atomiques séparés par une distance d'environ 10-50Å (Fig. 2.3b). Dans ce second cas, la probabilité de recombinaison de e-h paire est réduite en raison de la plus grande distance entre les deux particules.

Les calculs DFT dans la pratique

Faire matériel d'étude de propriétés à l'aide de calculs DFT, il y a au moins cinquante différents logiciels DFT sont disponibles [107]. En général, pour choisir un paquet appropriés DFT quelques points clés importants doivent être vérifiées [114, 115]. 1. Le choix de l'ensemble de base (onde plane ou saisis localisée) pour développer les Kohn-Sham fonctions propres. 2. Façon de traiter les interactions de « semicore » et électrons de valence. 3. Différentes méthodes numériques utilisées pour obtenir les états propres de Kohn-Sham Hamiltoniens. 4. Un choix approprié de l'échange-corrélation fonctionnelle. Ainsi, la base définie utilisée dans le code devrait donner un format plus facile de la matrice Hamiltonienne, qui permettra de réduire la charge de calcul. Pendant ce temps les fonctions de base-ensemble doivent être bien adapté afin d'obtenir des résultats raisonnables. Compte tenu de tous ces aspects, nous avons ramassé deux paquets de DFT, nommés WIEN2k [73] et VASP [67] ceux qui sont utilisés pour les calculs. Pendant ces trois années, nous avons surtout utilisé ces deux paquets. Une brève description sera donnée dans cette section.

Code WIEN2k:

Il est développé par P. Blaha et K. Schwarz *et al.* Il permet une estimation précise des propriétés de l'état du sol pour un composé donné en fonction de DFT. De nombreuses fonctionnalités sont proposées, permettant d'aller au-delà de DFT: les fonctionnels LDA+U, sur place hybrides et hybrides complets calculs etc. Les principaux avantages de ce paquet sont énumérés ci-dessous:

- Les propriétés calculées état fondamental sont à l'intérieur de l'exactitude de DFT. En effet, WIEN2k est connue comme la méthode de choix pour les benchmarks DFT dans le solide;

- Cette méthode est un tout-électronique et plein potentiel. En conséquence, elle permet l'étude des propriétés sensibles aux électrons de cœur. En outre, il n'y a pas de problème de transférabilité relative à la description du potentiel électrostatique;
- De l'énergie totale, les forces atomiques pourraient être facilement calculé. Il est alors possible de détendre une structure atomique (coordonnées atomiques). Toutefois, le tenseur des contraintes n'est pas calculé, évitant ainsi une relaxation automatique des paramètres de maille;
- Le code est parallélisé d'une manière efficace. Il permet d'utiliser des superordinateurs et de traiter les grands systèmes avec des centaines d'atomes dans une cellule;
- Matériel différents de propriétés basés sur le structurale et optique, comme des constants élastiques, spectroscopie RMN, Rayons X, XPS, EELS etc. peuvent être des études par simulation et une interface Web fournit à une orientation claire.

Le paquet WIEN2k utilise essentiellement, une base d'ondes planes à base de mettre appelé « linéarisé augmentée onde-plane méthode » (LAPW), qui est une amélioration par rapport aux travaux très antérieurs de Slater *et al.* en 1937 sur le « augmentée d'onde-plane » (APW) formalisme [112]. L'idée fondamentale de cette méthode APW est de diviser l'espace matériel (ici pour système cristallin) en deux différents régions. Autour des sites atomiques chacun une zone sphérique est considéré, appelé la zone *Muffin Tin (MT)*, ce sont des non-recouvrement de ses voisins. Et parmi les différents *MT-zones* de l'espace est appelé comme le *Interstitielle (I)* région. Donc, deux différents ensembles de base type sont choisis pour exprimer les fonctions simples d'onde de particules. Un schéma de ce formalisme est donné par la Fig. 2.4, où un site atomique sphérique centrée autour du point O' ayant un rayon R_{mt} est représenté. Afin d'adapter cette idée dans la méthode LAPW pour résoudre une équation de type Kohn-Sham une onde de type avion fonction d'expansion d'onde est utilisée dans le *I-région*. Les équations de particules simples sont données dans l'Eq. 2.27 et 2.28. où $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, \mathbf{k} est un

vecteur d'onde et \mathbf{K} est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin à l'aide de la représentation de Bloch [113]. Le φ_{kn} est normalisé par rapport au volume de cellule unitaire. Alors que dans le *MT-zone* une combinaison linéaire de fonctions radiales fois harmoniques sphériques, Y_{lm} est utilisée en considérant une symétrie sphérique $V(r_{mt})$.

Poursuite de l'amélioration des fonctions de base LAPW sont atteints lors de la linéarisation par définition claire de la « semicore » et électrons de valence [115, 118]. Afin de s'assurer que d'autres fonctions de base supplémentaires sont ajoutées à base LAPW reste ceux qui sont appelés orbitales locales (*LO*). Ces *LO* sont composés de deux différentes fonctions radiales, u_l dans deux différentes valeurs propres de l'énergie, $E_{1,l}$ et $E_{2,l}$ donnons par Eq. 2.29, où ces coefficients A_{LO} , B_{LO} et C_{LO} sont indépendants de \mathbf{k}_n . Elles sont calculées à partir de la contrainte que la pente et la valeur sont zéro à l'interface de la zone *MT-* et *I-région*.

Ce type de base combinée est utilisé pour l'expansion de la construction de Kohn-Sham états propres en utilisant le processus linéaire variationnelle (Eq. 2.30). Les coefficients a_n sont calculés en utilisant le principe de Rayleigh-Ritz [55, 56]. Ainsi globalement le formalisme est appelé (*LAPW+LO*) méthode. En ce qui concerne la localisation forte de différentes orbitales atomiques ces converge très lentement, d'autres améliorations de cette méthode LAPW est déjà adapté dans le code qui n'a pu être trouvée dans ces références [119, 120, 121, 122, 123, 124, 125] connu que la méthode (*APW + lo*).

Dans la forme générale du potentiel de la *LAPW* (ou *APW + lo*) la méthode est développée de la même manière que la fonction d'onde dans la zone *MT-* et *I-région*. Ce rapprochement potentiel de type est la forme indépendante, connue sous le nom de la méthode de plein potentiel. Ainsi, dans la région-*I* le potentiel est donné comme Eq. 2.31 et 2.32. Ainsi, de la même façon, comme l'expansion de la fonction d'onde linéarisée, le potentiel est également construit.

Code VASP:

Le paquet de « Vienne ab-initio Simulation Package » (VASP) est développé par G. Kresse et J. Hafner *et al.* comme dans WIEN2k, il permet également de déterminer les propriétés des matériaux. En outre, de nombreuses fonctionnalités sont également disponibles pour aller au-delà norme DFT: les fonctionnelle LDA+U, HSE-hybride, et GW etc. Les principaux avantages de ce paquet sont énumérés ci-dessous:

- Les propriétés calculées état fondamental sont à l'intérieur de l'exactitude DFT (comme dans WIEN2k);
 - Une bibliothèque complète de « pseudopotentiels » très améliorés est fournie pour tous les éléments dans le tableau périodique des éléments;
 - L'énergie totale, les forces atomiques et le stress cellulaire pourraient être facilement calculé. Il est alors possible de complètement détendu une structure atomique (paramètres de maille et les coordonnées atomiques);
 - Le code est parallélisé dans une efficace manière. Il permet d'utiliser des superordinateurs et de traiter les grands systèmes avec des centaines d'atomes dans la maille;
 - De nombreuses propriétés des matériaux (reposant sur la structure, électricité et optique) peuvent être simulé.

Le choix ensemble de base dans le code VASP est de « Projecteur Augmented Wave » (PAW) méthode, introduite à l'origine par P. E. Blöchl [113]. Le mot PAW signifie qu'une *augmentation* ou *d'élargissement* par étapes afin d'éliminer les difficultés ont surgi en raison du choix de la base d'ondes planes ultra-doux pseudopotentiel et donc d'atteindre un niveau (presque) même précision de trouver une fonction d'onde (potentiel) réelle qu'une méthode plein potentiel. Un schéma est présenté par Fig. 2.5 à démontrer le comportement de la fonction d'onde et de son potentiel correspondant à partir d'une approche *complète* et *pseudo* potentiel. Dans la partie (a) le comportement de (trait plein) et la fonction réelle pseudo-onde

(ligne pointillée) est présenté, alors que dans la partie (b) l'énergie potentielle contre le rayon du noyau atomique (r_c) (équivalent à R_{mt} dans la précédente Fig. 2.4). Le point le plus important est que, en utilisant le formalisme PAW la partie complexe nodal de tous les électrons (AE) réelle fonction d'onde (ψ_{nk}^{AE}) (trait plein de la figure. 2.5a) est remplacé par un pseudo-mous (PS) partie (ψ_{nk}^{PS}) (en pointillés ligne de la Fig. 2.5a) en maintenant l'orthogonalité entre valence et la fonction d'onde de base. En utilisant une transformation linéaire du ψ_{nk}^{AE} est reconstruite à partir ψ_{nk}^{PS} , qui est donnée par l'équation. Eq. 2.33.

La fonction d'onde particule unique de AE sont calculés à partir de la mise de type équation relativistes scalaires de Schrödinger pour un « non-spinpolarized » $i^{\text{ème}}$ atome à un peu d'énergie de référence et la fonction de projecteur p_i^{PS} est construit uniquement à partir de la procédure par étapes mathématique [78, 114]. Voici en soustrayant et en ajoutant un PS et AE « un centre contribution », respectivement par rapport au total PS fonction d'onde de la densité de charge interne est obtenue qui a exactement les mêmes moments et multipôles autour de chaque site atomique que la densité de charge AE. De la même manière l'opérateur totale d'énergie est également construit sans aucune ambiguïté de la superposition de sur place et les modalités d'onde plane dans la méthode PAW. Le concept de méthode de « pseudopotentiel » onde plane base est d'utiliser une forme pseudo du potentiel pour les électrons des noyaux inertes ceux qui ne sont pas une affectif la valence (Fig. 2.5b). Le potentiel de différents éléments VASP dans le paquet est basé sur un « pseudopotentiel » amélioré au cours normal en ultra-doux ou PAW « pseudopotentiel ». Le principal inconvénient de retour de cette méthode est à un comportement non linéaire des interactions d'échange de base et électrons de valence qui donne la correction de base non linéaire [273].

L'objectif de la présente thèse est d'étudier les propriétés électroniques et optiques des matériaux photocatalytiques sur la base des premiers principes calculs. En effet, une réaction

photocatalytique comportant une interface solide/liquide ou solide/gaz implique les étapes suivantes:

- l'optique d'excitation du photocatalyseur (ici un composé semi-conducteur inorganique). Par exemple, une telle excitation, pour être efficace dans le cas de la division solaire de l'eau, implique que la bande interdite semi-conducteur est supérieure à 1,23 eV.
- où les excitons sont efficacement photo-généré, la recombinaison électron-trou doit être réduite autant que possible de favoriser la migration des porteurs de charge à partir de la plus grande partie de la surface du photocatalyseur;
- puis les électrons (trous) participera à la réduction (oxydation) de demi-réaction si la CBB (VBT) d'alignement est bien adapté en ce qui concerne le niveau de l'espèce redox organiques d'intérêt.

Dans la première étape (la capacité d'absorption optique) est considérée respectivement pour une série de composés binaires et des deux phases de BiVO_4 , une lumière visible composée entraînée photocatalytique. La deuxième étape (propriétés excitoniques) est considérée aux BiVO_4 deux phases, l'interprétation des calculs BSE. Enfin, la troisième étape (réactivité redox) est discutée, dans laquelle nous avons proposé deux approches originales, nommé l'approche qu'elle a été « modifiée à vide » et l'approche « d'hélium-Slab ». Ces deux approches offrent un moyen de définir une énergie de référence universel pour tous les matériaux semi-conducteurs. En effet, périodiques calculs DFT ne permet pas de comparer la VBT et les niveaux d'énergie du CBB de deux composés différents. Sur la base de notre approche, une telle comparaison paraît possible et permet d'estimer la réactivité redox des composés apparentés en ce qui concerne les molécules biologiques, situées à l'interface avec le photocatalyseur.

Chap. 3. Comparaison des gaps optiques expérimentaux à ceux calculés par DFT

Les binaires de type zinc-blende (B3) et wurtzite (B4) ont beaucoup d'applications technologiques compte tenu de leurs propriétés optiques et mécaniques. Ils ont entre autres un intérêt réel dans le domaine de la production optoélectronique ainsi que dans l'électromécanique [129, 130, 131, 132]. Sur ces systèmes, au cours des dernières décennies analyse complément à partir des mesures expérimentales et leurs analogies par des études théoriques au niveau microscopique et macroscopique sont fait à partir de l'état fondamental DFT, celles-ci peuvent être trouvés ailleurs référence [133, 134, 135, 136, 137, 138, 139]. Considérant différents inconvénients de la DFT standard, des informations précises sur les bande topologies sont obtenus en utilisant hybride approche de DFT dans la limite poste-DFT qui sont tout à fait passionnant une fois comparés aux données expérimentales [68, 69, 70, 74, 108, 141, 142, 143, 144, 145].

Mais, notre intérêt ici est de tester l'efficacité de DFT et fonctionnelles limites post-DFT en calculant la bande interdite optique et les fonctions diélectriques pour cette série de B3 et B4 ceux composés sont de construction simple structurelles et donc facile à comprendre leurs propriétés électroniques et propriétés optiques. En ce qui concerne la rationalisation des propriétés photocatalytiques ces quantités sont très important parce que, l'information précise de la bande interdite et la perspicacité de bande à bande transitions, peut aider à comprendre l'activité d'absorption via $\epsilon(\omega)$ des photons d'un composé spécifique. Par ailleurs, ces idées seront fructueuses pour l'étude d'autres complexes ternaire et composés d'ordre supérieur. Spécialement, notre attention va dans le but d'utiliser des systèmes binaires inorganiques comme photocatalyseur celles sont gratuitement à partir du $d-d$ ou $f-f$ interactions de orbitales. Comme par exemple, nous le verrons dans le chapitre suivant que même en cas de cas

ternaires de BiVO_4 , ces interactions ne sont pas importantes. Aussi bien que, du point de vue du calcul B3 et B4 systèmes sont plus faciles à modéliser.

Une série de 16 B3 et 11 B4 composés structuraux en Al, Ga, In etc. dans le groupe (III-V) AlX , GaX , InX ($X = \text{N, P, As, Sb}$) et Zn, Cd etc. fonction de groupe (II-VI) ZnY , CdY ($Y = \text{O, S, Se, Te}$) sont utilisés pour les calculs. La Fig. 3.1 maille présente un système de B3 et B4. Les détails de leur information structurelle en fonction de leurs paramètres de maille et le volume de cellule unitaire par unité de formule sont donnés dans le Tableau 3.1.

Les systèmes B3 appartiennent à structure cristalline cubique ayant un groupe d'espace $F-43m$ ($n^\circ 216$), avec « hexagonales closed-packed » (hcp) de AB-couches de type empilement, perpendiculaire à [111] l'orientation. Tandis que, les systèmes B4 appartient à la structure cristalline hexagonale ayant un groupe spatial $P63mc$ ($n^\circ 186$), avec hcp ABC agencement en forme de couches, perpendiculaire à [001]. Pour l'ensemble de ces cristaux, la partie métallique cationique est soit dans le groupe (II) ou (III) et anionique non-métallique de la pièce dans le groupe (VI) ou (V), respectivement. Ces deux systèmes sont non-centro-symétrique ayant un point du groupe T_d^2 (B3) et C_{6v}^4 (B4), sont désignés par un et deux paramètres de maille respectivement. Dans ces deux types de structures, chaque site anionique est lié avec ses quatre (a douze) premier (deuxième) des cations plus proche voisin et vice versa. Nous avons utilisé les structures stables à température ambiante pendant toutes les phases. Pour les phases B4, il a deux unité de formule par maille et quatre pour B3-phase.

Dans la formulation PAW les paramètres d'entrée les plus importants comme, rayons de base élémentaire (r_c), états de valence et de l'énergie « cutoff » (E_c) ceux qui sont utilisés pour les calculs dans le paquet VASP sont répertoriés dans le tableau 3.2. Linéarisé augmentée d'onde plane et orbital locales ($FLAPW + lo$) à base de DFT, WIEN2k paquet est utilisé uniquement pour effectuer les calculs de type mBJLDA hybrides sur ces systèmes. De même, nous avons calculé les paramètres d'entrée par défaut utilisés dans la formulation FLAPW+lo dans le

tableau 3.3. Il contient les rayons sphère Muffin-étain (RMT) (rayons de noyau atomique) correspondant à différentes structures B3 et B4, bande de valence (VB) états, et la valeur du paramètre c dans les calculs de type mBJLDA. La valeur de ($R_{MT}K_{max} = 7$) est choisi pour tous les systèmes. Comme il est connu dans le « cutoff » énergie dans la méthode PAW est correspondant au carré de l'onde plane « cutoff » (K_{max}^2) dans FLAPW+lo méthode. Au cours des intégrations de la zone de Brillouin pour tout type de calculs en utilisant les fonctionnelles (différents), un Γ -centrée de k-maille (12x12x12) pour la structure B3 est utilisée, ce qui conduit à un total de 72 irréductible k-points. Considérant que, pour les structures B4 nous avons spécifique une k-maille (14x14x8), donne 120 irréductibles points. Pour les simulations optiques dans l'ensemble VASP, nous avons choisi bavures tétraèdre avec Blöch correction et de rectification de Gauss 0,01 eV élargissement. La manière très formelle est utilisée pour la simulation optique dans mBJLDA mode à l'aide de Gauss élargissement de la largeur de 0,003 eV. La largeur de bande interdite optique (E^0) est mesurée en prenant une tangente à la région inférieure de l'énergie de transition de la $Im \epsilon(\omega)$ du spectre et la valeur correspondante qui coupe l'axe de l'énergie. Dans les matériaux en considérant l'absorption de la lumière l'indice de réfraction complexe (n) est écrit en tant que somme des parties réelle et imaginaire de celui-ci.

L'écart optique des composés différentes sont calculées à partir de leur $Im \epsilon(\omega)$ par un procédé habituel tangente. Par exemple, dans la Fig. 3.2, nous avons présenté cette méthode spécifiques pour obtenir la bande interdite optique (type essentiellement directe) à partir expérimentale de Kubelka-Munk absorbance en fonction de nos données DFT ϵ_2 calculées pour la scheelite et la phase de zircon de l'échantillon $BiVO_4$ [37, 45]. Dans chaque système, la ligne très solide est repris par la tangente à la zone de transition inférieure énergie pour extraire la bande optique à partir des mesures et des calculs, pour être comparables. Telle est, la méthode utilisée ici pour le B3 et B4 composés pour obtenir leur bande interdite optique à

partir de DFT calculée ϵ_2 données. Par exemple, les données calculées à partir des deux, DFT et hybride DFT calculs pour une phase blende B3 -ZnS et B4-GaN sont présentés dans la Fig. 3.3. Dans ces calculs figures saisissez les données du PBE-GGA (solide fine ligne noire), mBJLDA (solide mince ligne rouge) et HSE06 (solide mince ligne bleue) à la fois pour les réels (panneaux de droite) et la partie imaginaire (panneaux de gauche) de $\epsilon(\omega)$ sont présentés. Les points les plus importants sont notés dans ces figures, que les données standard DFT presque un ou deux électrons-volts inférieure à l'énergie en termes de différents des pic les plus important (CP). Considérant que, les deux hybrides DFT (mBJLDA et HSE06). La bande interdite optique qui est obtenu à partir de $\text{Im}\epsilon(\omega)$ pour chaque système est comparé à leurs disponibles température ambiante valeurs de bande interdite directs. Dans la Fig. (3.3 à 3.4), nous avons tracé nos écarts de bande calculée par rapport à leurs données expérimentales. Dans ces chiffres, la plus fine ligne noire et solide passe par le coin d'une situation idéale, lorsque l'écartement groupe expérimental est tombe exactement avec celle calculée. Nous avons vu que de ce critère les données GGA calculées sont bien pires que les valeurs expérimentales. Fois, nous sommes entrés dans l'au-delà standard DFT (GGA), nous avons un accord très raisonnable entre les valeurs expérimentales et calculées à bande interdite (Fig. 3.5). Situation très exceptionnelle est reconnue pour la phase B4-ZnO, où même l'hybride-DFT n'est pas de reproduire fidèlement la bande optique. Un tel phénomène a également été noté précédemment, à partir de calculs par défaut de type hybride [70, 74] en raison de « underbinding » de l'orbitale $3d$ de Zn. En ce qui concerne ce type de problème sous-estimation de bande interdite dans le calcul hybride DFT peut être améliorée en augmentant l'échange HF exacte dans le HSE fonctionnelle [76]. Ainsi, une valeur précise de la bande interdite optique qui est de notre intérêt de courant peut être calculée théoriquement à partir de DFT hybride de calcul. Comme notre attention se porte sur la rationalisation des propriétés photocatalytiques, cette quantité à être correctement décrites afin de comprendre

(photocatalyseur) du composé activité d'absorption de la lumière dans différent domaine fréquentiel. Donc, une autre conclusion est *i.e.* ici qu'en utilisant hybride DFT, on peut décrire correctement la bande interdite optique et donc de valider l'efficacité de la DFT outil dans ces cas spécifiques. Dans la prochaine section, nous allons montrer un autre aspect important des calculs DFT hybrides que l'imaginaire de la fonction diélectrique est également bien décrite ainsi. Ici, nous avons numérisé les données « ellipsométriques » expérimentaux (cercles ouverts noirs) de $\text{Im } \epsilon(\omega)$ et comparés avec les données calculées HSE06 fonctionnels (les lignes noires continues) dans tous les cas.

Totalement quatre différents composés d'aluminium sont utilisés, un B4 (AlN) et trois types B3 (AlP, AlAs et AlSb), ceux qui sont déjà existe dans leur phase stable à température ambiante. Ces composés sont très bien connus pour leur grande valeur directe à bande fossé, conductivité thermique plus élevée, les pertes diélectriques faibles et la dispersion de permittivité [173]. En outre, le « super-réseau » ou la formation de structures en alliage avec les autres composés (GaAs, GaSb etc.), AlAs et AlSb sont très prometteurs [176, 177]. Notre intérêt est d'avoir beaucoup plus d'informations sur leur spectre optique calculé à partir de l'état fondamental et hybrides calculs DFT et trouve conséquence des précédentes expérimentale. Les valeurs calculées des constantes optiques, la largeur de bande interdite optique (E^0), la constante diélectrique statique (ϵ_0) et l'indice de réfraction correspondant (n) sont présentés dans le tableau 3.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique du B4-AlN et toutes les phases de B3 (Fig. 3.7) est présentés tous ensemble avec leurs données expérimentales. Le composé B4-AlN est un système de bande directe ayant une valeur de décalage écart de 6,0 à 6,2 eV à partir des mesures d'absorption optique [178, 179, 180]. Il s'agit d'une entente raisonnable que notre valeur estimée bande optique écart de calculs hybrides fonctionnels, près de 6 eV, mais la sous-estimation d'environ 2 eV à partir GGA fonctionnel. Calcul théorique précédent [181] en utilisant des « pseudopotentiels » (PP) et le

rapprochement des particules quasi partir de LDA états propres, (LDA+GW, PP) par A. Rubio *et al.* à partir de l'analyse montre également que la structure de bande à bande pour B4-AlN est due à une transition du premier ordre le plus bas direct. De expérimentale (notre hybride fonctionnelle calculée) mesure réflectivité, a noté des CPs les plus importants sont à 7,8 (7,85) eV, 8,6 (8,5) eV et un tas de pics autour de 10-16 (10-16) eV [173], alors que de GGA données montrent ce sont près de 2 eV à des valeurs plus faibles de l'énergie. Expérimentalement, tous ces B3-phases sont connus pour avoir la bande interdite indirecte à la température ambiante de 2,50, 2,16 et 1,61 eV pour AIP, AlAs et AlSb respectivement [173]. DFT base des calculs précédents [183] à l'aide de la combinaison « orthogonalisée linéaire d'orbitales atomiques » (LCAO) sur l'analyse structure de bandes prouve également que la largeur de bande est due à la transition énergétique la plus faible indirecte se produit à Γ_v (en plus haut la bande de valence) dans X_c (en plus bas la bande de conduction) point (E_r^X). Dans notre cas, les écarts bande optiques calculés pour toutes ces phases B3 sont presque les mêmes que les valeurs expérimentales directes de bande interdite. En cas de B3-AIP les CPs plus importants sont ceux noté à 5,1 eV et 6,1 eV de HSE06 données calculées sur la $\text{Im } \epsilon(\omega)$. Pour AIP nous avons vu que la valeur mesurée premier transition directe à 3,63 eV [184] que notre valeur calculée 3,7 eV, ce qui est en bon accord avec les calculs LCAO précédentes [183]. Mais, CP GGA calculées sont également dans ce cas d'environ 1 eV moins d'énergie. Il ya quelques notables différences entre la forme globale de l'expérimentation numérique et nos données calculées de $\text{Im } \epsilon(\omega)$. En cas de B4-AlN échantillon, où les différences peuvent être attribuables à la très différentes force d'oscillateur dans l'expérience et nos calculs. Pour B3-AIP, nous avons vu que la mesure d'énergie limitée $\text{Im } \epsilon(\omega)$, alors que pour B3-AlAs présence de e « excitonique » effet est hors de portée, même par des calculs DFT message de type hybride. Donc, nous-mêmes ne restreignons que par l'estimation de la bande interdite optique de ces composés, correctement.

Les Ga-composés dans le groupe (III-V) ont un intérêt très bon technologique de différentes applications optiques, électriques et optoélectroniques [173, 187]. Généralement, un nitrure, phosphure, arséniure, et composés d'antimoniure de Ga sont stables à température ambiante en tant que phase B3, tandis que pour B3-GaN sur les difficultés de la synthèse de cristaux purs est discuté dans la référence [188]. Toutes ces phases sont utilisées pour étudier leur spectre optique et une seule structure de B4-GaN est prise. Le gap optique pour tous ces composés sont connus pour être dues à des transitions directes au point G, à partir d'expériences [173, 174, 189, 191, 192, 193, 194, 195] et ainsi que vérifié par des calculs DFT à base de structure de bande [140, 196, 197, 198, 199, 200]. Exceptionnelle pour le B3-GaP, il a des transitions de type indirect, responsable de la valeur de l'intervalle bande inférieure [195, 200]. $\text{Im}\epsilon(\omega)$ fonction de B4 et B3-phases sont présentées à la Fig. 3.8 et dans la table 3.5, les valeurs calculées de la largeur de bande interdite optique, la valeur de la fréquence haute constante diélectrique et l'indice de réfraction statique sont présentés. Pour B4-GaN, au-dessus de la transition énergétique la plus faible directe se produit à 3,4 eV. Les autres CPs mesurées les plus importants sont marqués à 7, 8, 9, et 14 eV [196]. De nos fonctionnelles hybrides, ces sont notés autour de ~7, 8, 9, et 13 eV respectivement, ce qui est en accord avec les calculs précédents (LDA+GW) à l'aide « Linear Muffin Tin Orbital » (LMTO) dans « L'approximation sphère atomique » (ASA) [197]. Utilisation de la fonction GGA, une sous estimation de la largeur de bande 1,5 eV est noté. Mais un assez bon rapport qualité de l'indice diélectrique à haute fréquence constante et de réfraction se trouvent comparant aux valeurs fonctionnelles hybrides. Les principales caractéristiques des données numérisées expérimentales [189, 190, 192, 195] dans le $\text{Im}\epsilon(\omega)$. Des phases B3 sont équipé bien avec les hybrides fonctionnels donnés calculés HSE06. La valeur mesurée (à partir calcul MBJLDA) de E^0 qui est connue pour être la valeur de la bande de transition directe [173] pour les structures B3 sont à 3,3, 2,89, 1,5, et 0,8 (~3,3, 2,7, 1,5, et 0,8) eV pour GaN, GaP, GaAs, et

GaSb, respectivement. Aussi, dans cette série de gallium « excitonique » affect pour B3-GaP et GaAs est très important. Autrement, les données calculées à partir HSE06 ou les calculs de type MBJLDA sur le E^0 et n sont tout à fait en accord que les valeurs mesurées (TABLEAU 3.5).

Au cours de la dernière décennie, une découverte passionnante de l'écart de bande inférieure optique pour B4-InN (à $\sim 0,7$ eV température ambiante) [201, 202] à la valeur précédemment connu ~ 2 eV [173, 174] impose de faire un travail de recherche intensif attention sur Indium composés avec le groupe (V) éléments, à la fois pour le binaire ainsi que les systèmes de plus en alliage ordre. Ici, les phases dites stables à température ambiante B4-InN, et B3-InP, InAs, InSb est étudiés par l'analyse de leur spectre optique en utilisant différents calculs DFT fonctionnels. Toutes ces quatre structures sont connues pour avoir la bande interdite plus petite et directe, utile pour les applications du terminal ou IR-proche. En outre, ils ont également des propriétés de transport supérieurs [203], forte anisotropie [204], la capacité de former différentes alliage avec des composés de gallium (InAsP, InGaAs, InGaSb ou InAsSb etc.) [173]. Globalement, ils ont attaché beaucoup d'intérêt technologique. Les données calculées de $\text{Im}\epsilon(\omega)$ pour B4-InN et tous les composés B3 sont donnés dans la Fig. 3.9, seuls avec leurs données expérimentales disponibles. Les données mesurées de $\text{Im}\epsilon(\omega)$ sur B4-GaN donne les CPs sont moins 4,84, 5,41, 5,59, 6,1 eV [205] sont assez bon, une fois comparés avec les fonctionnelles hybrides HSE06 données calculées $\sim 4,7, 5,5, 5,7, 6,7$ eV, respectivement. Le pic d'énergie plus basse très (0,72 eV), est bien adapté à la valeur de bande interdite de B4-InN. Il y a compris la valeur de bande interdite optique, et d'autres constantes optiques ϵ_0 et n de cette série Indium sont comprimés dans le Tableau 3.6. Tout mauvaises estimations de ces données optiques se trouvent à partir de la DFT standard et l'amélioration ne vient qu'après les calculs DFT hybrides. Surtout pour les composés B3 les principales caractéristiques de $\text{Im}\epsilon(\omega)$ est bien reproduite par des fonctionnelles hybrides. La bande

interdite, à haute valeur diélectrique à fréquence constante et statique de l'indice de réfraction ainsi. Toutes ces B3-phases sont connus pour être directe à bande composés écart expérimentalement [173], qui est également évident à partir d'études antérieures basées DFT à partir de leur analyse de la structure de bande [140, 200]. A température ambiante, les CPs mesurées (à partir de notre calcul fonctionnel hybride) pour InP sont $E_{\Gamma}^0 = 1,35$ eV, $E_1 = 3,17$ eV, $E_2 = 5,10$, et E'_1 (prochaines transitions d'ordre supérieur au-dessus E_1) = 6,5 eV (~1,5, 3,2, 5,2, et 6,1 eV, respectivement); dans le composé de InAs ces ont 0,36, 2,50, 4,45, et 6,4 eV (~0,5, 2,6, 4,5 et 5,9 eV, respectivement) et pour le composé InSb sont 0,18, 1,80, 3,90, et 5,3 eV (~0,3, 2, 3,85, et 5,1 eV, respectivement). Dans cette série également, l'affect de l'exciton est assez fort pour le système InP et InAs.

Nous avons étudié huit différentes composés du zinc ZnO, ZnS, ZnSe, et ZnTe à la fois de leur B3 et B4 polymorphes. Ces composés sont très bien systématisée expérimentalement [173, 174] ainsi théoriquement [87, 147, 207, 208, 209, 210, 211], afin de comprendre leurs exigences sensibilités de photons de réglage, les paramètres structurels, ainsi que la génération actuelle différentes applications optoélectroniques. Dans un ouvrage très récent, les explications de détail théoriques en liaison étroite avec les données expérimentales de « ellipsométrie » optiques sur Zn-séries peuvent être trouvé dans la référence [207] et les références qui s'y trouvent. Dans notre cas, nous avons montré spectre optique $\text{Im}\epsilon(\omega)$ de certaines phases en utilisant différentes fonctionnelles, celles-ci sont présentées dans la Fig. 3.10, en fonction de leur disponibilité des données expérimentales. Les valeurs calculées sur la E^0 , ϵ_0 , et n sont donnés dans le Tableau 3.7 pour tous les systèmes. Il ressort clairement de ce tableau que les données, bande interdite optique diminue avec l'augmentation du nombre d'anions atomique pour les deux types, à l'exception de ZnS. Ce comportement type est noté par les auteurs dans leur travail en utilisant DFT-LDA fonctionnelle sur la série Zn [207]. La valeur de ϵ_0 est systématiquement augmente avec l'augmentation du nombre d'anions

atomique, dans tous les cas. Avec le meilleur de notre connaissance, il n'existe pas de données mesurées par « ellipsométrie » disponibles pour B4-ZnSe et ZnTe. Calcul précédent [147] en utilisant (LDA+GW, PP) montre que ces deux systèmes ont des transitions de plus basse énergie directe au point Gamma. Les deux autres phases, B4-ZnO et ZnS sont également connus pour être direct semi-conducteurs à bande interdite due à la transition directe au point Γ (E_{Γ}^0). Les données numérisées expérimentales sur $\text{Im}\epsilon(\omega)$ pour B4-ZnO [173, 208] et B4-ZnS [173] sont très bien correspondre à nos hybrides fonctionnels données calculées. Pour ZnO, les CPs mesurées (à partir de HSE06 calculs fonctionnels) sont notée à 9, 11, 12,5, 13 et 15 eV (~8,5, 10,8, 12,1, 13,2 et 15,1 eV), qui est un accord agréable. L'effet des excitons à E_{Γ}^0 est démontrée par les auteurs dans la référence [208], ce qui n'est pas tellement important dans notre approche DFT hybride, mais leurs CPs sont estimés raisonnablement d'accord avec nos valeurs calculées. Les CPs mesurées pour les ZnS-B4 sont à ~6,15, 7,4, et 9,3 eV principalement, bien d'accord avec les résultats fonctionnels hybrides. Le distincte CPs pour B4-ZnSe sont notées à ~5,8, 7,2, et 9,3 eV (HSE06), à peu près semblable à l'B4-ZnS. Alors que pour B4-ZnTe, nous avons CP à ~4,6 et 5,6 eV, principalement, et environ 1,25 eV valeur inférieure de calcul GGA. Sur l'ensemble des phases B3, ZnO est connu pour être très métastable [145, 208], mais les autres B3-phases sont connus pour être stable à [173] la température ambiante. Les données expérimentales disponibles de $\text{Im}\epsilon(\omega)$ sur les B3-phases sont tracées avec des données correspondantes calculées. Un type oscillatoire $\text{Im}\epsilon(\omega)$ spectre se trouve la B3-ZnO comme sa phase B4. Les CPs les plus importants, E_{Γ}^0 , E_1 , E_2 et E'_1 (ici les notations ont la même signification que l'a été expliqué précédemment dans le quartier Al dernier et la section) pour B3-ZnS, ZnSe et ZnTe sont bien reproduites. Les CPs mesurées pour B3-ZnS à: 3,75, 5,8, 7 et 9,2 eV [173, 218]; de B3-ZnSe à: 2,69, 4,75, 6,7, et 9,1 eV [219]; de B3-ZnTe à: 2,35, 3,78, 5,30, et 6,8 eV [173, 220], respectivement. Avec le meilleur de notre précision, nous avons trouvé ces CPs sont calculé selon la HSE06 à: ~3,55,

5,6, 7,2 et 9,06 eV (pour ZnS), ~2,7, 4,5, 6,7, et 8,56 eV (pour ZnSe), ~2,3, eV 3,9, 5,3, 6 et 7,1 (pour ZnTe). Un décalage d'environ 0,2 eV et 2,0 eV et de MBJLDA et GGA données se trouvent, en énergie plus faible de ces valeurs, respectivement.

Les composés du cadmium sont connus pour avoir la bande interdite optique autour de 1,5 à 2,5 eV, a attaché une attention considérable pour les applications de développement sur les technologies récentes de conversion de l'énergie solaire dans la visible range [221, 150]. Dans cette série, à la fois le B3 et B4 types sont connus pour être stable à [222] la température ambiante. La précédente enquête théorique [129, 147, 200, 209, 212, 216, 221, 223] sur la structure de bande de ces composés sont en bon accord avec les expérimentales [173, 174, 225]. Ici, nous avons mis l'accent sur le spectre optique $\text{Im } \epsilon(\omega)$ de deux B4 de type CdS, CdSe et trois de type B3-CdS, CdSe, CdTe structures. Tableau 3.8 contient les données calculées sur la E^0 , ϵ_0 , et n pour tous les sept Cd-composés, ainsi que leurs disponibles valeurs calculées et mesurées. L'analyse de la structure de bande des phases B4-montrer qu'ils ont une bande interdite directe à Γ point, ce qui est conforme à leurs données expérimentales actuelles. Le spectre optique de ces composés est présenté dans la Fig. 3.11. Pas de données expérimentales sur la B4-CdO/Te se trouve dans la littérature en fonction de leur CPs principal. Notre calculée $\text{Im}\epsilon(\omega)$ de données est conforme à la disposition calculée (PW91-GGA) les résultats [212] à la fois, B3 et B4 types de CdO. Pour les B4-CdS, au-dessus de la bande interdite de la valeur des transitions directes (E^0) à 2,55 eV, d'autres CPs sont indiquées à l'adresse: un sommet de deux fois moins 4,8 à 5,3 eV, à côté de 7,75 eV et ~9 eV [173] par rapport à nos valeurs estimés de HSE06 hybride fonctionnelle sont: 2,5, 5,6, 8,0, et 9,5 eV, respectivement (Fig. 3.10). D'après les données de type mBJLDA, nous avons presque le même tableau, sauf le pic d'énergie supérieur à 9,7 eV est abaissé de 0,5 eV. Dans cas B4-CdSe, point le plus d'énergie inférieure transition directe E^0 est de 1,7 eV, puis la suivante sont autour de 4,8, 7,6 et 9,5 eV. Ces quantités sont bien assortis avec les données provenant

hybrides fonctionnels données calculées à environ 1,7, 5,0, 7,5 et 9,0 eV. Pour toutes les phases B4, l' donnée calculée GGA est presque une moindre électron-volt en énergie. Pour toutes les phases B3, au-dessus de la transition directe au point Gamma, autre mesure [173] CPs pour les CdS sont à 5,02, 6,4, 6,9, 7,4, 8,3 eV, pour CdSe à 4,28, 4,5, ~6,1 eV, et pour CdTe à 3,55 , 4,13, 5,3, 6,5 et ~7,2 eV d'énergie. Ceux-ci sont bien en rapport avec le mBJLDA ou HSE06 données. Des écarts similaires de la GGA-fonctionnelle sont à noter, en raison d'une sous-estimation des positions CP de 1,00 à 1,25 eV par rapport à des données fonctionnelles hybrides.

Nous avons étudié le spectre optique Im et $Re\epsilon(\omega)$ pour la série complète des structures de type B3 et B4 du groupe (III-V) et (II-VI), ceux qui sont déjà l'attention joint pour leurs économies considérables pour les systèmes mécaniques, électriques et des dernières applications dispositif optoélectronique. Les études théoriques sont effectuées à l'aide de l'état du sol et les calculs DFT efficaces de type hybride. L'analyse sont effectuées sur la base de leurs données expérimentales à température ambiante à bande interdite directe, la constante diélectrique statique, indice de réfraction, et différents optiques pics critiques (CPs) provenant de différents transitions inter bandes. De nos données calculées sont assez bonnes en accord avec les deux expériences, ainsi que les données théoriques existant. L'attraction principale de retour de sortir côté calcul est force d'oscillateur différente que les données expérimentales. Comme par exemple, ce phénomène est constaté pour le B4-AlN, B3-GaAs, et B3-ZnS etc. En outre, les fortes « excitoniques » effets de B4-ZnO, phosphore, arséniure de ne sont pas bien décrit à partir de DFT hybride. Du côté des données expérimentales très peu de données de gamme de l'énergie $\epsilon(\omega)$ sur l'alpage, GaN, B3-CdS, et B4-CdSe etc. ne sont que le défaut principal qui a été noté. Dans un processus de photocatalyse la plus exigeante clé primaire quantité de la bande interdite du photocatalyseur peut être estimée à partir de puits hybride

DFT calculs. En outre, valider l'utilité de l'aide de l'outil capacité de DFT pour la rationalisation des propriétés de la photo induite de matériaux.

Chap. 4. Propriétés photocatalytiques de BiVO₄

Bien que les premières enquêtes sur BiVO₄ aient mis l'accent sur sa conductivité ionique [237] et ferroélastique [238, 239, 240] propriétés, il est maintenant considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour les processus SWS opérant dans le domaine de la lumière visible [37, 227, 241]. Essentiellement, trois formes polymorphes sont connues, à savoir la structure de zircon avec symétrie tétragonale (Z_T-BiVO₄) et deux structures de scheelite monoclinique (S_M-BiVO₄) et tétragonale (S_T-BiVO₄) symétries, qui sont ferroélastique et paraelastic phases, respectivement [226]. S_M et S_T-BiVO₄ ont été préparés de manière sélective par de nombreux groupes qui montrent que S_M-BiVO₄ expositions élevées photoélectrochimique (PEC) des propriétés [3], tandis que l'activité de la Z_T-BiVO₄ semble être négligeable [37, 226, 227]. Jusqu'à ce jour, seuls les écarts de bande optiques de ces phases ont été estimés sur la base des spectres de « diffuse-réflexion » sur des échantillons de poudre, qui montre les structures de type scheelite ont presque le même écart optique (2,4 eV pour S_M et 2,35 eV pour S_T), alors que grand gap optique près de 2,9 eV pour la phase Z_T [226]. En revanche, les calculs DFT ont été réussis à mieux comprendre les processus d'absorption d'eau de molécules sur la surface (100) de S_M-BiVO₄ [228, 229] et le rôle de la Bi stéréoactive (*6s*) « lone-pair » orbital sur la structure électronique de la S_M et Z_T-BiVO₄. En particulier, Bi(*6s*)-O(*2p*) et V (*3d*)-O(*2p*)-Bi(*6p*) interactions, sont respectivement chargés d'une dispersion vers le haut de la bande de valence (VB) et un abaissement de la bande de conduction (CB) minimum, en maintenant une largeur de bande interdite directe [45, 230, 231]. Ces calculs expliquent la réduction significative bande interdite entre Z_T- et S_M-BiVO₄ 2,9 à 2,4 eV, respectivement. Cependant, toutes ces propriétés dépendent fortement de la forme cristalline du BiVO₄. En effet, H. Fan *et al.* [233] a récemment étudié la PEC améliorer l'activité de S_M-BiVO₄ par rapport à Z_T-BiVO₄ basée sur la surface photovoltage (SPV) et transitoires photovoltage (TPV) mesures. Spécifiquement, les auteurs font foi que

sous irradiation de lumière visible les directions de transfert des porteurs de charge photo-induite (électrons et trous) sont différentes et opposée à S_M - et Z_T - BiVO_4 . Surtout, une accumulation de trous photoinduites, se trouve à la surface de S_M - BiVO_4 , conduisant à SPV signal positif (dans des longueurs d'onde 300-510 nm) et donc une augmentation des réactions d'oxydation en lumière visible. Pendant ce temps, les mesures similaires pour Z_T - BiVO_4 ont été négatifs et active uniquement en longueur-domaine d'onde 300-410 nm. Enfin, pour une forme cristalline donnée, il apparaît également essentiel de contrôler la structure de surface, comme l'a récemment démontré par G. Xi *et al.* [232]. Ils ont montré que bien définis S_M - BiVO_4 nanoplaques avec {001} facettes exposées, présentent une activité grandement améliorée dans la dégradation de la lumière visible photocatalytique de polluants organiques et l'oxydation photocatalytique de l'eau pour la production d' O_2 . Cependant, aucune enquête sur la dépendance en fréquence de la fonction diélectrique du S_M - et Z_T - BiVO_4 a été signalés jusqu'à présent, à la fois sur les côtés expérimentales et théoriques pour décrire les meilleures réactions PEC par S_M . Il s'agit, en effet, le but principal du présent chapitre, dans lequel nous avons clarifié cette ambiguïté en considérant le champ local, l'anisotropie optique et « excitationics » effet en S_M et Z_T - BiVO_4 , basées sur des mesures EELS, des calculs DFT, y compris « cristal local field effet » (LFE) et corrections des plusieurs-particule en utilisant les résultats de BSE sur les fonctions diélectriques. D'après le tableau 4.1, nous avons vu que ces deux structures ont scheelites constantes de réseaux presque semblables et ont donc même bande interdite optique [226]. Il est intéressant de mentionner que nous avons souligné que les plus thermodynamique stable de type monoclinique scheelite S_M -phase au lieu de l'autre, de type tétragonal S_T -phase, qui est relativement moins stable.

Les paramètres expérimentaux cellulaires unitaires structurels sont présentés dans le tableau 4.1. Le type S_M [235] appartient à la structure cristalline monoclinique ayant le groupe d'espace $I112/b$ ($n^\circ 15$), alors que le type de la S_T et Z_T [236] appartient au système tétragonal

ayant le groupe d'espace I41/a (n° 88) et I41/amd (n° 141), respectivement. Une brève description de la configuration cellule-unité expérimentale de ces phases est présentée sur la Fig. 4.1, montre que le volume cellulaire presque atteint par les phases de scheelite ($\sim 310 \text{ \AA}^3$) et le volume cellulaire comparativement plus élevé pour la phase de zircon ($\sim 351 \text{ \AA}^3$). Dans tous les cas, le nombre d'unités de formule par maille élémentaire est de quatre. Les deux scheelite (S_T et S_M) et de zircon (Z_T) se composent de structures isolées $[\text{VO}_4]^{-3}$ tétraèdre reliés par $[\text{BiO}_8]^{-5}$ « antiprismes » mais différents dans la manière dont ces polyèdres sont connectés. La Fig. 4.2 représente les filiations structurales entre S_T (ou S_M) de phase et Z_T . En effet, à partir de la phase de S_M , trois étapes sont nécessaires pour obtenir la phase Z_T : (1) une rotation des $[\text{VO}_4]^{-3}$ unités tétraédriques; (2) une expansion le long de a et b de l'axe, (3) une compression le long de l'axe-c. Une telle, prédiction est étroitement d'accord avec la synthèse précédente expérimentale de ces échantillons, où les auteurs ont élucidé la formation de la phase de S_M via la transformation de phase Z_T et S_T [226].

Dans le présent travail de thèse, de perte d'énergie d'électrons spectres ont été acquis à l'aide d'un Hitachi HF2000 microscope électronique à transmission (100 kV) équipé d'un canon froid champ d'émission et une modifie Gatan 666 PEELS spectromètre [244]. La résolution en énergie, mesurée comme la largeur à mi-hauteur du « pic de pertes zéro » (ZLP) est 0,8 eV et la dispersion d'énergie est 0,10 eV/pixel. Convergence et angle de collection étaient de 1,4 et 9 *mrاد*, respectivement. Les expériences ont été effectuées à température de l'azote liquide pour minimiser la contamination de carbone et les dommages faisceau d'électrons. L'orientation du cristal sondé a été obtenue par électrons diffraction avant l'enregistrement du spectre. Tous les spectres ont été la prise première et le nombre sombre corrigée puis déconvolution par le ZLP en utilisant le programme PEELS. Ensuite, les spectres de diffusion simple ont été obtenus en suivant la procédure de Stephen [244]. Les paramètres expérimentaux cellulaires unitaires sont utilisés pour tous les calculs sur les deux phases, le

calcul de la perte d'énergie EELS est effectué en utilisant le progiciel VASP, avec une grande énergie « cutoff » 500 eV à prendre en compte les états de « semicore » Bi(5*p*), V(3*s*, 3*p*), et O(2*s*) dans la bande de valence. Les initiales de l'état fondamental calculs sont faits avec PBE-GGA fonctionnelle avec un maximum de plan-ondes 4478 et la matrice diélectrique, $\epsilon(\omega)$ a été obtenu. Ensuite, cette $\epsilon(\omega)$ est inversé à chaque fréquence du réseau en utilisant au maximum 1176 plans-ondes. Un Γ -centrée k-maille (6x6x8) et (8x8x8) ont été utilisés pour l'intégration la zone de Brillouin, ce qui conduit à totalisera 89 et 59 irréductibles k-points dans la zone de symétrie complète pour S_M et la phase Z_T , respectivement. L'énergie cutoff, k-maille, les pseudopotentiels pour chacun des éléments, et locales champ « cutoff » etc. ont été soigneusement vérifiées pour la convergence optimale. L'écart électronique et optique des calculs est en accord et avec la valeur expérimentale bande optique écart. Ainsi, nous avons nous-même contrainte dans ce seul aspect de l'utilisation de calcul de type PBE-GGA que d'aller dans de type hybride. Plus d'explications sont données dans la section suivante. Dans les deux phases, le calcul des données EELS sont fait pour que nul transfert de moment ($q = 0$) et la correction LFE est incluse par approximation de la phase aléatoire (RPA). Alors que nos calculs de type BSE sont fait à partir des PBE-GGA fonctionnelles valeurs propres calculées de plein potentiel paquet DFT, WIEN2k. Ensuite, les interactions à deux particules est comprise dans le $\epsilon(\omega)$ par l'intermédiaire de BSE formalisme.

Analyse de la densité électronique et des spectres EELS

Avant d'aborder les propriétés optiques des BiVO_4 , permet premier jeter un oeil à ses propriétés électroniques connexes état fondamental. Fig. 4.3 (panneau du haut) donne les densités totales des Etats (DOS) de S_M - Z_T - BiVO_4 . Il apparaît clairement que les deux phases ont à peu près la même structure électronique, sauf que la bande interdite est d'environ 2,4 et 2,9 eV dans S_M - et Z_T - BiVO_4 , respectivement. Il est assez intéressant de noter que les calculs

actuels GGA reproduire correctement l'augmentation de la bande interdite du S_M - et Z_T - BiVO_4 . En outre, ces écarts de bande sont en accord vraiment bien avec les valeurs expérimentales. Une telle résultats inattendus semble être la conséquence d'une annulation de deux opposés effets la sous-estimation : Bande interdite en raison de l'utilisation de la fonctionnelle PBE-GGA et la surestimation de bande interdite en raison du traitement incomplet relativiste des atomes de bismuth. En effet, pour $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, il a déjà été montré qu'un traitement scalaire relativiste (états de base seulement sont traités de la manière pleinement relativiste) conduit à une surestimation des 0,3 eV de la valeur de bande interdite [242]. Compte tenu de ce phénomène (par couplage « spin-orbite ») en phase S_M et Z_T y a une incrémenter bande interdite de 0,15 eV et 0,25 respectivement. Pour aller encore plus loin dans l'analyse de la structure électronique des BiVO_4 , on peut aussi regarder les densités partielles des Etats (pDOS), comme indiqué sur la Fig. 4.3 (panneau inférieur). En particulier, la valence et bande de conduction sont essentiellement constituées de $O(2p)$ et $V(3d)$ états, respectivement. Le $V(3d)$ - $O(2p)$ est mise en évidence par l'interaction de la contribution de $V(3d)$ et le joint ($2p$) des caractères dans le joint ($2p$) et $V(3d)$ des bandes, respectivement. Atomes de bismuth contribuent à la DOS à la fois sur le VBT et les côtés du CBB. Plus spécifiquement, $\text{Bi}(6s)$ États participent à la réduction de la bande interdite à la VBT et $\text{Bi}(6p)$ affirme à la CBB.

Fig. 4.4 donne une représentation schématique du principe de la détection d'une EEL (électrons perte d'énergie) spectromètre équipé d'un détecteur CCD. Dans un microscope électronique à transmission (MET), électrons à haute énergie sont transmis à travers un échantillon mince. Dans une telle situation, à la fois la diffusion élastique et inélastique pourrait se produire. Dans le spectromètre EEL, les électrons émis sont séparées par un champ magnétique en fonction de leur énergie cinétique et un spectre de perte d'énergie est détectée sur un dispositif à couplage de charge (CCD), montre l'intensité diffusée en fonction de la

diminution de la cinétique l'énergie des électrons rapides. Le spectre d'excitation de la matière peut être déduit donc un spectre d'EEL. Un spectre typique est montrée dans la Fig. 4.5 où le spectre EEL est divisée en deux régions qui contiennent des informations à propos de l'échantillon: la région à faible perte (de 0 à environ 100 eV) et la région du coeur perte de (100 eV et ci-dessus). Ces deux régions sont effectivement acquises séparément, comme en témoigne la rupture de l'axe de la perte d'énergie, en raison de la grande échelle différence des interactions correspondantes. Dans la région à faible perte est essentiellement caractérisée par « le pic sans perte » (ZLP) contenant aucune information utile analytique en soi. En effet, le ZLP contient tous les électrons primaires qui n'ont pas subi une perte d'énergie notable lors de la transmission à travers l'échantillon. Le spectre de faibles pertes présentant un certain nombre de différentes excitations « plasmons » (tels que l'excitation collective des électrons de valence) transitions inter-bandes (excitations des électrons de valence des états occupés jusqu'à états de bande conduction inoccupés), intra-bande, des transitions, des excitons perte relativiste et basses excitations essentielles de l'État [243, 244]. En tant que par conséquent, cette région du spectre EEL peut être difficile à interpréter et nécessite généralement des matériaux de référence. Cependant, dans de nombreux cas, des documents de référence ne sont pas suffisants ou tout simplement absent pour interpréter correctement le spectre EEL. Dans les dernières années, des améliorations importantes ont été réalisées dans les calculs DFT fournissant des outils efficaces permettant de simuler, et donc d'interpréter spectre EEL. Le spectre EEL peut être décrit d'une formulation diélectrique par l'Eq. 4.1, où on peut réécrire $\text{Im}(1/\epsilon)$ au $\epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ sur et l'énergie plasmon (le maximum de la fonction de perte) est identifiée comme se produisant au point où ϵ_1 passe par zéro avec une pente positive. Fig. 4.6 montre une représentation schématique de la fonction de perte, ϵ_1 et ϵ_2 . Deux pics pourrait être identifiés dans la fonction de perte, le plus bas provient d'une excitation collective « plasmon », correspondant à ϵ_1 croix zéro avec une pente positive. Le pic de plus haute

énergie est relié au pic d'absorption à ε_2 , correspondant à une transition inter-bande. Il convient de noter que la fonction de perte n'est pas proportionnelle à ε_2 mais $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$. En conséquence, une transition inter-bande (crête sur 2) va induire un pic dans la fonction de perte déplacé vers les énergies plus élevées.

Avant d'analyser l'expérimentation faible perte de fonction liée à BiVO_4 , permet premier discuter de l'impact des locaux sur le terrain effets LFE se pose dans inhomogènes cristaux périodiques des champs microscopiques induits par une perturbation électromagnétique. Figs. 4.7 et 4.8 de faire apparaître les fonctions de pertes le long de x, y et z de la phase monoclinique et le long de x (ou y) et z de la phase tétragonale. Avant de comparer nos calculs, y compris LFE, avec nos données mesurées EELS, il faut mentionner que pour $S_M\text{-BiVO}_4$ les fonctions déficitaires sont presque les mêmes dans les trois directions cristallographiques, ne pas pour $Z_T\text{-BiVO}_4$. Une telle observation est importante et nous permet d'envisager une moyenne de perte de fonction pour $S_M\text{-BiVO}_4$, tout ce qui sera l'orientation choisie pendant les expériences. En revanche, la comparaison pour $Z_T\text{-BiVO}_4$ nécessite d'examiner plus attentivement l'impact de l'orientation. Les lignes bleues solides dans la Fig. 4.7 à 4.8 sont nos données calculées sans inclusion de correction LFE et rouges courbes en trait plein sont, une fois cette correction est assurée par les RPA. Une fois après avoir tenu compte de l'importance des corrections LFE, nous avons ramassé seules les données corrigées et tracées LFE avec les données expérimentales sur les figures. 4.9 à 4.10. Tout d'abord, le canal LFE influencent fortement les V- $M_{2,3}$ bords ($3p(V)$ à $3d(V)$ de transition) de $S_M\text{-}$ et $Z_T\text{-BiVO}_4$ dans la gamme 40-50 eV des fonctions diélectriques. Dans toutes les directions, les signaux LFE fortement diminuer l'intensité des bords et de les passer à des énergies plus élevées, ce qui conduit à un meilleur accord avec les expériences. De même, le influence LFE les bords Bi- $O_{4,5}$ ($5d(\text{Bi})$ à $5f(\text{Bi})$ de transition), la réduction de leur largeur et leur passage à des énergies plus élevées. En revanche, sur la plage de basse énergie

du spectre, les signaux LFE peu d'impact sur la structure de S_M - et Z_T - BiVO_4 à deux A et B à la fois. Les mesures expérimentales ont été réalisées de manière à avoir un angle de collecte proche de zéro, ce qui permet une comparaison directe entre la perte enregistrée et calculée-fonctions. Plus précisément, la fonction de perte de la S_M - BiVO_4 ont été enregistrées le long de la $[9\ 11\ 4]$ axe de zone en vue de comparer avec les données calculées pour le zéro transfert de moment ($q = 0$). En raison du caractère quasi isotrope de la fonction de perte de S_M - BiVO_4 (partie supérieure de la Fig. 4.9) de la courbe expérimentale est comparée à la moyenne calculée corrigée LFE fonction de perte. Dans cette figure, le réel associé (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) parties de la fonction diélectrique du S_M - BiVO_4 sont également affichés sur les deux panneaux inférieurs. Sur le panneau du milieu, les données de ϵ_1 et ϵ_2 sont cinq fois agrandies que le panneau inférieur. Dans une stratégie similaire, la fonction de perte de la Z_T - BiVO_4 , a été enregistrée le long de la $[1\ 1\ 0]$ axe de zone (voir panneau supérieur de la Fig. 4.10). L'anisotropie de la fonction de perte de cette phase n'est pas négligeable. A titre de comparaison avec des expériences, nous avons utilisé les spectres EEL long de l'axe Z, $\text{Im}(-1/\epsilon_{zz})$ des données théoriques. Permet maintenant expliquer l'origine de la différents caractéristiques de la fonction de perte de la S_M - BiVO_4 . À environ 11 eV, la structure de A correspond à un zéro de ϵ_1 (avec une pente positive) et à aucune fonctionnalité particulière en ϵ_2 . Ceci est caractéristique d'un « plasmon » (mode collectif). D'autre part, à environ 20 eV, la structure B est due à un pic d'absorption à ϵ_2 associée à une oscillation de ϵ_1 . Ceci est caractéristique d'une transition inter-bande. Comme déjà mentionné, la fonction de perte n'est pas proportionnelle à ϵ_2 , mais à $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$. Ainsi, les transitions inter-bandes dans ϵ_2 induit un pic dans la fonction de perte décalé vers les énergies plus élevées. Enfin, principalement deux structures sont observées et les autres sont dues à des transitions inter-bandes dans ϵ_2 et sont associés à $\text{Bi-O}_{4,5}$ et $\text{V-M}_{2,3}$ bords, respectivement, à environ 30 et 50 eV. Ces caractéristiques sont associées à la description correcte de transition « semicore » de Bi et V

atome ne pas de phénomène de perte d'énergie. Une analyse similaire peut être fait pour la fonction de perte de la Z_T - BiVO_4 . Dans les deux cas, l'accord entre nos mesures et calculs est très bon. Il justifie l'utilisation de la correction LFE par PBE-GGA fonctionnels fonctionnels propres calculées pour décrire les propriétés diélectriques de BiVO_4 . Ici, nous prouve que non seulement la bande interdite, mais aussi les propriétés optiques sont correctement décrire en utilisant la fonctionnelle PBE-GGA. La principale différence entre les deux échantillons est sur les intensités relatives des structures A et B. En effet, l'intensité de la structure A est significativement réduite de Z_T à S_M - BiVO_4 , peut être expliquée sur la base du type de différents localisation des excitons en deux phases, sera donnée dans la section suivante.

Anisotropie et effets « excitoniques » dans BiVO_4

Maintenant que nous avons clairement démontré que la perte de fonction, puis la fonction diélectrique, de BiVO_4 est décrite avec précision en utilisant GGA-PBE au sein de DFT, nous pourrions examiner plus en détail ces quantités de mieux comprendre les différences entre Z_T à S_M - BiVO_4 . En particulier, seul S_M - BiVO_4 a été signalé comme étant photocatalytique sous excitation lumineuse visible. En effet au cours du processus photocatalytique, trois étapes principales peuvent être de nie ce qui pourrait limiter l'efficacité de la réaction:

- Au cours de l'absorption d'un photon, ce qui est une propriété bulk et conduit à la photogénération de paires « électron-trou ». En fonction de la valeur de bande interdite, le composé sera plus ou moins actif dans le domaine visible.
- Lors du transfert des porteurs de charge vers la surface du matériau. En fonction de la durée de vie des excitons et la présence ou l'absence de centres de recombinaison, les « photo-électrons » et « photo-trous » se recombinent et ne participera pas à des réactions d'oxydoréduction qui ont lieu à la surface.

- Pendant les réactions d'oxydo-réduction. Si la position de la VBT et CBB n'est pas suffisante les réactions seront moins efficaces.

Ici, nous avons étudié les deux possibilités. En d'autres termes, nous avons examiné les questions suivantes: (i) Quelle est la différence entre Z_T - et S_M - BiVO_4 en termes de propriétés optiques ? (ii) Quelle est la différence entre Z_T - à S_M - BiVO_4 en termes de durée de vie des excitons ?

Dans les deux cas, nous avons examiné ces questions de manière à estimer l'impact possible sur les propriétés photocatalytiques connexes. Pour discuter de ces deux aspects, nous avons tracé ϵ_2 déduite de PBE-GGA et calculs de BSE. Dans les deux cas, « en-plan » (suivant x et y) et « sur le plan » (selon z) de contribution ont été représentés. Pour S_M - BiVO_4 , l'anisotropie optique dans cette gamme de faible consommation d'énergie est très forte (Fig. 4.11). En effet, la contribution « in-plane » conduit à une largeur de bande interdite d'environ 2,2 eV, mais 2,7 eV à la place de la contribution de « out-of-plan ». De même, une forte anisotropie en ϵ_2 est trouvée pour Z_T - BiVO_4 (Fig. 4.12). Cependant, le plus petit gap optique est observée pour la contribution « out-of-plan » (2,5 eV), tandis que l'écart « in-plane » optique est d'environ 2,9 eV. Une telle différence entre S_M et Z_T - BiVO_4 est une conséquence directe de l'évolution structurelle de ces deux phases, à savoir une expansion le long de a et b-axe et une compression le long de l'axe c, lors du passage de S_M - à Z_T - BiVO_4 . Par ailleurs, une rotation de $[\text{VO}_4]^{-3}$ se produit. Toutes ces modifications fortement influencer la V-O et Bi-O interactions de ces deux phases, ce qui pourrait être facilement capturé par les distances Bi-V (TABLEAU 4.2). Comme mentionné précédemment, la largeur de bande est plus faible pour S_M - BiVO_4 (2,4 eV), ce qui conduit à la génération de plus de paires « électron-trou » sous irradiation de lumière visible. Toutefois, la largeur de bande du Z_T - BiVO_4 , bien plus grande (2,9 eV), permet la création paire « électron-trou » sous éclairage en lumière visible. Une

autre explication est alors demandée de justifier l'activité photocatalytique de près de zéro Z_T - BiVO_4 sous excitation lumineuse visible.

La raison principale pour laquelle le Z_T - BiVO_4 est moins actif que S_M - BiVO_4 est liée aux propriétés des excitations dans le domaine visible du spectre. Le tableau 4.3 énumère les plus bas des 30 premiers excitons qui couvrent excitations jusqu'à 3,0 eV, qui ont été calculées à l'intérieur de la BSE pour Z_T - BiVO_4 . Premièrement, seuls quelques-uns d'entre eux ont une force d'oscillateur non nulle. Deuxièmement, l'activité photocatalytique peut être diminuée par une forte probabilité de recombinaison immédiate des paires « électron-trou ». Cette probabilité peut être estimée à partir de la fonction enveloppe excitonique. Par exemple, TABLEAU 4.4 montre la probabilité de trouver électrons et des trous sur le même site atomique. Des données similaires sont présentées dans le tableau 4.5 et 4.6, pour S_M - BiVO_4 . Il apparaît clairement que la phase monoclinique présente excitons avec beaucoup plus de force d'oscillateur non nulle dans la gamme d'énergie allant jusqu'à 3,0 eV (environ 3 fois plus). En outre, la probabilité de trouver électrons et des trous sur le même atome est beaucoup plus faible que pour les S_M - que Z_T - BiVO_4 . En résumé, plus de paires « électron-trou » sont formés dans S_M - que dans Z_T - BiVO_4 sous lumière visible d'excitation, et ces excitons se recombinent plus fréquemment chez Z_T - que S_M - BiVO_4 . Une autre façon d'analyser le comportement excitonique est d'estimer la probabilité de trouver un électron à l'intérieur de la cellule primitive, si un trou est situé sur un site donné. Plus précisément, dans les différents panneaux de la Fig. 4.14 et 4.15 sont indiquées pour Z_T - BiVO_4 , ces probabilités lorsque le trou dans le Bi1, V3 et O5 sites, respectivement. Pour plus de clarté, les atomes contenus dans la maille élémentaire de Z_T - BiVO_4 sont présentés dans le panneau supérieur de la Fig. 4.14. À partir de ces figures (Fig. 4.14 à 4.15), l'interprétation suivante peut être donnée pour la phase tétragonale:

- Dans le domaine visible, trois excitons sont actifs dans la phase tétragonale, à savoir une à une énergie d'excitation d'environ 2,48 eV et deux (équivalents par symétrie) à environ 2,52 eV;
- Si le trou est photo-crées sur le site Bi1, l'électron sera liée principalement sur les sites Bi1 et V3;
- Si le trou est photo-crées sur le site V3, l'électron lié sera principalement mis sur le même site. Cela signifie que la séparation « électron-trou » spatial est égale à zéro et la probabilité de recombinaison directe est élevée;
- Si le trou est photo-crées sur le site O5, l'électron lié portera principalement sur V3 et Bi1 sites;
- la plus grande preuve probabilités que les excitons lumineux à-Z_T-BiVO₄ sera principalement basée sur un trou créé sur un site de l'oxygène et un électron créé sur un site de vanadium et le bismuth.

Une analyse similaire est proposée pour S_M-BiVO₄ dans les différents panneaux de Fig. 4.16 et 4.17. Dans la phase monoclinique:

- Dans le domaine visible, cinq excitons sont actifs, au moins, c'est à dire avec des énergies d'excitation de l'ordre de 2,09, 2,21, 2,28 eV, 2,29 et 2,35;
- Si le trou est photo-crées sur le site Bi1, l'électron sera liée principalement sur les sites Bi1 et V4;
- Si le trou est photo-crées sur le site V3, l'électron lié sera principalement mis sur le même site. Quant à la phase tétragonale, cela signifie que la séparation « électron-trou » spatial est égale à zéro et la probabilité de recombinaison directe est élevée;
- Si le trou est photo-crées sur le site O5, l'électron lié portera principalement sur le site V3, avec une probabilité d'environ 86%;

- la plus grande preuve probabilités que les excitons lumineux en S_M - BiVO_4 sera principalement basé sur un trou créé sur un site d'oxygène et d'un électron créé sur un site de vanadium. Ce dernier résultat diffère de ce que nous observons dans la Z_T -phase. En effet, dans la phase S_M l'électron est essentiellement liée sur le site V3, alors qu'il a été réparti entre Bi1 et V3 sites Z_T -phase.

En conclusion, nous avons montré que les données EELS du S_M et Z_T - BiVO_4 sont correctement décrits en utilisant la fonctionnelle GGA et notamment à effet de champ local. Cette bonne concordance entre la largeur de bande théorique et expérimentale, sans utiliser l'hybride fonctionnel, est due à un effet d'annulation lié au traitement incomplet de la nature relativiste des $5p$ -(Bi) états. Une forte anisotropie dans la réponse optique de S_M - et Z_T - BiVO_4 a été mis en évidence, montre que les procédés d'absorption de la lumière visible sous excitation venant de la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe c de la phase monoclinique alors qu'il correspond à la lumière parallèle à l'axe c de la phase tétragonale. Enfin, sur la base des structures électroniques ainsi obtenus, l'équation de Bethe-Salpeter a été résolu permettant d'estimer l'énergie et de la distribution spatiale des excitons dans ces deux phases. S_M - BiVO_4 semble avoir un nombre plus important d'excitons créés dans le cadre lumineux de la lumière visible, et la probabilité de recombinaison « lectron-trou » est plus petit que dans Z_T - BiVO_4 . Par conséquent, la phase monoclinique est censé être plus photocatalytique de la phase tétragonale à la lumière visible.

Chap. 5. L'alignement des bandes

Une fois après avoir décrit le rôle de l'absorption, l'anisotropie de photons et la durée de vie des électrons et des trous induits photo, un autre point important doit décrit. Il est nécessaire de bien comparer différent niveau composé photocatalytique de l'énergie redox dans une même échelle. Une fois que les photons ont été absorbés et les porteurs de charge

photoinduite ont migré vers la surface du composé, les réactions d'oxydo-réduction aura lieu si l'alignement entre les bords de la bande de semi-conducteurs et des niveaux redox des espèces ciblées organiques est favorable. Le but de la présente section est de proposer une approche théorique permettant de comparer les différents matériaux semi-conducteurs en fonction de leur réactivité redox. Du côté théorique, il existe des modèles déjà différents en utilisant une slab-vide des semi-conducteurs [252, 253], par la jonction de formation [49], ou encore récemment l'utilisation de l'interface « solide-liquide » [251] en utilisant le formalisme DFT état fondamental, principalement. Une telle approche ab-initio nécessite d'être en mesure d'extraire de nos calculs DFT une énergie de référence absolu à s'aligner sur les positions des deux bords de la bande de semi-conducteurs et des niveaux d'eau redox. Cependant, pour un système tri-dimensionnel périodique, il n'y a pas de référence absolue d'énergie. En conséquence, les valeurs propres de Kohn-Sham sont déterminées à une constante, qui diffère pour chaque composé, et est habituellement de nie comme la valeur la plus faible du potentiel électrostatique dans la maille de calcul. Par exemple, dans le code WIEN2k, le potentiel moyen dans la région interstitielle est choisi comme référence. En revanche, un bien de ni l'énergie de référence existe pour systèmes bi-dimensionnels étendus, soit le niveau d'énergie du vide.

Le VBT et CBB sont tirées des expérimentales disponibles plat en bande mesures. De telles mesures sont consacrées à l'étude des semi-conducteurs électrolytiques systèmes. Fig. 5,3 montre un diagramme des niveaux d'énergie à la fois pour un semi-conducteur de type n et un couple redox dans une solution d'électrolyte. Plus spécifiquement, Fig. 5.3A correspond à la situation où le semi-conducteur et l'électrolyte sont séparés. Du côté de l'électrolyte, les énergies des états solution sont représentés en utilisant des niveaux d'énergie non, mais une répartition de ces niveaux d'énergie basée sur des fonctions gaussiennes [254]. En effet, dans la solution de l'énergie occupée (Red) et inoccupés (Ox) États sont distribués en raison de

l'effet des molécules environnantes solvant (solvant-gaine effet). Le présent effet peut être exprimée en utilisant l'énergie de solvant gaine, contremarches, qui correspond à l'énergie différence entre l'énergie de Fermi de l'espèce à activité redox, et le maximum de la densité d'énergie des états redox. Fig. 5.3B montre comment le système réagit lorsque le semi-conducteur de type-n et de l'électrolyte contenant le couple redox, entre en contact. Ici $E_F(\text{SC}) > E_F(\text{redox})$, l'équilibre, c'est $E_F(\text{SC}) = E_F(\text{redox})$, est ainsi obtenue par le transfert d'électrons du semi-conducteur à des molécules redox situés à l'interface. En conséquence, à l'interface utilisateur, le semi-conducteur et l'électrolyte sont respectivement chargés positivement et négativement. Il convient de noter que les densités de porteurs de semi-conducteurs sont beaucoup plus faibles que celles en solution. Il explique pourquoi une zone de charge d'espace est formée du côté de l'interface semi-conducteurs, tandis qu'une feuille de charge apparaît sur le côté électrolyte. La zone de charge d'espace induit une bande de flexion dans le semi-conducteur, qui peut être réduit en appliquant une tension externe au semi-conducteur, grâce à un potentiostat. Le potentiel de bande à, V_{fb} , du semi-conducteur est alors obtenue, lorsque la tension appliquée compense exactement l'effet de l'interface semiconducteur-électrolyte, menant à aucune bande de flexion, c'est à dire pas d'appauvrissement de charge (Fig. 5.3C).

Dans le chapitre suivant, nous envisageons une série de composés binaires, à savoir TiO_2 (rutile et anatase phases), SnO_2 (rutile), ZnO , CdS , CdSe , GaP , GaAs , InP , ZnTe et SiC , ceux-ci sont connus pour leurs applications fiables pour des photons en énergie chimique et électrique, les processus de transformation et la VBT expérimentale et positions du CBB sont signalés pour neuf d'entre eux, en fonction de leur disponibilité. Du point de vue du calcul, nous avons utilisé le code VASP [67], dans le même esprit que dans les chapitres précédents. Cependant, le HSE fonctionnelle hybride a été utilisé pour un large éventail des valeurs (Eq. 2.18), pour une meilleure est entre les extrémités de la bande prédites et expérimentales. Deux stratégies ont été développées au cours de cette thèse, ce qui permet d'accéder à la VBT

absolue et des positions CBB de semi-conducteurs, à savoir « l'approche modifiée-vide » et « L'approche d'Hélium-Slab ». Ces deux approches sont expliquées pas à pas. Avant de passer aux résultats de la section du test de convergence de la longueur à vide, atomique choix des couches et l'influence de HF α à discuter. La génération de modèles de est une caractéristique commune de ces deux méthodes. Pour chacun des composés, des modèles de slab ont été créés de manière à assurer la convergence de l'énergie du vide, ce qui implique de bien maîtriser les épaisseurs des couches atomiques et vide. Nos essais conduisent à définir couches d'épaisseurs et de vide d'environ 10Å et 20Å, respectivement. Par exemple, considérons un modèle constitué par un atome d'hélium isolé à l'intérieur d'une couche de vide, lesquelles couches atomiques séparées GaP. La façon dont l'énergie du vide est calculée et sa convergence est illustrée dans la Fig. 5.5. Pour avoir une convergence des $1s$ (He) orbitale, une épaisseur de vide de 40Å est nécessaire, au moins. Toutefois, dans les approches ondes planes, comme dans le code VASP, la région vide est remplie par des ondes planes. Pour une telle région grand vide le prix à payer est significative dans la norme DFT (LDA ou GGA) et devient une sérieuse limitation fonctionnelles hybrides (HSE). Nous avons donc choisi d'utiliser une épaisseur de seulement 20Å vide, ce qui conduit à une erreur d'environ 0.1eV dans (voir Fig. 5.5) l'estimation de la $1s$ (He) l'énergie orbitale. De même, la convergence de l'épaisseur de couche est illustrée à la R-TiO₂ (rutile) en Fig. 5.6.

Comme on le verra ci-dessous, il est apparu nécessaire d'estimer l'influence de α (HSE) sur la VBT, He($1s$) et les énergies de vide. Remplacement d'une partie de l'échange DFT par une partie de Hartree-Fock échange conduit à une évolution linéaire de ces quantités. En conséquence, nous avons estimé les quantités en utilisant deux valeurs (0 et 0,25), ce qui permet d'extraire une expression linéaire et ensuite prédire la valeur de la quantité donnée pour chaque valeur de 0 à 1 (Fig. 5.7). Il convient de noter que, contrairement à d'autres

grandeurs, l'énergie du vide est presque constante en fonction de valeur, comme en témoigne la Fig. 5.4.

Notre objectif ultime est de définir une référence commune de l'énergie pour un composé à l'état solide. À cette fin, « l'approche vide » a été utilisé dans le passé permettant d'estimer la position de l'énergie de la VBT et CBB d'un composé donné par rapport à l'énergie du vide. Cependant, il y a certains inconvénients liés à cette méthode qui sont liés à la manière, le vide est incorporé. En effet, dans le cas de programmes fondés sur les conditions aux limites périodiques en 3D, comme WIEN2k et VASP, une troncature de la structure en bulk le long d'une direction spécifique est nécessaire. Ici, nous allons utiliser la 3D symétrique slab constituées de quelques couches atomiques séparés par des espaces de vide, comme illustré sur la Fig. 5.8 pour R-TiO₂. Cette troncature conduit à la création de liaisons pendantes, ce qui ajoute des états de surfaces niveaux à l'intérieur de la bande interdite, à proximité de la VBT et CBB. En conséquence, bien que l'énergie du vide pourrait être définier dans une telle slab supercellule, la position de l'énergie de la VBT et CBB ne sont pas faciles à extraire, en raison de la présence d'états de surface supplémentaires. Dans le cas présent, nous sommes intéressés par les positions de l'énergie VBT et CBB de phases en bulk. Il faut donc employer une méthode qui sera indépendant de l'orientation de la surface et les états de surface. Pour atteindre cette exigence, nous avons développé un 3-étapes modifie version de l'«approche à vide », consistant (Fig. 5.9):

- Pour aligner les densités d'états des calculs en bulk et de la slab.
- Pour signaler l'énergie du vide, déduit du calcul de la slab, sur la majeure partie DOS.
- Pour définir l'VBT et positions de l'énergie dans le système de CBB bulk par rapport à la position à vide, déduit du calcul de la slab.

L'originalité de cette approche « modifie-vide » est lié à la présence d'une étape supplémentaire alignement des DOS en bulk et de la slab. En effet, dans une approche « vide-

standard », seul le calcul slab est nécessaire, puis une estimation de la fonction de travail permet de définir le VBT de la surface par rapport à la référence de l'énergie du vide ($E_{\text{vacuum(absolute)}} = 0 \text{ eV}$). Cependant, il se pose le problème de la description correcte des états de surface et impliquent une bonne connaissance des propriétés de surface connexes. Par ailleurs, notre intérêt est de définir les positions des bandes en bulk, qui doit être indépendante de la surface choisie pour tronquer le composé. Ainsi, un calcul est nécessaire en bulk et de manière à aligner les DOS de slab et en bulk doit être définie. Pour illustrer notre propos, considérons le cas de R-TiO₂. Deux calculs ont été réalisés, permettant d'extraire les énergies VBT des modèles en bulk et de la slab, $\text{VBT(a)} = E_{\text{F}}(\text{bulk})$ et $\text{VBT(b)} = E_{\text{F}}(\text{slab})$, dans leurs balances énergétiques respectives, $E_{\text{Ref}}(\text{bulk})$ et $E_{\text{Ref}}(\text{slab})$. Pour aligner ces deux DOSs nous devons considérer une quantité qui devrait être exactement les mêmes dans les géométries en bulk et de la slab. Les énergies de Fermi ne sont pas des valeurs correctes pour définir le changement, parce que l'énergie de Fermi de la slab de calcul est très sensible aux états de surface. En revanche, si l'épaisseur de la slab est suffisante, cela signifie que les atomes semblables à celles en bulk sont présents dans le calcul slab, et pourrait être utilisé comme référence des deux échelles d'énergie. Ici, nous utilisons les potentiels de base moyenne des éléments qui se trouvent au milieu de la slab. L'épaisseur de la slab a été choisi avec soin, ce qui nous permet de déterminer le décalage en énergie entre les échelles d'énergie des calculs en bulk et de la slab, nommé $\Delta E_{\text{core}} = E_{\text{core}}(\text{slab}) - E_{\text{core}}(\text{bulk})$. Ainsi, la VBT exprimé dans l'échelle d'énergie de la plaque modèle est donné par $\text{VBT(c)} = \text{VBT(a)} + \Delta E_{\text{core}}$. Dans la Fig. 5.9c, une superposition des DOSs slab et en bulk sont donnés, en fonction de l'échelle d'énergie même, c'est à dire $E_{\text{Ref}}(\text{slab})$. Elle montre clairement qu'il effet des états de surface sur les positions VBT et CBB. En outre, un décalage de 0,24 eV est observée entre les énergies de Fermi deux, ce qui pourrait être une source importante d'erreurs dans la détermination de la position VBT, l'aide de la slab au lieu de celui en bulk. Enfin, après avoir estimé l'énergie du

vide du modèle de slab, nous pourrions rapporter cette valeur sur le gros DOS, comme définie sur l'échelle d'énergie de la slab. Dans le cas présent $E_{\text{vacuum}} = 3,05$ eV. Ainsi, nous pourrions définir un changement d'énergie de manière à aligner les DOS en bulk à l'égard de l'énergie du vide, c'est à dire $\Delta E_{\text{vacuum}} = E_{\text{vacuum}}(\text{absolue}) - E_{\text{vacuum}}(\text{slab}) = -E_{\text{vacuum}}(\text{slab})$. Il convient de noter que, dans la présente approche, une description correcte de la surface (réelle) n'est pas demandée. En conséquence, une troncature brute est suffisante dans n'importe quelle direction, mais pas énergétiquement favorable, et e la reconstruction de surface effets n'ont pas besoin d'être pris en compte. Toutefois, par souci de simplicité, la présente enquête a été axée sur des surfaces non polaires et stoechiométrique, comme illustré sur la Fig. 5.10 pour TiO_2 (rutile), GaP, ZnO et SiC. Pour résumer, «approche modifie-vide » permet d'éviter les "états de surface divergences" lors de la détermination de la position de l'énergie VBT, en utilisant le VBT bulk, telle qu'elle est exprimée dans l'échelle d'énergie du modèle slab, permettant ainsi d'accéder à la dépression échelle d'énergie (sans payer le prix de la troncature en bulk qui crée des états de surface).

La présente stratégie a été utilisée pour les 11 composés parmi lesquels 9 ont des valeurs correspondantes VBT expérimentales. Nos résultats sont résumés dans le tableau 5.1. En outre, Fig. 5.11, 5.12 et 5.13 fournissent des comparaisons graphiques entre les positions théoriques et expérimentales de l'énergie VBT, respectivement les valeurs de 0, 0,25 et 0,635. Dans un tel figure, un excellent accord entre les données expérimentales et calculées seront visualisés par les points situés le long de la diagonale E_{VBT} , c'est à dire $(\text{exp}) = E_{\text{VBT}}(\text{theo})$. De l'analyse de ces données, il apparaît clairement que les GGA ($\alpha = 0$) VBT positions sont loin d'être les valeurs expérimentales. Plus spécifiquement, l'alignement des positions GGA les énergies VBT, en ce qui concerne le niveau de vide, conduit à une sous-estimation systématique. Les erreurs sont petites et plus fortes à propos de -0,4 et -2,9 eV eV, respectivement pour SiC et SnO_2 . Les HSE06 résultats ($\alpha = 0,25$) sont légèrement meilleurs

que ceux GGA, mais toujours loin de l'expérimental rapporté des valeurs. En particulier, à l'exception de SiC, tous les postes sont sous-estimés VBT. Les erreurs petites et plus fortes sont environ +0,2 et -1,9 eV eV, respectivement pour SiC et SnO₂. Enfin, tel que mentionné précédemment, les énergies et les potentialités de la bande de base en moyenne changer linéairement avec α . Ainsi, sur la base de notre GGA et HSE06 calculs que nous avons déduit toutes les variations linéaires des quantités nécessaires pour estimer la VBT théorique. A partir de ces paramètres DFT nous avons exprimé les positions VBT des neuf composés. En utilisant une procédure des moindres carrés, neuf équations (pour les neuf composés) et un degré de liberté (la valeur α), Nous avons obtenu le meilleur accord, en utilisant « l'approche modifie-vide », avec $\alpha = 0,635$. À partir de GGA à HSE06, tous les points se déplacent vers le bas, ce qui signifie que la sous-estimation de la position VBT est réduit. Cependant, tandis que le VBT de SiC a été légèrement surestimée (+0,2 eV) avec $\alpha = 0,25$, il est maintenant plus prononcée (+1,6 eV). En outre, la position VBT est maintenant surévalué pendant quatre composés (GaP, CdSe, SiC, et ZnO). Cependant, la tendance générale est significativement mieux, avec des points plus proches de la diagonale. Pour mesurer la qualité de ces ts les trois, nous avons estimé l'erreur absolue moyenne (MAE) valeur, soit la valeur moyenne de $|E_{\text{VBT}}(\text{expt.}) - E_{\text{VBT}}(\text{theo})|$ et l'écart lié standard (SD) (tableau 5.1). Pour les valeurs de 0, 0,25 et 0,635, les valeurs MAE sont respectivement 1,5, 0,9 et 0,3 eV, avec des valeurs de SD 0,94, 0,6 et 0,3 eV. L'amélioration de la utiliser $\alpha = 0,635$ est donc important, même si la dispersion des valeurs reste significative. En outre, une telle stratégie génère une série de questions, telles que:

- L'utilisation d'une valeur de 0,635 dans un blindé HSE fonctionnelle hybride raisonnable et nécessaire pour décrire correctement les positions VBT de semi-conducteurs à l'égard du niveau d'énergie du vide?

- Ici nous aligner tous VBT théorique, basée sur l'hypothèse que les niveaux d'énergie à vide sont identiques dans tous nos modèles de slab. Toutefois, il n'est pas, à proprement parler, le cas. Le vide n'est pas pur dans nos modèles de slab et différer de l'un à l'autre. Dans tous les cas, nous estimons le théorique VBT par rapport à une « pseudo-vide » qui dépend du système (la géométrie de la cellule, des interactions électrostatiques). La source des erreurs liées à une telle approximation n'est pas facile à estimer et pourrait avoir un impact sur nos données calculées. Peut-on estimer cette erreur liée à la géométrie du calcul et de la nature des interactions électrostatiques dans la supercellule ?

Approche « Hélium »

L'idée de départ, ce qui conduit à l'élaboration de la "Slab-Helium" a été liée à l'intérêt d'avoir une sonde externe capable de mesurer la qualité de la « pseudo-vide », puis extraire les erreurs liées à la géométrie du calcul (calcul slab avec une épaisseur de couche limitée à vide).

L'atome sondes doivent respecter les spécifications suivantes:

- Il doit être chimiquement inerte, c'est à dire avec ses niveaux d'énergie active loin de l'énergie de Fermi des semi-conducteurs connus et le niveau redox des espèces moléculaires.
- Il ne devrait pas interagir fortement avec les atomes voisins (elle-même ou atomes à l'intérieur de la supercellule).
- Il devrait y avoir un petit rayon atomique pour éviter l'utilisation de supercellules grandes selon les directions perpendiculaires à la direction de vide.

Le meilleur candidat semble être l'atome d'hélium, qui est le plus petit élément de gaz noble et couvre les trois spécifications. Expérimentalement, le potentiel d'ionisation de l'hélium est 24,59 eV. En d'autres termes, l'orbitale $1s$ de l'hélium est situé à -24,59 eV à l'échelle de

l'énergie du vide. Les électrons actifs de l'hélium sont alors loin de toutes les énergies de Fermi semi-conducteurs moléculaires et les niveaux d'oxydo-réduction.

Du point de vue expérimental et compte tenu de la Koopmans théorème de l'énergie électronique du 1s orbitale d'un hélium isolé, occupé par deux électrons, est à l'opposé du potentiel d'ionisation, soit -24,59 eV. Dans le même esprit que l'approche sous vide on peut considérer que cette énergie est notre niveau de référence pour les calculs He-Slab. Toutefois, le niveau d'énergie actuelle correspond aux états occupés et sont définis par une fonction d'onde, ce qui signifie que cela dépend de la fonctionnelle, c'est à dire la valeur de notre HSE fonctionnelle dans la présente enquête. Ainsi, l'analogie avec l'énergie du vide de référence s'arrête ici, dont la valeur énergétique est toujours zéro quel que soit le fonctionnel. Dans le cas présent, nous avons estimé le I_s (He) de l'énergie dans les onze composés, basée sur nos modèles de He-Slab, pour $\alpha = 0$ et 0,25, puis déduit de la corrélation linéaire entre cette énergie et α . La Fig. 5.14 montre son évolution. En GGA ($\alpha = 0$), la valeur moyenne est de -15,64 eV, soit une sous-estimation de 36% de la valeur expérimentale. Cependant, l'augmentation conduit à un meilleur accord avec la valeur expérimentale (ligne pointillée). Pour $\alpha = 1$, c'est à dire lorsque 100% de l'échange GGA est remplacé par échange HF-exacte, les valeurs théoriques sont compris -23,22 à -24,40 eV, avec une valeur moyenne de -23,86 eV. La preuve présente des calculs sur l'importance d'inclure une quantité significative de HF-échange dans le HSE crible fonctionnel pour avoir une meilleure description de la I_s (He) position de l'énergie. Cependant, notre but n'est pas d'avoir une description exacte de I_s (He) niveau d'énergie. Ce niveau d'énergie ne joue que le rôle d'une sonde de la structure électronique semi-conducteur par l'intermédiaire de mise à l'échelle de l'énergie. Ainsi, la description précise d'un atome d'hélium fictif, précis dans la limite DFT, est suffisante, dès que nous avons une manière de connaître la valeur exacte de ce DFT I_s (II) l'énergie pour une donnée valeur. Une telle estimation est possible en considérant une cellule primitive cubique

contenant un atome d'hélium. La Fig. 5.15 montre l'évolution de I_s (He) l'énergie, pour $\alpha = 0$, avec la taille de la maille, c'est à dire la distance He-He. La convergence est atteinte environ pour une distance de He-He 30\AA , avec une valeur de $-15,71$ eV. Ainsi, sur la base de ces modèles de type boîte-He, nous pourrions définir avec précision le I_s idéal He l'énergie dans la limite de la fonctionnelle, nous allons utiliser. Plus précisément, dans GGA, le I_s (He) l'énergie dans GaP He-Slab modèle est $-15,60$ eV. Cela signifie qu'un changement de $-0,11$ eV est nécessaire pour aligner He GaP-Slab avec He-box systèmes. Toutefois, l'évolution actuelle est basée sur l'hypothèse que dans tous les modèles, la modèle He-slab du atome d'hélium a exactement le même environnement. Toutefois, pour des raisons pratiques, ce n'est pas le cas. La plus courte distance de He-He est indiqué pour chaque composé dans le tableau 5.2. D'après la Fig. 5.15 Nous avons vu que pour les petites He-He éloigner le I_s (He) l'énergie ne soit pas convergé. Cependant, basé sur un Lorentz on peut facilement extraire un facteur de correction en fonction de d , la distance He-He dans l'échantillon. La correction résultant de facteurs $\alpha = 0$ sont présentés dans le Tableau 5.2. Il convient de noter que l'évolution de la I_s (II) avec d , pour différentes les valeurs sont les mêmes, à l'exception d'un passage à des énergies plus basses, comme illustré dans l'apparition de la Fig. 5,15. Ainsi, le facteur de correction peut être estimé à base uniquement sur les résultats GGA.

Quant à l'approche « modifie-vide », les 11 composés ont été considérés. Nos résultats sont résumés dans le tableau 5.2 et la meilleure sur la Fig. 5.16, correspondant à une valeur de $0,732$. Comme précédemment, à la fois fonctionnelles GGA et HSE06 conduire à mauvais accord avec les positions signalées VBT expérimentales. En revanche, l'estimation à l'aide $\alpha = 0,732$ conduit à un très bon accord avec une erreur absolue moyenne (MAE) de seulement $0,14$ eV, avec un écart type de $0,17$ eV. Il est à noter que la résolution expérimentale est de l'ordre de $0,1$ eV, au moins, en raison des facteurs extrinsèques qui contribuent lors de la mesure « Flat-bande » (problèmes d'interface, le nombre de porteurs de charge, etc.

Maintenant que nous avons une approche permettant de prédire la position de l'énergie VBT dans une échelle absolue d'énergie, nous pouvons ajouter à cette valeur de la bande interdite pour estimer la position de l'énergie correspondant CBB. Dans ce but, nous pouvons utiliser les bandes interdites estimées à partir de la théorie ou des expériences. Dans les Fig. 5,17 et 5,18 à une comparaison de la VBT expérimentale et théorique et CBB pour les onze composés est proposée. Dans les deux cas, la position VBT a été obtenue en utilisant l'approche He-slab avec une valeur de 0,73. Dans le premier cas, le CBB a été obtenue en utilisant la stratégie habituelle rapportée dans la littérature en ajoutant la largeur de bande expérimentale de la position de l'énergie VBT. Dans le second cas, le CBB a été obtenue en additionnant le HSE06 ($\alpha = 0,25$) largeur de bande, qui est connu pour donner des prédictions correctes pour une large gamme de composés.

Conclusion

En conclusion, la présente thèse a été consacrée à l'étude théorique des propriétés électroniques et optiques de matériaux photocatalytiques. Nos investigations ont été dédiées à une meilleure compréhension des processus optiques (absorption, temps de vie de l'exciton) et au positionnement des bandes de ces matériaux. Plus précisément, nos modélisations permettent une description fidèle des spectres EELS de $S_M\text{-BiVO}_4$ et $Z_T\text{-BiVO}_4$. De ce fait, nous avons pu comparer ces deux composés au niveau de leurs propriétés optiques. Il en ressort que les meilleures propriétés photocatalytiques de $S_M\text{-BiVO}_4$ vis-à-vis de $Z_T\text{-BiVO}_4$, sont dues à plusieurs facteurs:

- La présence d'une plus petite bande interdite pour $S_M\text{-BiVO}_4$ que pour $Z_T\text{-BiVO}_4$, 2,4 et 2,9 eV, respectivement;
- Une anisotropie optique qui favorise l'excitation par la lumière visible dans le plan (a, b) uniquement pour $S_M\text{-BiVO}_4$, et selon l'axe c pour $Z_T\text{-BiVO}_4$.
- Un plus grand nombre d'excitons « brillants » pour $S_M\text{-BiVO}_4$ que pour $Z_T\text{-BiVO}_4$, sous excitation dans le domaine du visible;
- Une plus petite probabilité de recombinaison « électron-trou » pour $S_M\text{-BiVO}_4$ que pour $Z_T\text{-BiVO}_4$.

Enfin, nous avons proposé deux approches originales permettant de définir le positionnement absolu des bandes de valence et de conduction de tout type de matériaux. Ces deux approches « modified vacuum approach » et « helium slab » ont été testées avec succès sur une grande gamme de matériaux photocatalytiques (oxydes, sulfures, séléniures, tellurures, carbures ...).

TITRE EN FRANÇAIS : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de matériaux inorganiques photocatalytiques

Résumé en français :

L'irradiance solaire journalière reçue à la surface de la terre, en l'absence de nuages, est d'environ 250 W/m^2 . La conversion d'une partie de cette source d'énergie inépuisable est d'un intérêt immédiat pour notre vie de tous les jours. Au cours des quatre dernières décennies, un nombre important de travaux, consacrés à la photocatalyse, a été réalisé dans un contexte lié aux problèmes énergétiques et environnementaux mondiaux. Cette thèse est dédiée à l'étude théorique de matériaux semi-conducteurs, prometteurs pour des applications dans le domaine de la photocatalyse. Plus précisément, ce manuscrit est centré sur l'étude des propriétés électroniques et optiques des phases MQ ($M = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$ et $Q = \text{N, P, As, Sb, O, S, Se, Te}$) et des composés photocatalytiques BiVO_4 et $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$. De plus, une nouvelle démarche permettant d'accéder aux positions absolues des bandes d'énergie de semi-conducteurs est proposée. L'ensemble de ces calculs permet de mieux comprendre le rôle joué par l'absorption de la lumière, la durée de vie « *électron-trou* » et les réactions d'oxydo-réduction sur l'efficacité d'un composé photocatalytique donné. À cette fin, nos calculs ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mais aussi des approches basées sur des fonctionnelles hybrides.

Mots clefs : Matériaux photocatalytiques, DFT, fonctionnelle hybride, Propriétés optiques, alignement de bandes.

TITRE EN ANGLAIS : Theoretical study of the electronic and optical properties of photocatalytic inorganic materials

Résumé en anglais:

In a clean full Sun sky, the daily average solar irradiance coming into Earth surface is approximately 250 W/m^2 . Converting a part of this inexhaustible solar energy is of direct interest for our everyday-life. Over the past four decades, an important number of investigations, devoted to photocatalysis, have been carried out in a context related to global energy issues and environmental water and air pollution control. This thesis aims at the theoretical description of semiconductor materials which are promising for photocatalytic applications. We focused our discussion on the electronic and optical properties of MQ phases ($M = \text{Al, Ga, In, Zn, Cd}$ and $Q = \text{N, P, As, Sb, O, S, Se, Te}$), the visible-light photocatalytic compounds BiVO_4 and $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$. In addition, a new strategy to access the absolute energy band positions of semiconductors is proposed. All these calculations allow to better understand the role played by the light absorption, the electron-hole lifetime and the redox reactions on the efficiency of a given photocatalytic compound. For such purpose, our calculations have been realized using standard density functional theory (DFT) approaches, but also hybrid functionals.

Key Words: Photocatalytic Materials, DFT, Hybrid functional, Optical properties, Band alignment.