

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° :



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICROELECTRONIQUE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par : Youssouf Dilmi et Farid Sekhara

Intitulé

**Etude des propriétés optoélectroniques des scintillateurs
inorganiques pour des applications de sécurité nucléaire**

Devant le jury composé de :

Dr. Hamza Bennacer	Université Med Boudiaf – M'sila	Président
Dr. Abderrahim Hadj Larbi	U.D.C.M.A – CRTI – Sétif	Rapporteur
Dr. Moufdi Hadjab	Université Med Boudiaf – M'sila	Co-rapporteur
Mr. M ^{ed} El-Amin Ketfi	Université Med Boudiaf – M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciement

Nous remercions notre encadrant Mr. Abderrahim Hadj Larbi, Chercheur au centre de recherche CRTI/UDCMA à Sétif, et notre co-encadrant Mr. Moufdi Hadjab, enseignant-chercheur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila. Nous sommes très reconnaissants du temps et des efforts consacrés à la préparation du mémoire.

J'aussi remercie les membres du jury, Mr. Hamza Bennacer, Mr. Med El-Amin Ketfi de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail, Mes remerciements s'adressent aussi à nos enseignants du département d'Electronique.

Dédicaces

أحمد الله عز وجل على منه و عونه لإتمام هذا البحث.

إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله، إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى، إلى

الإنسان الذي امتلك الإنسانية بكل قوة، إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام مترجمة في تقديسه للعلم، إلى مدرستي الأولى في الحياة، أبي الغالي على قلبي أطل الله في عمره؛

إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء و الحنان، إلى التي صبرت على كل شيء، التي رعتني حق الرعاية و

كانت سندي في الشدائد، و كانت دعواها لي بالتوفيق، تتبعنتي خطوة خطوة في عملي، إلى من ارتحت كلما تذكرت

ابتسامتها في وجهي نبع الحنان أمي أعز ملاك على القلب و العين جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين إليهما أهدي

هذا العمل المتواضع لعلي أدخل على قلبهما شيئاً من السعادة إلى إخوتي و اخواتي الذين تقاسموا معي عبء الحياة

كما أهدي ثمرة جهدي الى أساتذتي الكرام الدكتور: حاج لعربي عبد الرحيم و الدكتور: حجاب مفدي اللذان كلما

تظلمت الطريق امامي لجأت إليهما فأنارا لي و كلما دب اليأس في نفسي زرعا فيا الأمل لأسير قدما و كلما سألت عن

معرفة زوداني بها و كلما طلبت كمية من و قنتهما الثمين وفراه لي بالرغم من مسؤولياتهما المتعددة؛ إلى كل أساتذة قسم

الالكترونيك ؛ و إلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا و في أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى...

كما لا انسى اخي الذي لم تلده أمي و صديقي و شريكي في انجاز هذه المذكرة سخارة فريد الذي كان سندي

في كثير من المصاعب الدراسية و في حياتي العامة حفظه الله

الى كل زملائي في الدراسة في كلية التكنولوجيا

قال الله تعالى " : إن الله لا يغير ما بقوم حتى يغيروا ما بأنفسهم "....

الآية 11 من سورة الرعد

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل

الطالب: ديلمي يوسف

Dédicaces

الى من قال فيهما الله سبحانه و " تعالى و قل ربي ارحمهما كما ربياني صغير "
الى التي جعل الخالق الجنة تحت قدميها و ذكرها المصطفى ثلاثا ... إلى التي صبرت على كل شيء، التي رعتني حق
الرعاية و كانت سندي في الشدائد، و كانت دعواها لي بالتوفيق، رحمها الله وجعلها من الذين يظلمهم الله تحت ضله يوم
لا ظل الا ظله . و ان يسكنها الفردوس الاعلى

الى قرة عيني و نور حياتي الى ابي الغالي حفظك الله لنا و ادامك نبراسا فوق رؤوسنا
الى كل اخوتي و اخواتي والى كل الاهل و الاقارب

الى من وضع يدي بيده و غرس معي هذا العمل صديقي القريب الى قلبي "ديلمي يوسف"
والى صديقي الذي ساعدني في العمل الاستاذ : ديلمي شعيب الى من ستبقى ذكراهم ملئ العين و الفؤاد الى أصدقاء
العمر "لا يسعني الذكر في صفحة واحدة...كل من عرفني من قريب فهو صديقي "
اهدائي هذا العمل الى كل زملائي في قسم ميكرو-الالكترونيك بصفة خاصة والى كل افواج السنة الثانية ماستر دفعة
2020 بصفة عامة

الى كل أساتذة القطب الجامعي الذين تعلمت منهم الكثير

من علمني حرفا صرت له عبدا...

...

الى كل من ذكرهم لساني و نسيهم قلبي...

الى كل هؤلاء اهدي هذا العمل المتواضع...

الطالب: سخارة فريد

Sommaire

I.	Introduction	8
II.	La Scintillation.....	10
II.1.	Le phénomène de la scintillation.....	10
II.2.	Détecteurs à scintillation :	13
II.3.	Elaboration des scintillateurs	18
II.4.	La méthode de Bridgman-Stockbarger	19
II.5.	Les matériaux CsI et NaI	20
II.6.	Références	22
III.	Méthodes de calcul.....	27
III.1.	Equation de Schrödinger	27
III.2.	Approximation de Born-Oppenheimer.....	28
III.3.	Approximation de Hartee.....	29
III.4.	Approximation de Hartee-Fock.....	30
III.5.	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	32
III.5.1.	L'origine de la DFT.....	32
III.5.2.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	33
III.5.3.	Les équations de Kohn-Sham.....	34
III.5.4.	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	35
III.5.5.	La méthode LAPW	37
III.5.6.	La méthode FP-LAPW	40
III.6.	Le code de calcul Wien2K.....	41
III.6.1.	L'initialisation.....	41
III.6.2.	Calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	42
III.6.3.	Détermination des propriétés.....	42
III.7.	Références	43
IV.	Résultats et discussions.....	46
IV.1.	Détails des calculs	46
IV.2.	Propriétés structurales.....	47
IV.3.	Propriétés électroniques	52
IV.4.	Propriétés optiques	56
IV.5.	Références	62
V.	Conclusion	64

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau 1	<i>Caractéristiques générales des différents matériaux scintillants</i>	13
Chapitre III		
Tableau 1	<i>Choix des paramètres inclus dans le calcul pour les composées CsI et NaI</i>	48
Tableau 2	<i>Les positions atomiques pour les structures des composés CsI et NaI</i>	49
Tableau 3	<i>Paramètres du réseau, module de compressibilité B et son dérivé B', en utilisant l'approximation GGA pour les structures cubiques et orthorhombiques des composés NaI, CsI</i>	50
Tableau 4	<i>Les valeurs des gaps énergétiques calculés avec les approximations GGA et TB- mBJ pour les structures cubiques des composés CsI et NaI</i>	53

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure1	<i>Cristal de scintillation entouré de divers ensembles de détecteurs à scintillation</i>	14
Figure2	<i>Esquisse d'un détecteur de scintillation typique</i>	15
Figure3	<i>Chronologie de la découverte des principaux scintillateurs inorganiques</i>	19
Figure4	<i>Principe de la méthode de tirage Bridgman</i>	20
Chapitre II		

Figure5	<i>Potentiel « Muffin-Tin » (MT)</i>	36
Chapitre III		
Figure6	<i>Structure cristalline des composés CsI,NaI</i>	48
Figure7	<i>Énergie totale calculée en fonction du volume pour les composés NaI et CsI, en utilisant l'approximation Pbe</i>	50
Figure8	<i>Énergie totale calculée en fonction du volume pour les composés NaI et CsI, en utilisant l'approximation Pbe-sol</i>	51
Figure9	<i>Structure de bande obtenu par l'approximation mBJ, pour la structure CsI</i>	53
Figure10	<i>Structure de bande obtenu par l'approximation mBJ, pour la structure NaI.</i>	53
Figure11	<i>Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le composé CsI calculée avec mBJ</i>	55
Figure12	<i>Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le composé NaI calculée avec mBJ</i>	55
Figure13	<i>Parties réelles (panneau supérieur) et imaginaires (panneau inférieur) de constantes diélectriques calculées pour les composés CsI et NaI calculées avec mBJ</i>	58
Figure14	<i>Indice de réfraction (n) et coefficients d'extinction (k) pour les composés CsI et NaI calculées avec mBJ</i>	59
Figure15	<i>Spectres d'absorption pour les structures cubiques des composés CsI et NaI calculée avec mBJ</i>	60
Figure16	<i>Spectres de la perte d'énergie électronique pour les composés CsI et NaI calculée avec mBJ</i>	61

1. Introduction

Il existe deux types de matériaux solides les plus couramment utilisés pour les détecteurs de rayonnement. L'un est composé de semi-conducteurs et l'autre de matériaux luminescents, appelés scintillateurs et phosphores de stockage. Le premier absorbe l'énergie des rayonnements ionisants et le convertit en un grand nombre de porteurs, tandis que le dernier le convertit en un grand nombre de photons ; ces photons sont détectés par des photodétecteurs. Le nombre de ces porteurs ou photons est proportionnel à la quantité ou à l'énergie du rayonnement ionisant incident ; ainsi, nous pouvons mesurer n'importe quel rayonnement ionisant.

Au cours des dernières décennies, la quantité de scintillateurs aux halogénures a considérablement augmenté en raison de leurs propriétés recherchées : rendement lumineux élevé, résolution énergétique, décroissance rapide, stabilité thermique. Ils peuvent être utilisés comme détecteurs de rayonnement dans différents appareils technologiques et pour le diagnostic médical.

Pour une bonne compréhension de la structure électronique des matériaux, les chercheurs ont développé différents modèles mathématiques pour décrire et prédire certaines propriétés de ces matériaux à un niveau quantitatif. Ces modèles mathématiques constituent un élément clé de la recherche et du développement en science des matériaux et couvrent une très large gamme de techniques et d'applications. Lorsque nous spécifions que le modèle est "à partir des premiers principes" ou *ab initio*.

Les simulations *ab initio*, utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et en particulier l'approximation de densité locale et les approximations de gradient généralisées, se sont révélées être un outil fiable et manipulable par calcul en physique de la matière condensée.

Le progiciel WIEN2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel plein (LAPW), l'un des schémas les plus précis pour les calculs de structure de bande. Le code de calcul WIEN2k ainsi adopté dans ce travail pour étudier ces deux matériaux.

Ce manuscrit est organisé comme suit :

- Le deuxième chapitre présente les propriétés des scintillateurs, le mécanisme de la scintillation et les différentes propriétés structurales.
- Le troisième chapitre présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Ce chapitre donne un aperçu sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).
- Dans le dernier chapitre nous exposons et discutons les résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés CsI et NaI issus de nos calculs.
- Nous terminons par une conclusion générale et perspectives.

II. La Scintillation

Ce chapitre présente les définitions de base et donne les minimum informations nécessaires sur le phénomène de scintillation et les mécanismes qui doivent être pris en compte pour le développement des matériaux de scintillation.

II.1. Le phénomène de la scintillation

Par définition, la scintillation est le phénomène d'émission de lumière par un matériau suite à une irradiation. Pour être un bon scintillateur, un matériau doit posséder les propriétés suivantes :

- Un bon rendement en lumière : l'émission de lumière dépend de l'énergie déposée par le rayonnement, du type de rayonnement ainsi que du matériau scintillant. Pour un scintillateur, le rendement en lumière s'exprime en nombre de photons par méga-électron volt d'énergie déposée et impacte directement la résolution en énergie du scintillateur.
- Un décalage de Stokes suffisamment important, i.e. transparence à sa propre lumière afin de minimiser la réabsorption de la lumière émise par le scintillateur lui-même.
- Des temps de réponse rapides pour permettre des taux de comptage importants.

Les scintillateurs ont joué un rôle majeur dans le développement de la physique moderne. L'observation visuelle de la scintillation sur un écran au sulfure de zinc a permis E. Rutherford pour observer les particules alpha, un événement qui peut être considéré comme le point de départ de la physique nucléaire moderne. Jusqu'à la fin de la Seconde Guerre mondiale, Le sulfure de zinc et le tungstate de calcium étaient parmi les particules les plus populaires détecteurs trouvés dans les laboratoires de physique nucléaire. Le développement intensif de l'atomique les projets de l'après-guerre ont stimulé le développement de nouveaux rayonnements ionisants.

Dans la physique expérimentale, et en particulier avec l'apparition du photoélectrique multiplicateurs, il est devenu clair que les matériaux scintillants sont des dispositifs idéaux pour détecter les particules élémentaires et mesurer leurs paramètres [1-3]. Dans un temps assez court (1947–1951), on a découvert que la scintillation peut être observée dans divers milieux cristallins inorganiques [4-7], ainsi que les fluides [8-11], les gaz [12- 13], et les composés polymères [14].

Dans le même temps, le matériau cristallin scintillant NaI (Tl) a été découvert. Kallmann a tenté de spécifier les paramètres essentiels de matériaux de scintillation [15]. Il a notamment fait la distinction entre :

- (a)- Le rendement lumineux physique qui correspond à la fraction de la lumière absorbée et l'énergie de rayonnement ionisant qui est transformée en lumière.
- (b)- Le rendement lumineuse technique, qui est la quantité de lumière réellement recueillie à l'extrémité d'un élément de scintillation, en tenant compte de tous les facteurs de collecte et d'absorption de la lumière dans le milieu.

Kallmann a défini la scintillation comme des éclairs de lumière dans le phosphore. Dans l'Encyclopédie Physique [16], la scintillation est définie comme « les courts éclairs lumineux provenant d'un scintillateur sous l'effet des rayonnements ionisants ». Fünfer et Neuert ont défini la scintillation comme « le phénomène de luminescence dans les solides transparents, les fluides ou gaz provenant de la propagation du rayonnement ionisant à travers eux » [17].

On remarquera que toutes ces définitions de la scintillation ont quelques lacunes, Tout d'abord, ils se limitent à la phénoménologie de la production de lumière sous excitation par rayonnement ionisant, mais ils ne considèrent pas le mécanisme de l'énergie transfert et conversion en lumière. De ce point de vue, les radiateurs Cherenkov pourraient être considérés comme des scintillateurs, ce qui est fondamentalement incorrect [18].

La deuxième limitation résulte de la confusion entre scintillation et luminescence, qui est à l'origine d'une imprécision sémantique entre scintillateurs et luminophores. Bien que pour l'utilisateur final, «il n'y a aucune différence entre un scintillateur et un lampe fluorescente », selon Lempicki, il y a néanmoins une différence de mode d'excitation et de relaxation énergétique.

Le mécanisme de la luminescence, qui est exploité dans les lampes fluorescentes et dans lasers, résulte de la relaxation radiative d'un ion actif du matériau après l'excitation directe entre son état fondamental et les niveaux d'énergie excités par un décharge électrostatique ou une impulsion de lumière. D'autre part, l'origine de la scintillation est la perte d'énergie du rayonnement ionisant à travers la matière.

En règle générale, les processus de transfert d'énergie dans les scintillateurs comprennent trois processus :

- Le premier est appelé processus de "conversion" et à la fin de ce processus, de nombreux électrons secondaires énergétiques (excités) sont générés.
- Le deuxième s'appelle le processus de "transfert", et dans ce cas, les électrons secondaires dissipent leur énergie cinétique via des interactions avec le réseau et d'autres électrons. Ici, certains des électrons sont piégés dans des centres localisés (par exemple, des défauts de réseau), et d'autres peuvent se rendre aux centres d'émission.
- Le dernier type s'appelle le processus de "luminescence", dans lequel des photons à scintillation sont émis. Les processus de luminescence sont principalement deux : l'un implique la recombinaison des électrons et des trous ; l'autre implique l'excitation des ions luminescents par des interactions avec les électrons secondaires énergétiques.

Les électrons et les quanta γ perdent de l'énergie lorsqu'ils traversent un milieu par les trois mécanismes fondamentaux des interactions électromagnétiques [19]:

(a) photo-absorption

(b) diffusion Compton

(c) formation de paires électron-positon.

Les scintillateurs peuvent être classés en 4 catégories : les inorganiques (cristaux), les gaz, les verres et les organiques (cristaux, plastiques et liquides). Leurs caractéristiques générales sont également résumées dans le tableau 1. [20]

Tableau 1 – Caractéristiques générales des différents matériaux scintillants.

	Type	hv/MeV	Réponse	Avantages	Inconvénients
	cristal	~ 40000	500 ns-1 μ s	Z, Y(hv)	hygroscopique
Inorganique	gaz	~ 1000	~ 1 ns	vitesse	gaz sous pression pureté du gaz
	verre	~ 5000	~ 10 ns	résistance	Y(hv)
	cristal	~ 16000	~ 1 ns	Y(hv) dureté	anisotropie dureté
Organique	plastique	~ 10000	2-3 ns	fabrication	solvants
	liquide	~ 12000	2-4 ns	fabrication dopage	volatilité nocivité

Z : est le numéro atomique

Y : rendement lumineux

hv : l'énergie initiale d'un photon

II.2. Détecteurs à scintillation :

Un détecteur à scintillation également appelé compteur à scintillation ou plus souvent scintillateur est un instrument composé d'un matériau qui émet de la lumière à la suite d'un dépôt d'énergie par interaction d'un rayonnement. Comme nous l'avons expliqué, il existe deux grandes familles de scintillateurs : des scintillateurs organiques que l'on retrouve sous forme de plastiques ou en solution liquide et des scintillateurs inorganiques qui sont utilisés en monocristaux ou en poudre.

Les scintillateurs sont utilisés en général de deux manières : sous la forme d'un écran fluorescent, permettant la visualisation à l'œil nu ; cet écran est maintenant souvent couplé à une caméra numérique (type CCD) qui permet une acquisition informatique, ou sous la forme d'un détecteur à scintillation ; la lumière (photons) émise par le matériau scintillant est amplifiée par un tube photomultiplicateur (PM), puis les photons sont comptés. On estime ainsi le flux de

photons dans le scintillateur. Une relation simple existant entre la quantité de lumière produite et l'énergie déposée étant à l'origine du phénomène de scintillation permet en outre de déterminer l'énergie du rayonnement détecté (technique de spectroscopie ou spectrométrie) [21].

Les propriétés de scintillation dépendent de l'application. Les applications les plus courantes des détecteurs à scintillation sont l'imagerie médicale [22], la sécurité [23], la diagraphie [24], les études non destructives d'objets culturels [25], l'astrophysique [26] et la physique des particules [27]. Parmi eux, les matériaux inorganiques occupent une part importante de l'activité de recherche et de la part de marché, estimée à environ 350 millions de dollars en 2015 [28].



Fig. 1. Cristal de scintillation entouré de divers ensembles de détecteurs à scintillation [Wikipédia]

La construction typique d'un détecteur à scintillation est illustrée à la figure 2. Un scintillateur est couplé à un photodétecteur, tel qu'un tube photomultiplicateur (PMT) et une photodiode au Si (Si-PD) qui ont pour fonction de convertir un photon de scintillation en électrons via une

conversion photoélectrique. Les signaux de sortie électroniques du photodétecteur sont généralement introduits dans un préamplificateur, un amplificateur de mise en forme, un analyseur multicanal et un ordinateur en analyse de hauteur d'impulsion.

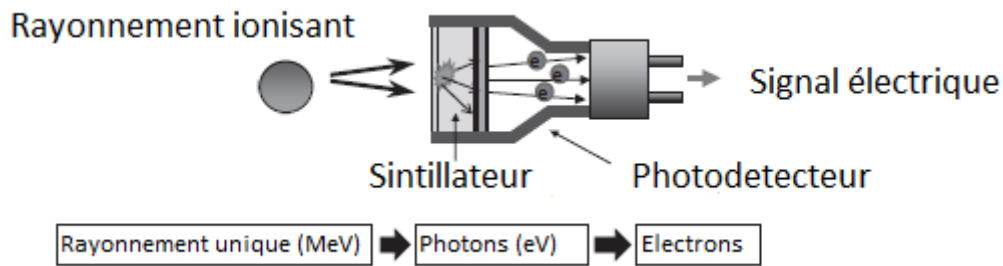


Fig. 2. Esquisse d'un détecteur de scintillation typique.

Les propriétés requises du scintillateur dépendent de l'application. Les propriétés typiques à prendre en compte sont le rendement lumineux, la longueur d'onde d'émission, la résolution de l'énergie, le temps de décroissance de la scintillation, la résolution temporelle, la rémanence (afterglow) et la section efficace élevée avec le type de rayonnement considéré [29].

Le rendement lumineux se définit comme le nombre de photons visibles émis par énergie reçue par le matériau. Ce rendement s'exprime en général en photons par MeV (ph/MeV). Il reflète l'efficacité du mécanisme de scintillation pour les étapes de multiplication et thermalisation des paires électron-trou (qui dépend de la largeur de la bande interdite EVC), du transport d'énergie (d'efficacité S) et de la luminescence des centres concernés (d'efficacité Q). On utilise donc couramment l'équation [30] :

$$Y = \frac{SQ10^6}{\beta E_{VC}} \quad (\text{I. 1})$$

Où βE_{VC} est l'énergie nécessaire à la production d'une paire électron – trou, exprimée en eV. Le facteur β est souvent pris égal à 2 ou 3 [31]. L'efficacité de luminescence Q est en générale

proche de l'unité dans le cas des ions Ce^{3+} dont la relaxation multi phonons de l'état excité est peu probable, à condition que le niveau 5d le plus bas en énergie soit suffisamment éloigné de la bande de conduction du matériau. En revanche, la valeur de S est difficile à prévoir, en ce qu'elle dépend des différents mécanismes de transfert d'énergie pouvant avoir lieu dans le matériau. Cette équation permet néanmoins de donner une limite maximale atteignable pour le rendement lumineux d'un scintillateur donné [32].

Lorsqu'un scintillateur est soumis à des rayonnements d'énergies différentes, il doit être capable de distinguer les sources en ayant une réponse clairement différenciée selon l'énergie du photon incident. On appelle alors résolution énergétique la capacité du scintillateur à distinguer deux photons d'énergie voisine. On considère en général quatre contributions à la résolution énergétique R [33]:

$$R^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 + R_p^2 + R_M^2 \quad (I.2)$$

La contribution R_{np} correspond à la non-proportionnalité de la réponse du matériau à un photon d'énergie donnée. Un matériau dit « non-linéaire » aura donc un rendement lumineux qui sera fonction de l'énergie du photon incident. C'est la contribution fondamentale du matériau, c'est-à-dire que les conditions de synthèse et d'utilisation du matériau ne peuvent réduire cette contribution. La non-proportionnalité d'un matériau est due à trois effets [34,35] : la formation en cascade de rayons X secondaires et d'électrons Auger suite à l'absorption photoélectrique, l'absorption de rayons γ d'énergie variable par effet Compton et l'absorption de rayons δ (correspondant aux électrons secondaires de faible énergie diffusés dans le matériau).

Le terme R_{inh} correspond aux inhomogénéités du matériau responsable de variations locales du rendement lumineux. La géométrie du matériau intervient également dans ce paramètre [36].

Les termes R_p et R_M sont liés au détecteur et correspondent respectivement à la résolution de transfert, qualifiant l'efficacité du parcours du photon depuis le centre luminescent vers le premier dispositif de collecte des photons au sein du détecteur, et à la résolution de multiplication du dispositif de photomultiplication du détecteur. En général, R_p est négligeable tandis que R_M est décrit par une loi de Poisson [37] :

$$R_M = 2.35 \sqrt{\frac{1 + v(M)}{N_{ph} \bar{P}}} \quad (I.3)$$

Où N_{ph} est le nombre moyen de photons créés dans le matériau scintillateur lors de l'absorption du photon incident et p est la probabilité qu'un photon émis par un centre luminescent soit transformé en un photoélectron au sein du détecteur. Le nombre moyen de photons créés par photon incident d'énergie E absorbé est lié au rendement lumineux par la simple relation $N_{ph} = Y \times E$. On en déduit donc qu'un matériau ayant un rendement lumineux plus élevé aura une meilleure résolution énergétique (c'est-à-dire plus faible), et que la résolution énergétique s'améliore aux énergies de rayonnement incident plus élevées. Pour cette raison, la résolution énergétique d'un scintillateur se donne toujours en précisant l'énergie du rayonnement incident considéré. Une référence fréquemment utilisée est le rayonnement γ de ^{137}Cs , dont l'énergie vaut 662 keV. [32]

Le temps de décroissance de la scintillation est l'une des propriétés importantes des détecteurs à scintillation et est directement lié à la résolution temporelle des détecteurs de rayonnement.

Le temps de décroissance est fondamentalement régi par la vitesse de transfert d'électrons libres et de trous d'une piste d'ionisation au centre d'émission et par la durée de vie de l'état de luminescence de l'activateur. La relation entre le temps de décroissance de la scintillation τ et la longueur d'onde d'émission λ a été étudiée expérimentalement ; le temps de décroissance était proportionnel à λ^2 . [38]. Dans la recherche et le développement de matériaux scintillateurs, la formule chimique doit être prise en compte. Par exemple, si l'objectif est de détecter des photons de haute énergie, tels que les rayons X et gamma, les matériaux denses composés de Z_{eff} (nombre atomique effectif) élevé sont préférés. Bien qu'il n'y ait pas d'expressions concrètes, le numéro atomique effectif pour l'absorption photoélectrique peut être exprimé par $Z_{eff} = (\sum w_i Z_i^4)^{1/4}$ où w_i et Z_i sont la fraction de la masse totale associée au i -ème élément et le numéro atomique du i -ème élément, respectivement. Pour les applications de dosimètre, la puissance de Z_i peut parfois prendre 2,94. Par conséquent, empiriquement, des puissances de 3 à 4 sont utilisées ; la valeur dépend de l'application.

En outre, si le but est de détecter des neutrons, des matériaux composés d'éléments légers sont utilisés et ^6Li ou ^{10}B doivent être inclus dans la matrice, car ces éléments ont une section efficace élevée par rapport aux neutrons thermiques. Dans le cas des détecteurs de particules chargées, les matériaux avec Z_{eff} intermédiaire sont préférés car il existe de nombreux photons et neutrons de fond dans l'environnement de mesure des particules chargées [29].

II.3. Elaboration des scintillateurs

La découverte de matériaux scintillateurs peut se diviser en trois phases (Figure 3) [39]. La première phase, avec l'utilisation de matériaux tels que CaWO_4 et ZnS , reposait sur la détection visuelle du phénomène de scintillation. Après la seconde guerre, le développement des photomultiplicateurs a mis fin à cette période. Lors des années qui suivirent, l'attention s'est notamment portée sur les halogénures alcalins purs ou dopés, avec en tête l'iodure de sodium dopé thallium NaI:Tl^+ [40-41]. Une troisième phase, correspondant aux deux dernières décennies, témoigne d'un véritable renouveau des matériaux scintillateurs, en termes de recherche et de développement. Ce renouveau est en partie lié à l'apparition de nouveaux domaines d'applications, tels que les calorimètres en physique des hautes énergies, ou à l'optimisation d'applications déjà existantes (imagerie médicale, géophysique...).

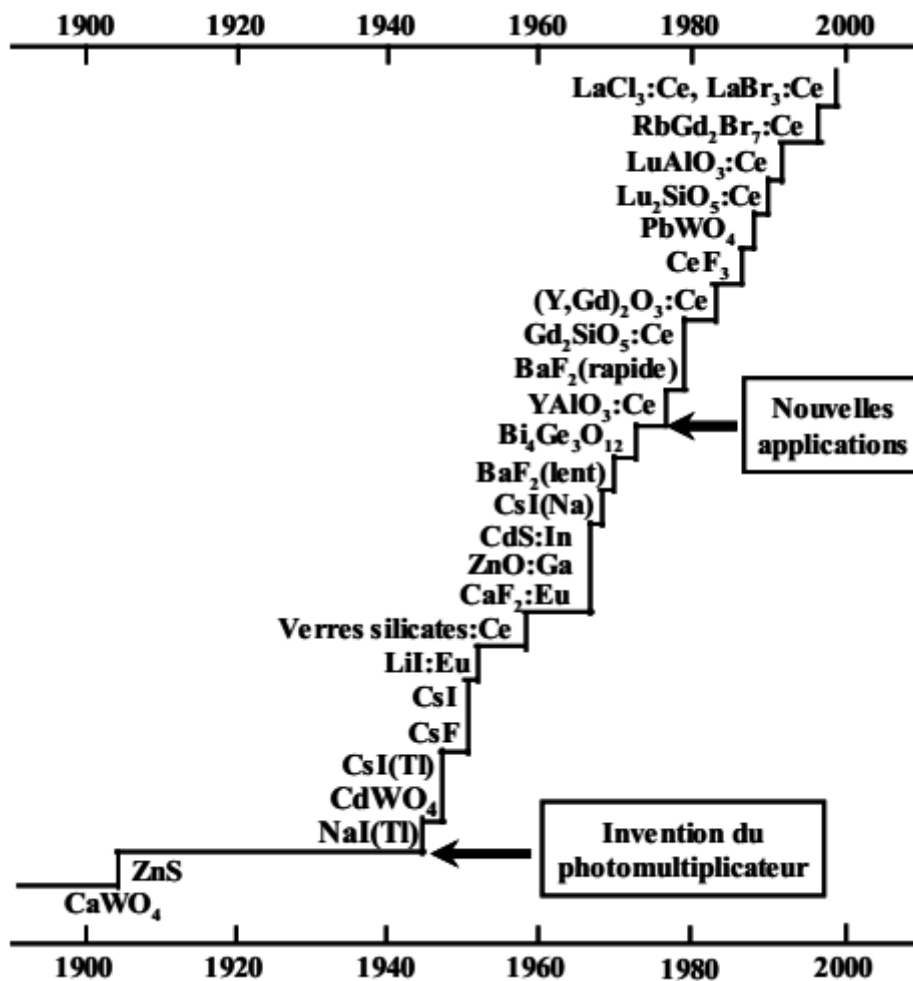


Fig. 3. Chronologie de la découverte des principaux scintillateurs inorganiques.

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine des scintillateurs comprend deux volets : 1) La recherche de nouveaux matériaux scintillateurs avec comme exemple la famille des halogénures de lanthanide dopés cérium ($\text{LnX}_3 : \text{Ce}^{3+}$, $\text{Ln}=\text{La, Gd, Lu}$ et $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$) [42].

2) L'optimisation de matériaux déjà connus. Des scintillateurs, tels que PbWO_4 [43] ou Lu_2SiO_5 (LSO) dopé Ce^{3+} [44], font encore l'objet de nombreuses études théoriques afin de mieux comprendre leurs mécanismes de scintillation et ainsi améliorer leurs propriétés [45].

II.4. La méthode de Bridgman-Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux. L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure. 4). Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures.

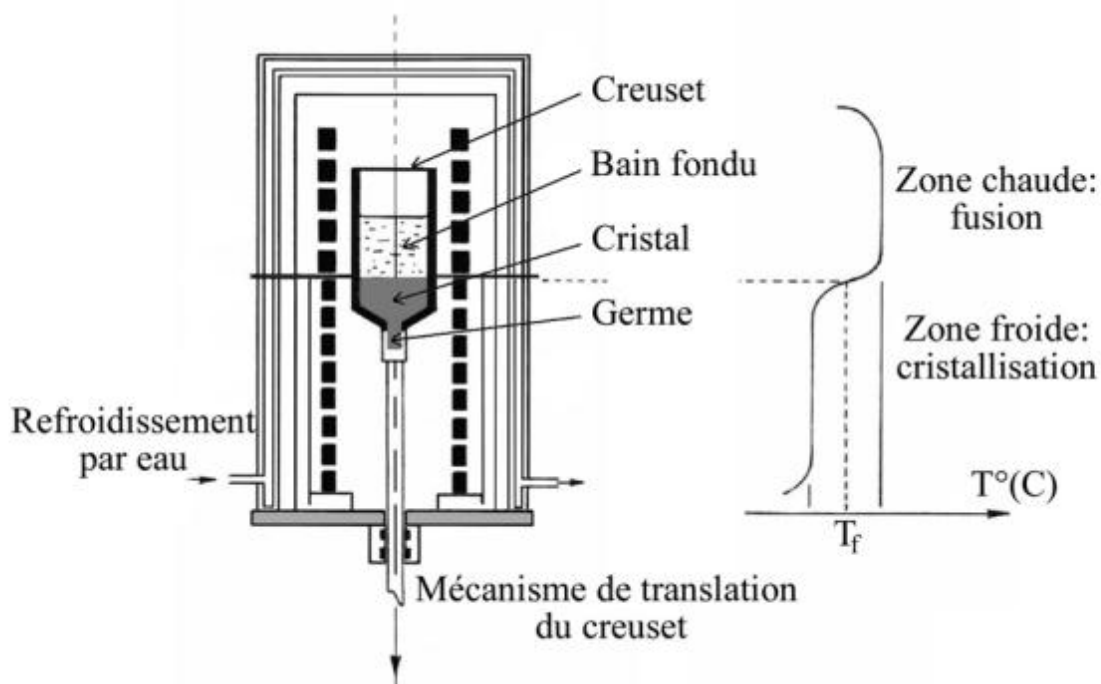


Fig. 4. Principe de la méthode de tirage Bridgman.

Le matériau à cristalliser est placé dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion (T_f). Le creuset est alors translaté lentement au moyen d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie.

Afin d'assurer un bon gradient de température et assurer une interface solide-liquide la plus homogène possible, un écran thermique peut être utilisé pour bien délimiter les deux zones. Pour ces matériaux l'utilisation d'un creuset en graphite est particulièrement adaptée et d'une réalisation aisée. Le creuset à base conique en pointe qui permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux. Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément.[46]

II.5. Les matériaux CsI et NaI

L'iodure de sodium est un composé inorganique de formule NaI. Il est utilisé dans le domaine médical pour le traitement des déficiences en iode. En chimie, il intervient dans la réaction de Finkelstein. Il peut être utilisé pour accélérer la décomposition du peroxyde d'hydrogène. En physique des particules, il est utilisé une fois dopé avec du thallium comme détecteur de rayons gamma, ceux-ci interagissant avec la forme cristalline du composé pour produire de la lumière visible (scintillation). [47]

NaI reste l'un des matériaux largement utilisés dans les applications de scintillateurs en raison de capacité de croissance de grands monocristaux, bon rendement lumineux et résolution d'énergie gamma utile d'environ 7% à 662 keV.

Bien que les scintillateurs aient leurs propres avantages par rapport aux détecteurs à semi-conducteurs, tels que la possibilité de grands détecteurs à faible coût, ils souffrent souvent de la non-proportionnalité de la réponse de luminescence à l'énergie du rayonnement incident. Ce dégrade la résolution spectroscopique des énergies gamma nécessaire, par exemple, pour l'identification des éléments et des isotopes. Récent la demande d'une technologie de détection à résolution d'énergie efficace, précise et rentable a conduit les chercheurs à étudier et à développer de nouveaux matériaux et stratégies pour optimiser scintillateurs connus. À cet égard, SrI2 : Eu et LaBr3: Les scintillateurs Ce ont attiré des attention en raison de leur rendement lumineux très élevé et de leur bonne énergie résolution. [48].

L'iodure de césium (CsI) est le sel du césium avec l'iode. En physique des particules et en physique nucléaire, l'iodure de césium est utilisé une fois dopé avec du thallium comme détecteur de rayons gamma, ceux-ci interagissant avec la forme cristalline du composé pour produire de la lumière visible (dans un détecteur à scintillation) [49].

Le matériau scintillateur CsI: Tl largement utilisé a de nombreuses propriétés souhaitables et est le seul matériau qui s'approche de l'efficacité théorique de la réponse du scintillateur [50], mais son applicabilité est limitée par une rémanence persistante. Précédent des expériences ont démontré la faisabilité de l'amélioration les effets délétères de la rémanence dans CsI: Tl dans un délai défini domaines par co-dopage avec Eu^{2+} [51], [52].

II.6. Références

- [1]. CMS Technical Proposal (1994) CERN/LHCC 94-38, December 1994
- [2]. Adeva B, Aguilar-Benitez M, Akhari H et al (1990) The construction of L3 experiment. Nucl Inst Methods Phys Res A289:35–100
- [3]. ALICE Collaboration Technical Proposal, CERN/LHCC/95-71 The PANDA Collaboration(2008) Technical Design Report for PANDA Electromagnetic calorimeter (EMC)- FAIR,2008, GSI, Darmstadt
- [4]. The CMS Collaboration (2012) A new boson with a mass of 125 GeV observed with the CMS experiment at the large Hadron Collider. Science 338:1569. doi:10.1126/science.1230816
- [5]. The PANDA Collaboration (2008) Technical Design Report for PANDA Electromagnetic calorimeter (EMC)- FAIR, 2008, GSI, Darmstadt
- [6]. Novotny RW, Bremer D, Dormenev V (2009) The PANDA electro- magnetic calorimeter– ahigh-resolution detector based on PWO-II. In: Proc IEEE 10th Int Conf Inorganic Scintillators and Their Applications, Jeju, Korea, 2009, pp 7–12
- [7]. Annenkov A et al (2000) Improved light yield of lead tungstate scintillators. Nucl Inst Methods Phys Res A450:71–74
- [8]. Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, Itoh M (2005) Significant increase in fast scintillation component from PbWO₄ by annealing. Nucl Inst Methods Phys Res A537:312–316
- [9]. Korzhik M (2003) Talk at FEMC03, FZ Jülich, Germany, March 10–11, 2003
- [10]. Böhm M, Borsevich A, Drobychev G, Hofstaetter A, Kondratiev O, Korzhik M, Luh M, Meyer B, Peigneux JP, Scharmann A (1998) Influence of Mo impurity on the spectroscopic and scintillation properties of PbWO₄ crystals. Phys Status Solidi A167:243
- [11]. Borisevich A, Dormenev V, Houzvicka J, Korjik M, Novotny RW (2016) New start of lead tungstate crystal production for high –energy physics experiments. IEEE Trans Nucl Sci63:569–573
- [12]. Towards a Roadmap for the Upgrade of the CERN&GSI Accelerator Complexes (2006) Proceedings of the LHC LUMI 2006 Workshop, Valencia, Spain, 16–20 October 2006

- [13]. Kavatsyuk M, Bremer D, Dormenev V, Drexler P, Eissner T, Erni W, Guliyev E, Hennino T, Krusche B, Lewandowski B, Löhner H, Moritz M, Novotny RW, Peters K, Pouthas J, Rosier P, Steinacher M, Tambave G, Wilms A (2011) On behalf of the PANDA collaboration, performance of the prototype of the electromagnetic calorimeter for PANDA. Nucl Inst Methods Phys Res A648:77–91
- [14]. Schaart DR, Charbon E, Frach T, Schulz V (2016) Advances in digital SiPMs and their application in biomedical imaging. Nucl Inst Methods Phys Res A809:3152
- [15]. Lecoq P, Annenkov A, Gektin A, Korzhik M, Pedrini C (2010) Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering. Springer, Berlin
- [16]. Annenkov A, Korzhik M, Lecoq P (2002) Lead tungstate scintillation material. Nucl Inst Methods Phys Res A490:30–50
- [17]. Auffray E, Augulis R, Borisevich A, Gulbinas V, Fedorov A, Korjik M, Lucchini MT, Mechinsky V, Nargeolas S, Songaila E, Tamulaitis G, Vaitkevicius A, Zazubovich S (2016) Luminescence rise time in self-activated PbWO₄ and Ce-doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ scintillation crystals. J Lumin. doi:10.1016/j.jlumin.2016.05.015
- [18]. Gektin AV, Belsky AN, Vasil'ev AN (2014) Scintillation efficiency improvement by mixed crystal use. IEEE Trans Nucl Sci 61:262–270
- [19]. Gurvich AM, Katomina RV, Myagkova MG, Petrova IY, Tombak MI (1997) Energy yield of x-ray luminescence of polycrystalline luminophors. Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii 26:75–81
- [20]. S.Vayre, Développement et caractérisation d'une cible active scintillante pour l'étude de la fission étude des possibilités de calorimétrie de la fission avec le détecteur CARMEN, P14 (2015).
- [21]. https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9tecteur_%C3%A0_scintillation
- [22] Yanagida, T. et al. (2010) 'Development of Pr: LuAG scintillator array and assembly for positron emission mammography', IEEE Transactions on Nuclear Science. IEEE, 57(3), pp.1492–1495
- [23] Totsuka, D. et al. (2011) 'Performance test of Si PIN photodiode line scanner for thermal neutron detection', Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A:

Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Elsevier, 659(1), pp. 399–402

[24] Yanagida, T., Fujimoto, Y., Kurosawa, S., et al. (2013) ‘Temperature dependence of scintillation properties of bright oxide scintillators for well-logging’, Japanese Journal of Applied Physics. IOP Publishing, 52(7R), p. 76401.

[25] Mannes, D. et al. (2015) ‘Combined neutron and X-ray imaging for non-invasive investigations of cultural heritage objects’, Physics Procedia. Elsevier, 69, pp. 653–660.

[26] Kokubun, M. et al. (2004) ‘Improvements of the Astro-E2 hard X-ray detector (HXD-II)’, IEEE Transactions on Nuclear Science. IEEE, 51(5), pp. 1991–1996.

[27] Itoh, T. et al. (2007) ‘A 1-dimensional γ -ray position sensor based on GSO: Ce scintillators coupled to a Si strip detector’, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Elsevier, 579(1), pp. 239–242.

[28] Dujardin, C. et al. (2018) ‘Needs, trends, and advances in inorganic scintillators’, IEEE Transactions on Nuclear Science. IEEE, 65(8), pp. 1977–1997.

[29] Hadj Larbi Abderrahim , Contribution à l’étude des propriétés physiques des pérovskites dans différentes phases structurales ,2019 université des sciences et de la technologie d’oran mohamed boudiaf , thèse P 14

[30] Nikl, M. Meas. Sci. Technol. 17, (2006), R37. Scintillation detectors for x-rays

[31] Vasil'ev, A. N. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 107, (1996), 165. Polarization approximation for electron cascade in insulators after highenergy excitation

[32] Olivier SELLÈS, "Halogénures de lanthane dopés cérium Des scintillateurs rapides pour l’imagerie médicale" ,Thèse de doctorat, Préparée à l’École nationale supérieure de chimie de Paris 18 décembre 2006, P29

[33] Dorenbos, P.; De Haas, J. T. M.; Van Eijk, C. W. E. IEEE Transactions on Nuclear Science 42, (1995), 2190. Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals

- [34]. Narayan, G. H.; Prescott, J. R. IEEE Transactions on Nuclear Science NS-15, (1968). The contribution of the NaI(Tl) crystal to the total line width of NaI(Tl) scintillation counters
- [35]. Prescott, J. R.; Narayan, G. H. Nuclear Instruments and Methods 75, (1969), 51. Electron response and intrinsic line-widths in NaI(Tl) crystals
- [36]. Pirard, B.; d'Uston, C.; Maurice, S.; Gasnault, O. Lunar and Planetary Science XXXVI, (2005), 2187. Performance limits of new generation scintillators for planetary gamma-ray spectroscopy
- [37]. Dorenbos, P.; Marsman, M.; Van Eijk, C. W. E. In Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95; Delft University Press: Delft, 1995, p 148.
- [38]. Yanagida, T., Fujimoto, Y., Yamaji, A., et al. (2013) 'Study of the correlation of scintillation decay and emission wavelength', Radiation Measurements. Elsevier, 55, pp. 99–102.
- [39]. Weber M.J., J. Lumin., 100 (2002) 35 Inorganic scintillators: today and tomorrow
- [40]. Hofstadter R., Phys. Rev., 74 (1948) 100 Alkali halide scintillation counters
- [41]. Hofstadter R., Phys. Rev., 75 (1949) 796 The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals
- [42]. van Loef E.V.D., Thèse, University of Technology, Delft (2003) Halide scintillators
- [43]. Annenkov A.A., Korzhik M.V. and Lecoq P., Nucl. Instr. and Meth. A, 490 (2002) 30 Lead tungstate scintillation material
- [44]. Melcher C.L. & al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 50, No. 4 (2003) 762 Advances in the scintillation performance of LSO:Ce single crystals
- [45]. Moses W.W., Nucl. Instr. and Meth. A, 487 (2002) 123 Current trends in scintillator detectors and materials

- [46]. Bernard Ferrand , *Élaboration et caractérisation des cristaux massifs et en couches minces pour l'optique* © EDP Sciences, 2003 , " Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique" P6 .<http://dx.doi.org/10.1051/bib-sfo:2002807>
- [47]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Iodure_de_sodium
- [48]. Rajendra Adhikari, Qi Li, Richard T. Williams, Arnold Burger, and Koushik Biswas , *Journal of Applied Physics* 116, 223703 (2014); doi: 10.1063/1.4903766, DX-like centers in NaI:Tl upon aliovalent codoping P2.
- [49]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Iodure_de_c%C3%A9sium
- [50]. R. H. Bartram and A. Lempicki, "Efficiency of electron-hole pair production in scintillators," *J. Lumin.*, vol. 68, pp. 225–240, 1996.
- [51]. C. Brecher, A. Lempicki, S. R. Miller, J. Glodo, E. E. Ovechkina, V. Gaysinskiy, V. V. Nagarkar, and R. H. Bartram, "Suppression of afterglow in CsI:Tl by codoping with I. Experimental," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, vol. A558, pp. 450–457, 2006.
- [52]. R. H. Bartram, L. A. Kappers, D. S. Hamilton, A. Lempicki, C. Brecher, J. Glodo, V. Gaysinski, and E. E. Ovechkina, "Suppression of afterglow in CsI:Tl by codoping with II. Theoretical model," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, vol. A558, pp. 458–467, 2006.

III. Méthodes de calcul

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution plus facile, L'idée principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique de charges.

III.1. Equation de Schrödinger

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de petites particules comme les électrons et les noyaux d'atomes et aussi le comportement des molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Avec :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

H : son hamiltonien

L'hamiltonien exact du système résulte de la présence des forces d'interaction de Coulomb (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ...etc.) [1].

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II-2})$$

$T_e = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}$: L'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I}$: L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux- électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (\text{II} - 3)$$

La solution de l'équation (II-3) conduit à la résolution d'un problème à N corps via certaines approximations.

III.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur une approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [2,3]

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_e + V_{e-n} \quad (\text{II} - 4)$$

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

III.3. Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. **Douglas Hartree** (1927) proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes [6]. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Par exemple, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnée r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnée r_2 dans l'orbitale 2.

Ainsi, la fonction d'onde électronique qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) [7]:

$$\psi^{HP}(x_1; x_2; \dots \dots x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \dots \varphi_k(x_N)| \quad (\text{II} - 5)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [8]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [9]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree-Fock » prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger [10].

III.4. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\psi(x_1; x_2) = -\psi(x_2; x_1) \quad (\text{II} - 6)$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [11].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères, connue par la méthode de Hartree Fock, est proposée en 1930 [12, 13]. Cette méthode est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spinorbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [14].

On écrit le déterminant de Slater comme [15] :

$$\begin{aligned} \psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) &= |\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N)| \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \dots & \phi_k(x_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II} - 7)$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{P_q} P_q \{ \phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \} \quad (\text{II} - 8)$$

Où P_q est un opérateur de permutation, P_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (I-7), le facteur $(N!)^{-1/2}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [16]. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \psi^S | \psi^S \rangle = 1 \quad (\text{II} - 9)$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c-à-d le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [2]. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II} - 10)$$

Avec :
$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i + V(r_i) + U_i(r_i)$$

Et $V(r_i)$ donne par la formule suivante :

$$V(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II} - 11)$$

Où :

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_a \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - R_a|} \quad (\text{II} - 12)$$

$U(r_i)$: Le potentiel de Hartree

L'équation (I-8) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i + V(r) \quad (\text{II} - 13)$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique des ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

- ✓ Le premier terme est la contribution de Hartree.
- ✓ Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [20].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont

différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [21].

III.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [22, 23, 24, 25] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [23,24]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

III.5.1. L'origine de la DFT

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* [26] et *Enrico Fermi* [27, 28,29]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche.

Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système),

la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(\vec{r})$ définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [30]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II-14})$$

Où T : l'énergie cinétique, V_{ee} : la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique.

III.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les théorèmes Hohenberg et Kohn. Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) [31] sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

a. Théorème 01:

L'énergie totale de l'état fondamental E, est une fonctionnelle unique de la densité des particules par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 \quad (\text{II-15})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | V_{ext} + T | \varphi \rangle \quad (\text{II-16})$$

T : l'énergie cinétique

V : l'interaction inter particulaire qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

$F[\rho]$: représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G(\rho) \quad (\text{II} - 17)$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree.

b. Théorème 02 :

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II} - 18)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie. et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

III.5.3. Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [32] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_i décrit un système à N électrons sans interaction et soumis à un potentiel à effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$. Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électronique ψ_i qui minimisent l'énergie totale, les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente, l'équation est donnée par [9] :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II} - 19)$$

$\psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: Le potentiel ionique.

$$\Sigma V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II} - 20)$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II} - 21)$$

Où le potentiel effectif est de la forme:

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{II} - 22)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II} - 23)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II} - 24)$$

Donc, les équations de Kohn –Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II} - 25)$$

III.5.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave). Au voisinage d'un noyau atomique [33,34], le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 5).

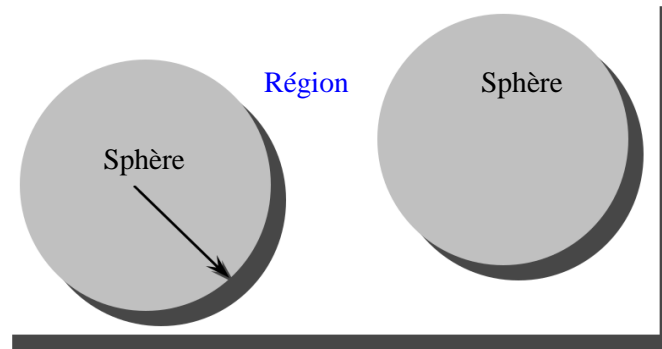


Fig. 5. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

Où :

R_a : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$: est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-27})$$

Où :

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.27) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [35].

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant

aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_a)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_a) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-28})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW's).

Les fonctions APW's sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l R_a$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.38). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_a R_a$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [36] et par *Andersen* [35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.5.5. La méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à

l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-29})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II-30})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-31})$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En

général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [37] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh [38]* a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ -Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- ✓ -La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semicoeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

III.5.6. La méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* : FP-LAPW) [39] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_a \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_a \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_a \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

La méthode FP-LAPW, développée par l'équipe de Schwarz, [40] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} (mt = muffin tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I.5), sont décrits par différents types de bases :

- **Région I** : Dans la sphère atomique mt , de rayon R_{mt} , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- **Région II** : Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « *cut-off* » $R_{mt} \times K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = *Full Potential*) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description

correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul [41].

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par *Blaha* et *Schwarz* depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FPLAPW [42].

III.6. Le code de calcul Wien2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [43-48].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [49], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [8]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

III.6.1.L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

- NN**: un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- LSTART**: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- SYMMETRY**: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- KGEN**: il génère le nombre de points **k** dans la zone de Brillouin.

- **DSART**: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

III.6.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0**: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1**: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE**: il calcule les états et les densités de coeur.
- **MIXER**: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

III.6.3. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

III.7. Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926)361.
- [2]. M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927)
- [3]. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [4]. Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [5]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [6] C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [8] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condensée de Bordeaux (14 sep 2004).
- [9]. M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [10]. V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..
- [11]. Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter*, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [12]. Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [13] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [14]. S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods*, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- [15] X. Blase, *DFT- les fondements*, Ecole Semat (2000).

- [16]Richard M. Martin, *electronic structure Basic Theory and practical methods*, Cambridge University Press (2004).
- [17]Rodolf Pollet, *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*, Cours M2, Paris sud.
- [18]. Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemitry* 2nd ed, Wiley (2004).
- [19]ML. Doublet, *Les Méthodes Corréls de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT*, Qalern (1999).
- [20]O.K. Andesen, Phys.Rev, B41, 7892 (1990).
- [21]. Charles Kittel, *Physique de l'Etat Solide* 7^e ed, Dunod (1998).
- [22]P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [23]R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the QuantumMany-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [24]R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [25]W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [26]L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376(1930)
- [27]E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [28]F. D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: 5390, 1944.
- [29]E. SchrÇdinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ",
- [30]Yves Depeursing, Thèse de Doctora N° 297 Soutenue pour l'obtension du Grade
- [31]P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev 136 (1964)864.
- [32]W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133
- [33]J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [34]R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [35]O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

- [36]D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [37]S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [38]D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [39]T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [40]D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [41]Badr-Eddine Nabil BRAHMI, thèse de doctorat, université de Tlemcen, (2013).
- [42]P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, «WIEN2k», Vienna University of Technology (2001).
- [43]P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna (1997).
- [44]K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [45]B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).
- [46]B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).
- [47]X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 81, 1038 (1998).
- [48]P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).
- [49]P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna (1997).
- [50]P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, «WIEN2k», Vienna University of Technology (2001).

IV. Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux NaI et CsI, en appliquant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales de ces composés. Ensuite, nous avons calculé les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux en utilisant l'approximation TB-mBJ, pour améliorer les résultats par rapport à l'approximation GGA-PBE.

IV.1. Détails des calculs

Dans ce mémoire les calculs sont effectués avec le code de calcul WIEN2K [01]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT et basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [02]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, On a choisi d'utiliser les deux approximations GGA et TB mBJ. D'un côté, on a utilisé l'approximation GGA pour calculer les propriétés structurales [Perdew et Wang][03]. De l'autre côté, et pour extraire les propriétés optoélectroniques, on a choisi d'utiliser l'approximation développée par Tran et Blaha titrer « TB mBJ » [04].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure), et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt} * K_{max}$ (ou R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes) [05]. La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul [06].

Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} qui on a choisis dans le calcul, sont résumées dans le tableau 1. Ce choix est effectué de sorte que d'assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin) et d'éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin). Le paramètre de coupure $R_{K_{max}}(R_{mt}^{min} * K_{max})$ où R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres [07]. G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges. Il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [08].

Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$) noté ($R_{mt} K_{max}$). Ce produit représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle [09].

Le deuxième paramètre est le nombre des points spéciaux utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale...).

Les équations de Khon-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur les composés NaI et CsI est rassemblé dans le tableau (1).

Tableau.1. Choix des paramètres inclus dans le calcul pour les composées CsI et NaI.

	R_{mt}	$R_{mt}^{min} K_{max}$	k -points	Shift	l_{max}	G_{max}
CsI et NaI	2.5 (pour les 3 atomes)	8	1000	14	10	0.08

Il est à rappeler que les configurations électroniques pour tous les atomes chimiques sont les suivantes : I : $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$, Cs : $[Xe] 6s^1$, Na : $[Ne] 3s^1$

IV.2. Propriétés structurales

Pour calculer les constantes du réseau, le module de masse (B) et la dérivée de la pression du module de masse (B'), l'équation d'état de Birch – Murnaghan a été utilisée [10]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{III} - 1)$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

Tableau 2. Les positions atomiques pour les structures des composés CsI et NaI

	<i>CsI</i>			<i>NaI</i>		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>Cs et Na</i>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<i>I</i>	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000

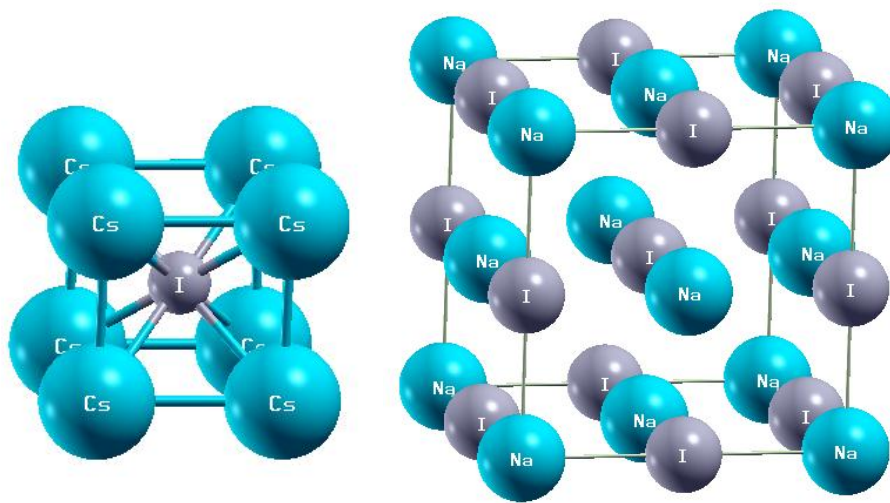


Fig. 6. Structure cristalline des composés CsI,NaI.

Dans les figures 7 et 8, Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CsI et NaI, par l'utilisation de la GGA-PBE et GGA-PBEsol comme potentiel d'échange et de corrélation.

Dans le tableau 3 nous regroupons nos valeurs obtenues comparées aux valeurs expérimentales et celles issues de la littérature. Les résultats obtenus par la fonctionnelle GGA-PBEsol sont les plus proches des valeurs expérimentales, ce qui montre l'accord avec ce qui est connu pour cette fonctionnelle dans la prédiction de ces paramètres dans les matériaux solides.

Tableau 3. Paramètres du réseau, module de compressibilité B et son dérivé B' , en utilisant l'approximation GGA pour les structures cubiques et orthorhombiques des composés NaI , CsI

		$a=b=c$ (Å°)	B (GPa)	B'
<i>CsI</i>	<i>Nos calc. Pbe</i>	4.667	9.691	5.271
	<i>Nos calc. Pbe-sol</i>	4.507	12.678	5.282
	<i>Expérimental</i>	4.545 [11], 4.566 [12]	11.9 [13]	5.93 [13]
	<i>Autre calc.</i>	4.635 [14]	12.21 [14]	4.39 [14]
<i>NaI</i>	<i>Nos calc. Pbe</i>	6.536	15.083	4.601
	<i>Nos calc. Pbe-sol</i>	6.406	17.083	5.282
	<i>Expérimental</i>	6.465 [15], 6.469 [16]	14.7 [17]	5.7 [17]
	<i>Autre calc.</i>	6.526 [18]	15.62 [18]	-

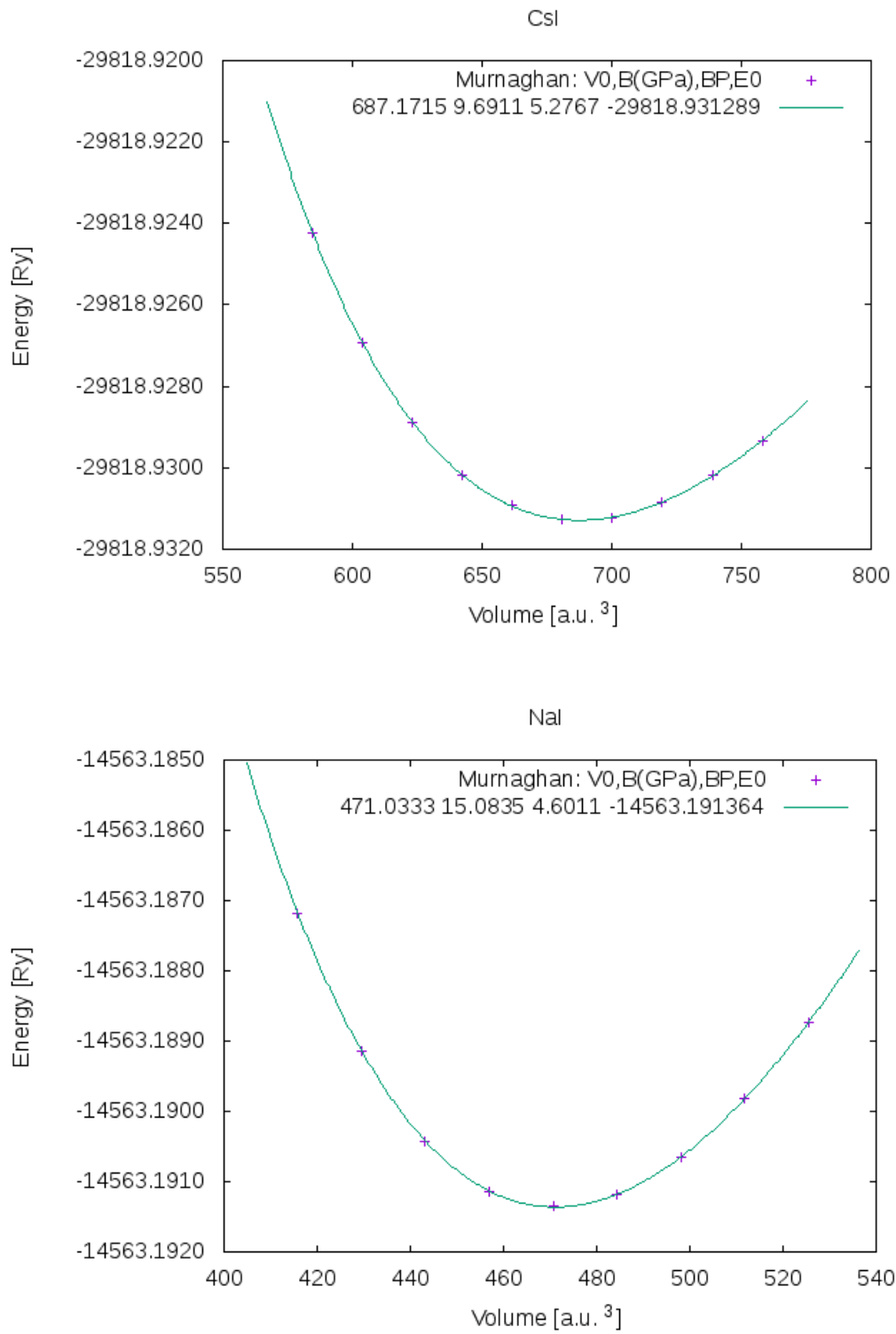


Fig 7. Énergie totale calculée en fonction du volume pour les composés NaI et CsI, en utilisant l'approximation Pbe.

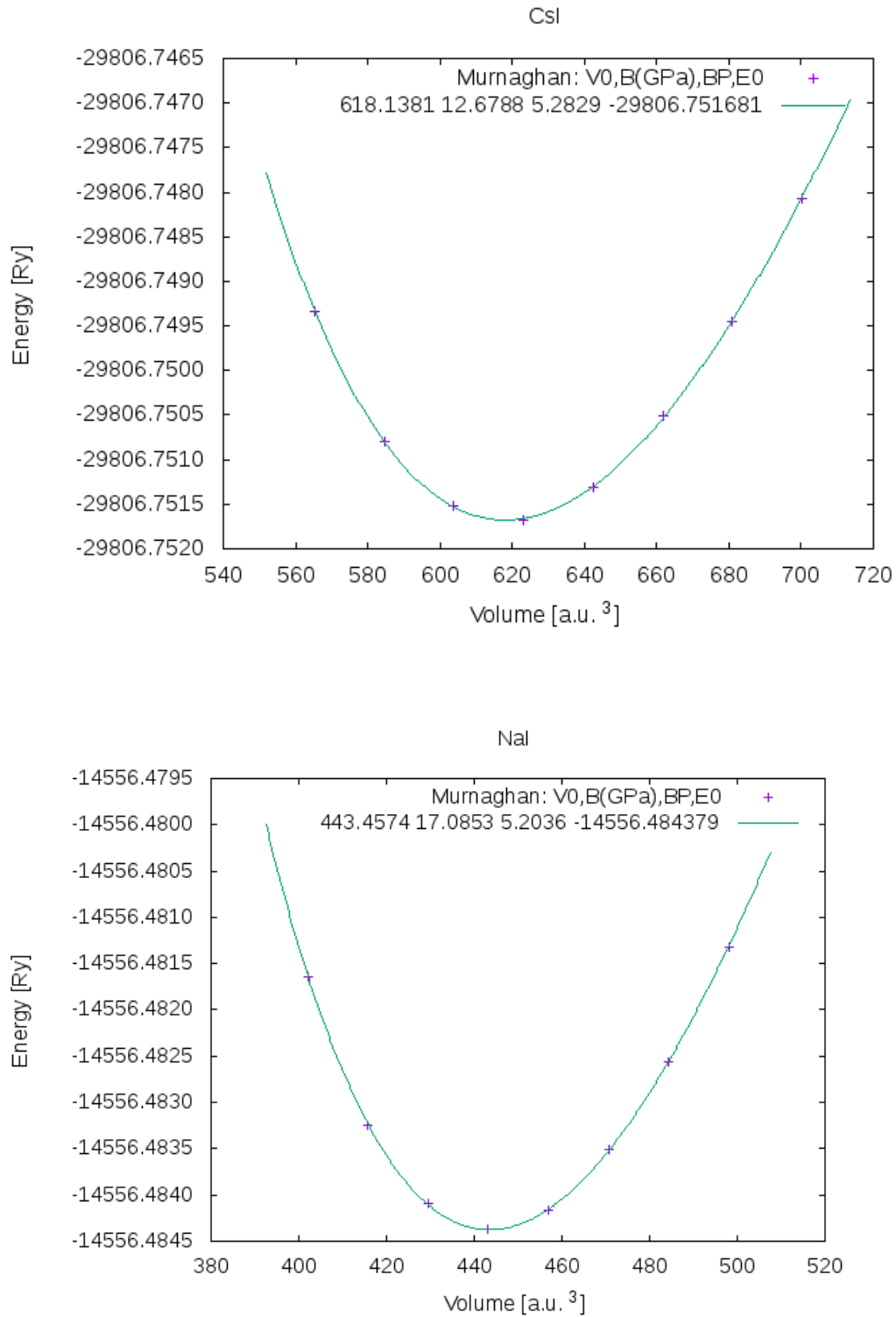


Fig 8. Énergie totale calculée en fonction du volume pour les composés NaI et CsI, en utilisant l'approximation Pbe-sol.

IV.3. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature électronique du matériau et les liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bandes et la densité d'états électroniques.

Avec les structures optimisées, nous avons calculé la structure de bande des composés CsI et NaI, en utilisant deux fonctionnelles (PBE, TB-mBJ). Les structures de bande, sont montrées dans les figures 14 et 15, et les bandes interdites associées sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4. Les valeurs des gaps énergétiques calculés avec les approximations GGA et TB-mBJ pour les structures cubiques des composés CsI et NaI

	<i>CsI</i>	<i>NaI</i>
Gap (eV) [PBE]	3.8	3.6
Gap (eV) [TB-mBJ]	5.2	5.6
Gap (eV) [Expérimental]	6.1 [20]	5.9 [19]
Gap (eV) [Autre cal. théorique]	3.9[14]	5.5 [18]

Le tableau montre que les valeurs TB-mBJ sont supérieures à celles des calculs PBE sous-estimés. Ce que l'on peut observer à partir de ce tableau, c'est que l'approche mBJ donne des meilleurs résultats concernant la valeur de gap énergétique par rapport aux autres approches. Les résultats révèlent que tous les composés étudiés sont des isolants ayant une bande interdite directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point de symétrie Γ pour les deux structures CsI et NaI.

La figure (9) et (10) représente la structure des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin.

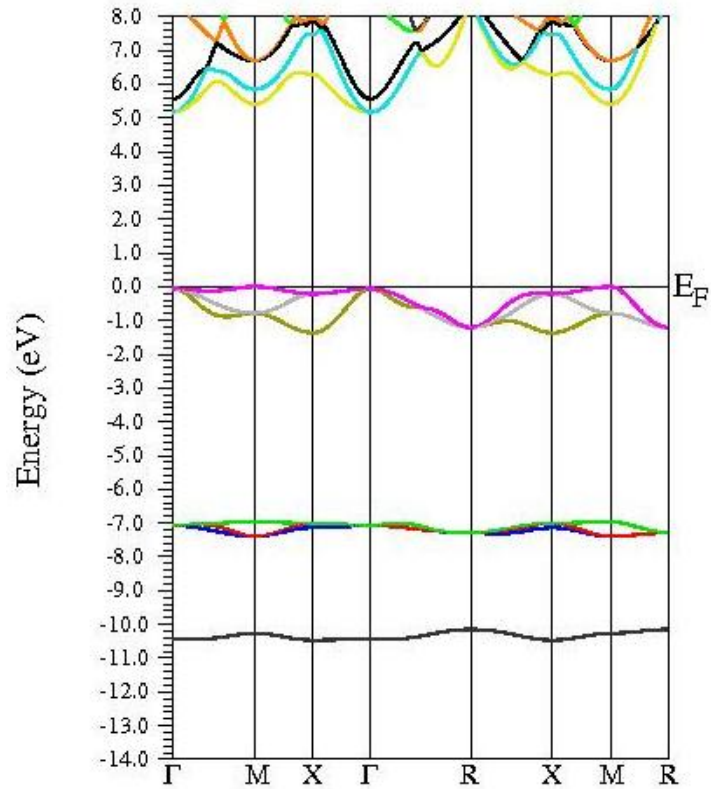


Fig . 9. Structure de bande obtenu par l'approximation mBJ, pour la structure CsI.

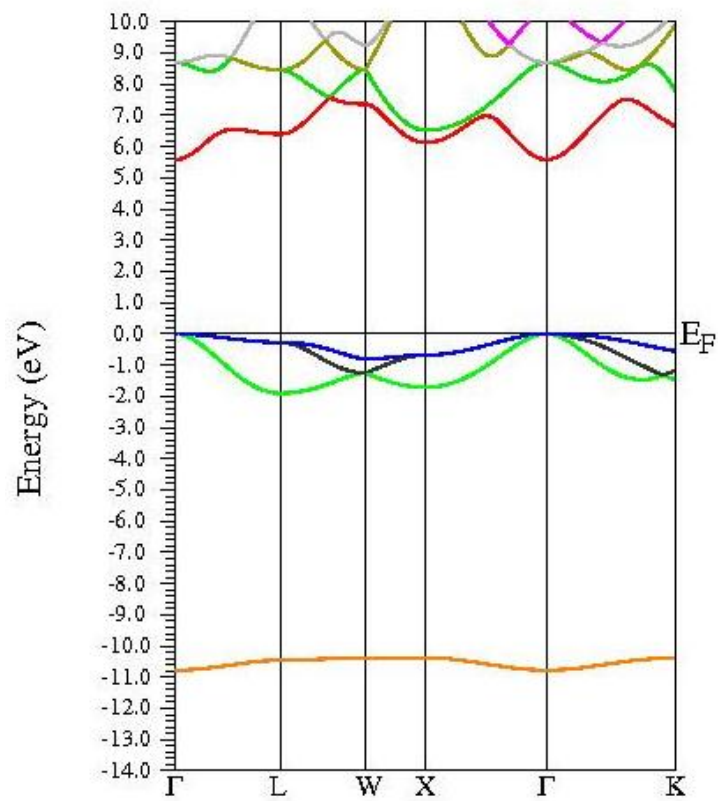


Fig. 10. Structure de bande obtenu par l'approximation mBJ, pour la structure NaI.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) partielles des composés *CsI* et *NaI* (Fig. 11 et 12) en utilisant l'approximation GGA.

Pour *CsI*, la région plus proche du niveau de Fermi a un caractère prédominant en I-p avec une contribution très moindre des Cs-s et du Cs-d. La bande de conduction est essentiellement dominée par les états Cs-d pour et hybridée avec Cs-s, Cs-p, I-s et I-p.

Pour *NaI*, la région de bande la plus élevée s'étendant de -2,1 à 0 eV est due à l'hybridation des états I-p, Na-s, Na-p et Na-d (moins de contribution de Na). La bande de conduction est due à l'hybridation des états Na-s, Na-p, Na-d, I-s, I-p et I-d.

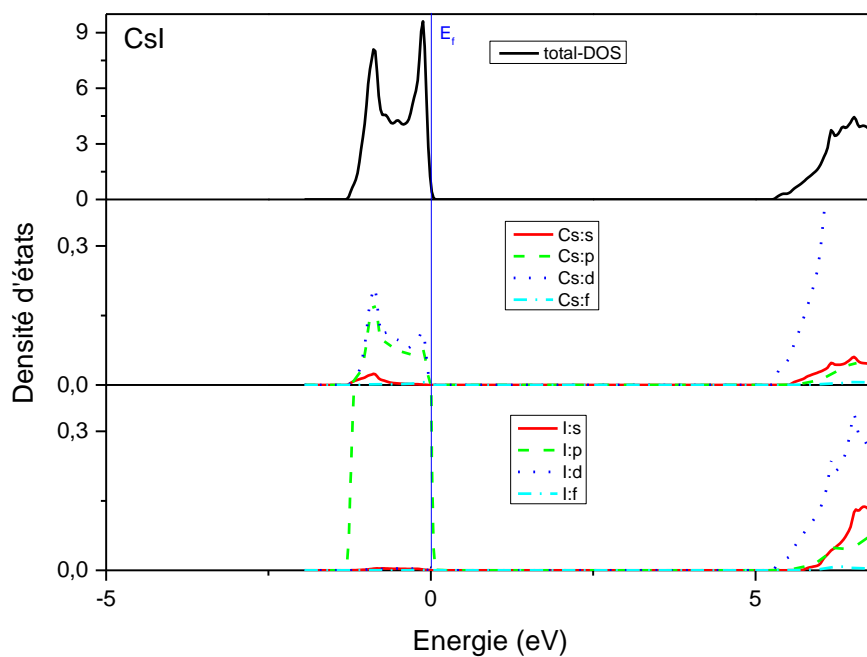


Fig. 11. Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le composé CsI calculée avec mBJ

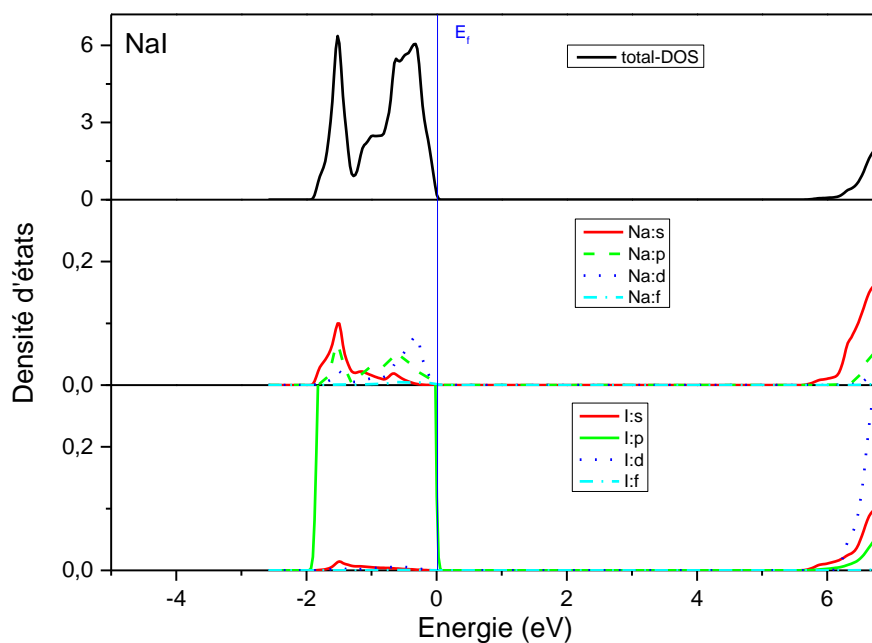


Fig. 12. Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le composé NaI calculée avec mBJ

IV.4. Propriétés optiques

L'importance de la physique des matériaux de l'état solide à basée sur les propriétés optiques, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission.

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III} - 2)$$

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est indispensable pour l'identification des diverses transitions interbandes dans les semi-conducteurs [21]. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [22]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III} - 3)$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'atténuation (extinction) $k(\omega)$ sont liés à la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = \left[\frac{1}{2} \left((\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III} - 4)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{1}{2} \left((\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III} - 5)$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn | P_{nn'}(k) | n'k \rangle|^2 f(k_n) (1 - f(k'_n)) M \quad (\text{III} - 6)$$

Avec :
$$M = \delta(E_n(k) - E_{n'}(k') - \hbar\omega) \quad (\text{III} - 7)$$

Dans cette équation :

- e est la charge de l'électron.
- M est la masse de l'électron.
- Ω est le volume de la maille.
- $f(k_n)$ est la fonction de distribution de Fermi.
- kn et $n'k$ sont les fonctions d'ondes de l'état initial (valence) et l'état final (conduction) correspondant à la même valeur du vecteur d'onde k .

- $E_n(k)$, $E_{n'}(k')$ et $h\omega$ sont respectivement les énergies de l'état initial (valence), l'état final (conduction) et de l'onde électromagnétique incidente.
- $\delta(E_n(k) - E_{n'}(k') - h\omega)$ est la deuxième règle de sélection pour les transitions et signifie qu'il ne peut y avoir de transitions que si la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est égale à l'énergie du photon. La première règle de sélection énonce que seulement les transitions directes sans changement du vecteur d'onde sont permises.

Dans notre travail, la compréhension des propriétés optiques de ces composés est la deuxième étape après avoir étudié ses structures électroniques. Nous avons utilisé la fonctionnalité TB-mBJ pour calculer les propriétés optiques des composés étudiés en raison de l'amélioration des valeurs de la bande interdite. Les calculs nécessitent un maillage dense de k points.

Les propriétés optiques de NaI et CsI sont décrites par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. La figure (13) montre la partie réelle (dispersive) calculée ϵ_1 et la partie imaginaire (absorbante) ϵ_2 en fonction de l'énergie des photons.

Dans la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ_2 , qui est liée aux transitions électroniques des états occupés aux états inoccupés [23]. La figure (13) de CsI et NaI montre respectivement un ensemble de pics allant de 5 eV à 8 eV et de 7 eV à 9 eV pour les composés CsI et NaI. Ces pics résultent principalement de la transition des états I-p à la bande de conduction.

Sur la figure (14), on peut voir l'indice de réfraction (pour les deux composés). Les indices de réfraction statiques $n(0)$ se révèlent être respectivement égaux à 1.68 et 1.71 pour CsI et NaI.

Le coefficient d'absorption α (Fig.15) est calculé à partir de la fonction diélectrique. Ce coefficient est observé dans la gamme autour de 6-16 eV, quand les composés absorbent le faisceau incident. Nous remarquons qu'il y a des pics d'absorption autour de 7.5 eV. Pour ces composés, le gap optique est d'environ 5.2 eV pour CsI et 5.6 eV pour NaI, en dessous de cette valeur, il n'y a pas de réponse de ces matériaux.

Les spectres de perte d'énergie électronique L (Fig.16) représentent la perte d'énergie par unité de longueur de l'électron rapide à travers le composé. Nous observons, à haute énergie, deux pics autour de 9.5 eV et 12 eV pour la structure CsI et 13 eV pour NaI. Ces pics notables sont définis comme des pics de plasmons, qui représentent les oscillations collectives de charge

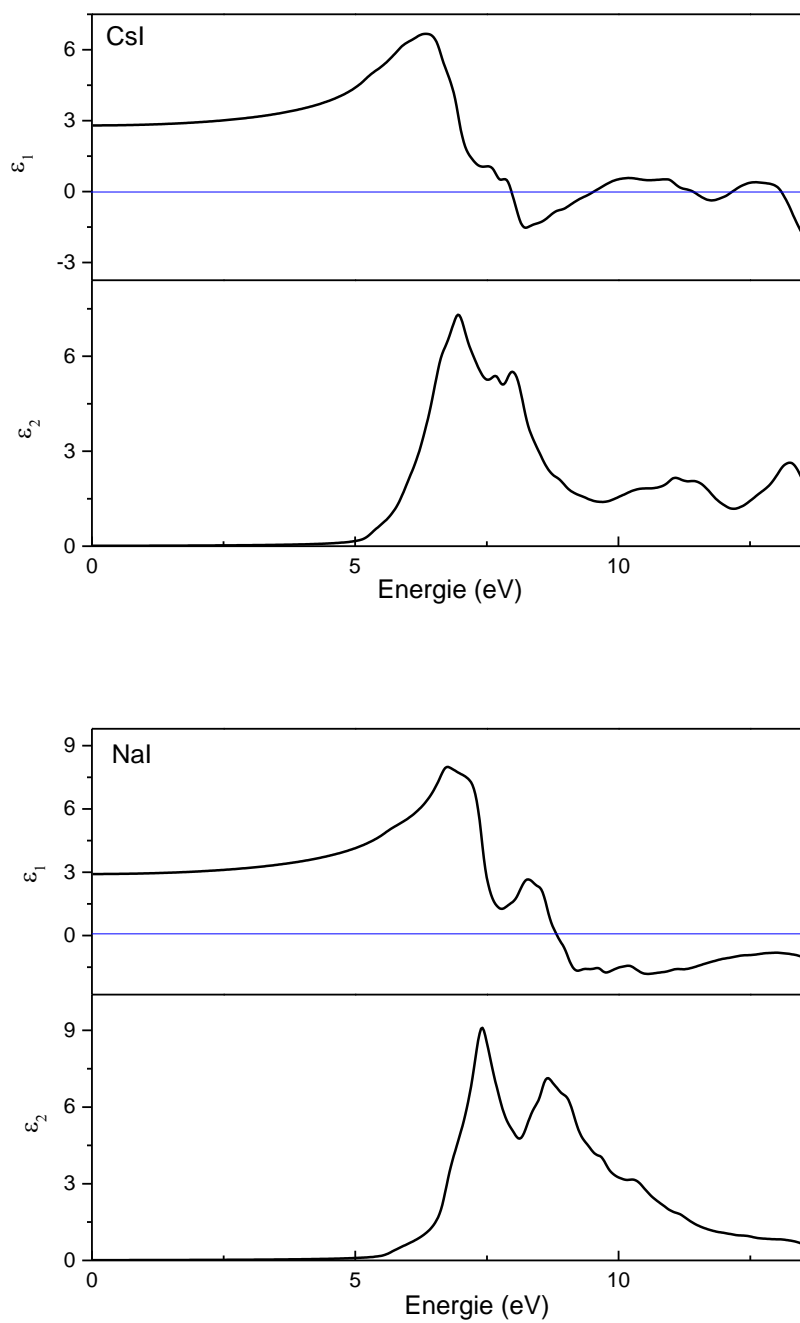


Fig. 13. Parties réelles (panneau supérieur) et imaginaires (panneau inférieur) de constantes diélectriques calculées pour les composés CsI et NaI calculées avec mBJ.

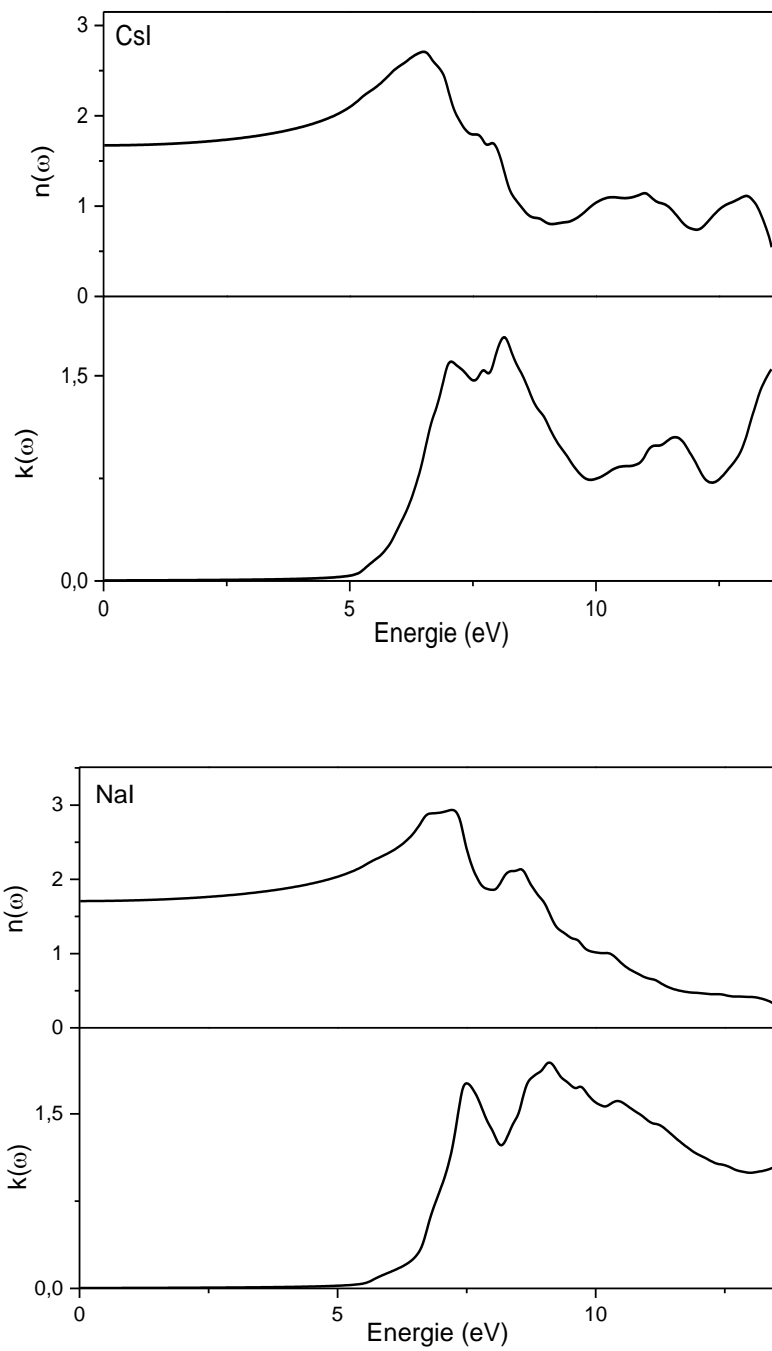


Fig. 14. Indice de réfraction (n) et coefficients d'extinction (k) pour les composés CsI et NaI calculées avec mBJ.

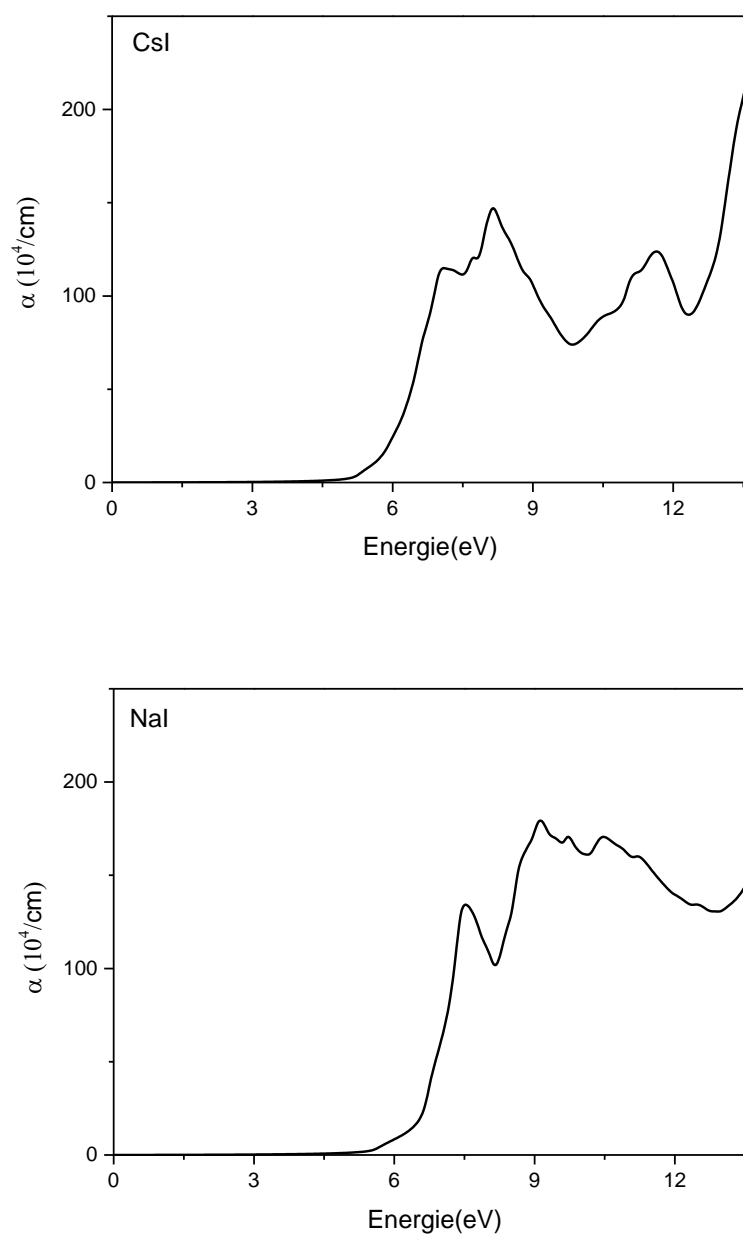


Fig. 15. Spectres d'absorption pour les structures cubiques des composés CsI et NaI calculée avec mBJ.

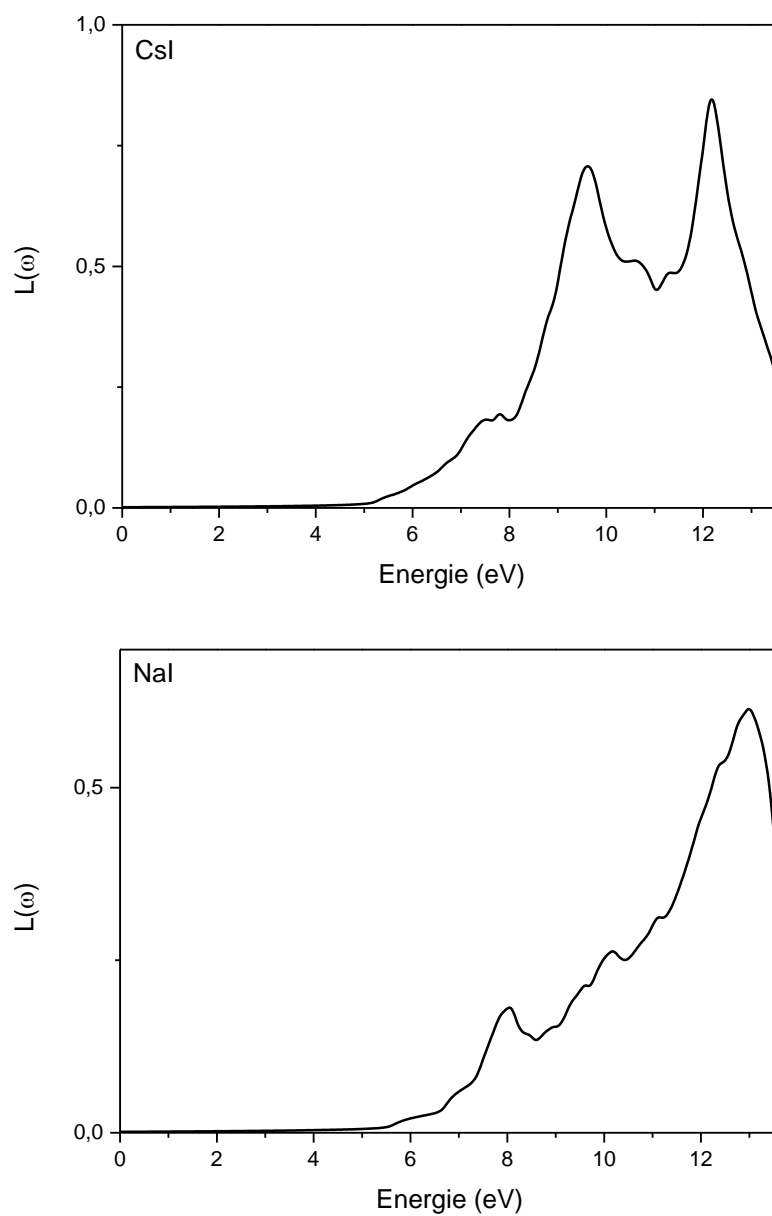


Fig. 16. Spectres de la perte d'énergie électronique pour les composés CsI et NaI calculée avec mBJ.

IV.5. Références

- [01] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- [02] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45.(1992) 13244.
- [03] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) ‘Generalized Gradient Approximation Made Simple’, Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 77(18), pp. 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865..
- [04] F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [05] Reguieg Soumia, «Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, université Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).
- [06] Bennacer. Hamza, «Contribution au développement des nouvelles cellules solaires à base de semi-conducteurs composés», thèse doctorat en science, université DL de Sidi Bel abbes, 2015.
- [07] Ouahrani Tarik, ‘Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW’, thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, 2011.
- [08] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka and Joachim Luitz, “Wien2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”.
- [09] Samia Lamraoui, ‘Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes’, Thèse de doctorat en science, Université Badji Mokhtar – Annaba, (2014).
- [10] Birch, F. (1947) ‘Finite elastic strain of cubic crystals’, *Physical review*. APS, 71(11), p. 809.
- [11] Morlin Z. ‘Phase transformation of thin caesium iodide layers at low temperatures. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 27 (1971) 2493-2494.

- [12] Antoniv I.P., Garapyn I.V., Tsal' N.A. 'Region of existence of the substituted solid solution $\text{CsBr}_x\text{I}_{1-x}$. Inorganic Materials' (translated from Neorganicheskie Materialy) 24 (1988) 1499-1500.
- [13] Satpathy, Sashi. "Electron energy bands and cohesive properties of CsCl, CsBr, and CsI." *Physical Review B* 33.12 (1986): 8706.
- [14] Ribeiro, R. M., et al. "Ab initio study of CsI and its surface." *Physical Review B* 74.3 (2006): 035430.
- [15] Danilov D.N., Leushina A.P., Zlomanov V.P.: 'T-x Phase Diagrams of the GeSe-GeI2 and NaI-GeI2 Systems. Inorganic Materials' (translated from Neorganicheskie Materialy) 42 (2006) 474-478.
- [16] Finch G.I., Fordham S.: 'The effect of crystal-size on lattice-dimensions'. *Proceedings of the Physical Society, London* 48 (1936) 85-94.
- [17] Sato-Sorensen, Yosiko. "Phase transitions and equations of state for the sodium halides: NaF NaCl, NaBr, and NaI." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 88.B4 (1983): 3543-3548.
- [18] Messaoudi, I. S., A. Zaoui, and M. Ferhat. 'Band-gap and phonon distribution in alkali halides' *physica status solidi (b)* 252.3 (2015): 490-495.
- [19] Brown, Frederick C., et al. "Extreme-ultraviolet spectra of ionic crystals." *Physical Review B* 2.6 (1970): 2126.
- [20] Hopfield, J. J., J. M. Worlock, and Kwangjai Park. "Two-quantum absorption spectrum of KI." *Physical Review Letters* 11.9 (1963): 414.
- [21] M.Fl_rez, J. M. Recio,E .Francisco,M.A .Blanco and A. Martin Pend_s,Phys. Rev.B66,(2002)144112.
- [22] E.Francisco,M. A. Blanco and G.Sanjurjo,Phys.Rev. B 63,(2001) 094107.
- [23] Ehrenreich, H. and Cohen, M. H. (1959) 'Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem', *Phys. Rev. American Physical Society*, 115(4), pp. 786–790. doi: 10.1103/PhysRev.115.786.

V. Conclusion

En utilisant la méthode ab-initio FP-LAPW, notre travail consiste à calculer les propriétés structurales, électroniques, et optiques des deux matériaux *CsI* et *NaI*. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA et mBJ.

Ce travail nous permet d'aboutir aux résultats suivants :

- Pour les paramètres de réseau d'équilibre, les résultats obtenus par la fonctionnelle GGA-PBEsol sont les plus proches des valeurs expérimentales, ce qui montre l'importance et l'accord avec ce qui est connu pour cette fonctionnelle dans la prédiction de ces paramètres dans les matériaux solides.
- Les résultats des structures de bandes révèlent que les deux composés étudiés sont des isolants ayant une bande interdite directe $\Gamma - \Gamma$ entre le maximum de bande de valence au point de symétrie et le minimum de bande de conduction. On remarque aussi que les valeurs TB-mBJ sont supérieures à celles des calculs PBE-GGA sous-estimés. Pour la région la plus élevée, les deux composés ont principalement le même caractère, contribuant principalement à la I-p en raison de la haute électronégativité de l'iode par rapport aux autres éléments.
- Dans la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ_2 , qui est liée aux transitions électroniques des états occupés aux états inoccupés. On observe des pics résultant principalement de la transition des états I-p à la bande de conduction.
- La valeur du gap optique pour les deux structures cubiques et orthorhombique de ces composés est presque la même, d'environ 5.2 eV pour CsI et 5.6 eV pour NaI ; en dessous de cette valeur, il n'y a pas de réponse de ces matériaux.

A la fin, on peut noter que la recherche dans le domaine de la scintillation a considérablement évolué dans plusieurs applications, ce qui nous invite à mentionner que le rendement lumineux à scintillation peut être amélioré en introduisant des phases d'impureté.

ملخص - تتنبأ الدراسة بالخصائص البصرية للنظام المكعب للمركبات CsI و NaI من خلال حساب بنية النطاق الإلكتروني في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم حساب دوال الحالة الأرضية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ذات الكمون الكامل (FP-LAPW). تم حساب القيم المحسنة لفجوة النطاق والخصائص الإلكترونية وكذلك البصرية بواسطة تقريبات mBJ. كشفت كثافة حالات المركبات المدروسة أن حالات I-p تسيطر على نطاق التكافؤ. وفي الأخير لفهم الخصائص البصرية، والتنبؤ بالطبيعة الخواص البصرية لهذه المواد، يتم رسم الأجزاء الحقيقية والتمثيلية من دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار ومعامل الامتصاص وأطياف فقد الطاقة. توضح هذه الدراسة استخدام كبير في الكواشف

Abstract - The study predicts the optical properties of cubic structures of CsI and NaI compounds through electronic band structure computation within the framework of density functional theory (DFT). The ground state functions are computed employing full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. Improved band gap values and the electronic as well as optical properties were calculated by Tran and Blaha modified Becke-Johnson (mBJ) functional. The studied compounds' density of states reveals that I-p states dominate the valence band. To understand the optical properties, the real and imaginary parts of dielectric function, refractive index, absorption coefficient, and energy loss spectra are plotted. The present study shows a great utilization in detectors.

Résumé - L'étude prédit les propriétés optiques des structures cubiques des composées CsI et NaI par le calcul de la structure de bande électronique en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code WIEN2K. Les valeurs de bande interdite améliorées ainsi que les propriétés électroniques et optiques ont été calculées par l'approximation Becke-Johnson modifié par Blaha et Tran (mBJ). La densité d'états des composés étudiés révèle que les états I-p dominant la bande de valence. Pour comprendre les propriétés optiques, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, de l'indice de réfraction, du coefficient d'absorption et des spectres de perte d'énergie sont tracées. La présente étude montre une utilisation élevée dans les détecteurs.