

Université MUSTAPHA
Stambouli



جامعة مصطفى أسطمبولي
معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et Modélisation Mathématique (LPQ3M),
Université de Mascara, Algérie.

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle (LMD)

Spécialité : Physique

Option : Les matériaux pour les énergies nouvelles.

La modélisation des nouveaux matériaux luminescents

Présentée par : M^{elle} Baira Melouka

Le 12 / 06 / 2019

Devant le jury :

Président	Baltach Hadj	Professeur	Université M. S. de Mascara
Examineur	Soudini Belabbes	Professeur	Université de sidi bel abbés
Examinatrice	Fasla-Louhibi Souad	Professeur	ENP d'Oran
Examinatrice	Riane Houaria	MCA	Université de M. S. de Mascara
Encadreur	Sahnoun Mouhammed	Professeur	Université M. S. de Mascara
Co-Encadreur	Bekhti-Siad Amaria	MCA	Université M. S. de Mascara

Année Universitaire : 2018-2019

Remerciements

Je remercie mon dieu **ALLAH** qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire, et qui m'a donné la volonté, la capacité et la santé pour exécuter ce travail.

A l'issue de la rédaction de cette thèse, je suis convaincue qu'elle est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes par leurs générosités, leurs bonne humeur et de leurs intérêt manifestés à l'égard de ma recherche.

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, **Monsieur SAHNOUN Mohammed** pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse de chaleureux remerciements à ma co-directeur de thèse, **Madame BEKHTI-SIAD Amaria**, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec elle.

J'exprime toute ma gratitude à **Monsieur BALTACHE Hadj**, Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli-Mascara qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Un grand merci à **Madame RIANE Houaria**, Maître de Conférence A à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie aussi **Monsieur SOUDINI Abbes**, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, d'avoir accepter d'examiner ce travail au sein du jury.

Je remercie également **Madame FASLA-LOUHIBI Souad**, Professeur à L'ENP d'Oran, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Les années de préparation de cette thèse se sont déroulées dans une ambiance agréable et chaleureuse grâce à mes collègues du laboratoire (LPQ3M). Je les remercie pour leur soutien et leur encouragements.

Tout est bien, qui finit bien. Dieu merci !!!



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à



*La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et
mon bonheur ; maman que j'adore.*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et
de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde
et te bénisse, à toi mon grand père.*

Mon cher père :

*Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance
en soi face aux difficultés de la vie.*

A mes beaux-frères et sœurs

A mes très chères amies

A tout Les physiciens et spécialement physiciens de l'Université de Mascara

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, je
vous dis merci.*



M^{elle} Baira Melouka (Naima)

Sommaire

<i>Liste des figures</i>	<i>i</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>ii</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>01</i>
Chapitre I	
<i>Théorie de la fonctionnelles de la densité (DFT)</i>	
I.1 Introduction	03
I.1.1 Equation de Schrödinger	03
I.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	04
I.1.3 Approximation des électrons libres (Hartree)	05
I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	06
I.2.1 Fondements de la théorie	06
I.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	06
I.2.3 Les équations de Kohn et Sham	08
I.2.4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	10
I.3 Les approximations utilisées en DFT	10
I.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	10
I.3.2 L'approximation des gradients généralisés (GGA)	11
I.3.3 Emploi du terme d'Hubbard	11
I.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	12
I.3.5 Le cycle auto-cohérent de la DFT	13
I.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	15
I.4.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	17
I.4.3 Développement en orbitales locales	18
I.4.3.1 La méthode LAPW+LO	18
I.4.3.2 La méthode APW+lo	20
I.5 Le code WIEN2K	22
I.6 Conclusion	24
<i>Références</i>	

Chapitre II

Matériaux luminescents

II.1 Rappels sur la luminescence	26
II.1.a. Structure et transition électroniques	26
II.1.b Définition de la luminescence	27
II.1.c Mécanismes radiatives	28
II.1.d Couleur de l'émission	29
II.2 Etat d'art de la luminescence	29
II.2.1 Modélisation de la phosphorescence	
II.2.1.1 Mécanisme de phosphorescence	30
II.3 Nature et notation des pièges	
II.3.1 Nature des défauts	32
II.3.2 Notation des défauts	34
II.3.2.1 Notation de Kröger-Vink	34
II.4 Ions terres rares	34
II.4.1 Choix d'Eu ³⁺	35
II.5 Etude bibliographique sur les matériaux binaires ZnO, GaN	
II.5.1 Oxyde de zinc (ZnO)	36
II.5.1.1 Propriétés structurales	36
II.5.1.2 Propriétés électroniques	38
II.5.1.3 Propriétés optiques	38
II.5.1.4 Matrice de ZnO dopé aux terres rares	40
II.5.2 nitrure de gallium (GaN)	41
II.5.2.1 Structure cristallographique	41
II.5.2.2 Propriétés optiques	42
II.5.2.3 Matrice de GaN dopé aux Eu ³⁺	42
II.6 Etude bibliographique sur les matériaux pérovskites ternaires AZrO₃ (A= Ba, Sr)	
II.6.1 Introduction	44
II.6.2 Propriétés du BaZrO ₃ dopé aux Eu ³⁺	45
II.6.3 Propriétés du SrZrO ₃ dopé aux Eu ³⁺	47
II.7 Conclusion	50
Références	51

Chapitre III

Résultats des binaires ZnO et GaN

III.1. Introduction	55
III.1.1 Détails de calcul	55
III.1.2 Les composés binaires ZnO et GaN	56
III.1.2.1 Propriétés structurales	56
III.1.2.2 Propriétés électroniques	
A) Structure de bandes	58
B) Densité d'états électroniques	60
III.1.2.3 Propriétés électroniques de ZnO avec les défauts (ZnO: V _{Zn} et ZnO: O _i)	61
III.1.2.3 Propriétés électroniques de ZnO :Eu ²⁺	63
III.1.2.4. Propriétés électroniques de ZnO :Eu ³⁺	65
III.1.2.5. Propriétés électroniques de GaN :Eu ³⁺	67
III.2 Conclusion	68
<i>Références</i>	69

Chapitre IV

Résultats des ternaires AZrO₃ (A = Ba, Sr)

IV. Les composés pérovskites ternaires BaZrO ₃ et SrZrO ₃	71
IV.1.3.1 Propriétés structurales	71
IV.1.3.2 Propriétés électroniques	
A) Structure de bandes	73
B) Densité d'états électroniques	74
IV.1.3.3 propriétés électroniques de SrZrO ₃ : Eu ³⁺ et BaZrO ₃ : Eu ³⁺	76
IV.4 Conclusion	78
<i>Références</i>	79
<i>Conclusion générale et Perspectives</i>	80
<i>Annexe</i>	82
<i>Références</i>	92

Liste des figures

Figure I.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.	14
Figure I.2: Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	16
Figure I.3: Organigramme du code Wien2k	21
Figure II.1: Structure électronique d'un matériau semi-conducteur ou isolant contenant des défauts.	26
Figure II.2: Mécanisme d'excitation et de désexcitation entre des niveaux ou des bandes d'énergie.	27
Figure II.3: Transitions radiatives dans (a) un activateur, (b) un exciton, (c,d) entre une bande et un niveau localisé ou (e) entre deux niveaux discrets	29
Figure II.4: Couleur de l'émission de luminescence en fonction de la longueur d'onde.	29
Figure II.5: Représentation du mécanisme de fluorescence et de phosphorescence.	30
Figure II.6: Mécanisme de phosphorescence.	31
Figure II.7: Niveaux électroniques localisés participant à la phosphorescence.	32
Figure II.8: Défauts ponctuels : (a) lacune, (b) interstitiel, (c) antisite et (d) dopant en substitution.	33
Figure II.9: Niveaux localisés associés à des lacunes anioniques V_X et cationiques V_M .	33
Figure II.10: Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc	37
Figure II.11: Spectres d'émission du (a) $Zn_{0,99}O: 0,01Eu^{3+}$, (b) $Zn_{0,985}O: 0,01Eu^{3+}$ et $Zn_{0,98}O: 0,01Eu^{3+}$, $0,01M^+$ ($M =$ (c) Li, (d) Na et (e)) K).	41
Figure II.12: Structure cristalline du matériau GaN.	42
Figure II.13: Spectre PL dans du GaN dopé à l'Eu. Les pics d'émission sont attribués comme les transitions de la coque intra-4f en ions Eu^{3+} , indiquées dans l'encadré.	44
Figure II.14: Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3)	45
Figure II.15: Spectres de photoluminescence de $BaZrO_3: Eu^{3+}$ et co-dopé avec Li^+ , Na^+ , K^+	46
Figure II.16: Structure cristalline du matériau $SrZrO_3$	47
Figure II.17: Spectre d'émission de $Sr_{0,97}Eu_{0,03}ZrO_3$ ($\lambda_{ex} = 267$ nm) montrant la variation de l'intensité de l'émission en fonction de la température (a); Intensité en PL relative de $Sr_{1-x}Eu_xZrO_3$ calcinée à 1350 °C en fonction de la concentration en Eu^{3+} (b).	48
Figure III.1: Structure cristalline de phase wurtzite du ZnO et GaN.	55

Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires ZnO et GaN.	56
Figure III.3: Structures de bandes du composé ZnO en utilisant les approximations: GGA et TB-mBJ	58
Figure III.4: Structures de bandes du composé GaN en utilisant les approximations: GGA et TB-mBJ	58
Figure III.5: Densité d'états totale et partielle du composé ZnO, en utilisant la GGA (figure de droite) et TB-mBJ (figure de gauche).	59
Figure III.6: Densité d'états totale et partielle du composé GaN, en utilisant la GGA (figure de droite) et TB-mBJ (figure de gauche).	60
Figure III.7: DOS totale et partielle calculé de ZnO avec le défaut O_i (ZnO: O_i).	61
Figure III.8: DOS totale et partielle calculé de ZnO avec le défaut V_{Zn} (ZnO: V_{Zn}).	61
Figure III.9: La densité d'états totale et partielle du ZnO : Eu^{2+}	63
Figure III.10: La densité d'états totale et partielle du ZnO : Eu^{3+} , Li^+ .	64
Figure III.11: La densité d'états totale et partielle du ZnO : Eu^{3+} , O_i .	65
Figure III.12: La densité d'états totale et partielle du ZnO : Eu^{3+} , V_{Zn} .	66
Figure III.13: La densité d'état totale et partielle du GaN : Eu^{3+} calculé par GGA+U ($U_{eff} = 0.06, 0.12, 0.20, 0.30$ Ry).	67
Figure IV.1: La structure cubique des matériaux $AZrO_3$ (A = Ba, Sr).	70
Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés pérovskites ternaires $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$.	71
Figure IV.3: Structures de bandes du composé $BaZrO_3$ en utilisant les approximations: GGA et TB-mBJ	72
Figure IV.4: Structures de bandes du composé $SrZrO_3$ en utilisant les approximations: GGA et TB-mBJ	73
Figure IV.5: Densité d'états totale et partielle du composé $BaZrO_3$, en utilisant la GGA (figure de droite) et TB-mBJ (figure de gauche).	74
Figure IV.6: Densité d'états totale et partielle du composé $BaZrO_3$, en utilisant la GGA (figure de droite) et TB-mBJ (figure de gauche).	74
Figure IV.7. Densité d'états totale et partielle du $BaZrO_3$ dopé avec Eu^{3+} aux sites Zr (figure de gauche) et Ba (figure de droite).	76
Figure IV.8. Densité d'états totale et partielle du $SrZrO_3$ dopé avec Eu^{3+} aux sites Zr (figure de gauche) et Sr (figure de droite).	76

Liste des tableaux

Tableau II.1: Types de la luminescence.	27
Tableau II.2: Caractéristiques de quelques transitions principales observées pour Eu^{3+} .	36
Tableau II.3: Les caractéristiques de l'oxyde de zinc.	37
Tableau II.4: Quelques propriétés optiques de ZnO.	39
Tableau III.1: Paramètres de maille de GaN et ZnO en (Å) comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	57
Tableau III.2: Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques des composés ZnO et GaN.	59
Tableau IV.3: Paramètres de maille (Å), module de masse B (GPa) et son dérivé de pression (B') de BaZrO_3 et SrZrO_3 comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	71
Tableau IV.4: Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques des composés BaZrO_3 et SrZrO_3	73

Introduction Générale

Depuis toujours, l'homme a eu besoin de produire de la lumière. La première forme prise par les luminaires fut le feu. En effet, bien avant que nous utilisions l'électricité, l'homme utilisa le feu qu'il commença à domestiquer il y a de cela 790 000 ans. Avec le temps, ce feu fût de mieux en mieux maîtrisé. Durant l'antiquité, les grecs utilisèrent des lampes à huiles végétales. Plus tard, au Moyen-Age, on vit apparaître la bougie qui fit concurrence avec la chandelle. Jusqu'au XIXème siècle, le feu resta le seul moyen de s'éclairer avec pour combustible de l'huile ou du gaz naturels. Avec l'invention de la première ampoule à arc électrique par Humphry Davy en 1813, l'éclairage a connu un grand pas dans son évolution. Cependant, il existait un grand nombre de contraintes technologiques qui freinaient son développement. Mais avec l'arrivée de l'ampoule incandescente par Edison (1879), l'éclairage électrique connut un essor conséquent. Cette ampoule à incandescence au cours du temps fut améliorée mais elle possédait un défaut qu'aujourd'hui il n'est plus possible de négliger. Le rendement lumineux est bien trop faible (5 %).

Actuellement, les contraintes énergétiques ont imposé leur abandon au profit de lampes dites «à décharges» (lampes fluocompactes) jusqu'à l'apparition des lampes à diodes électroluminescentes. Pourtant, à chaque type de luminaire est associé avantages et inconvénients. La lampe à incandescence fût une source très répandue. Malheureusement, elle fût peu efficace en termes de rendement. De surcroît, elle avait une faible durée de vie (1000h). Pour remplacer ce type d'éclairage, d'autres technologies sont apparues telles que les lampes fluocompactes, halogènes etc.. . Le principal inconvénient de ces lampes vient du fait qu'elles contiennent des polluants tels que le mercure. Les orientations actuelles se focalisent sur les Diodes Electroluminescentes (DEL). Les DEL ont en effet beaucoup d'avantages (consommation faible d'électricité, longue durée de vie : quelques dizaines de milliers d'heures). Cependant, les DEL ont aussi des défauts (coûts relativement élevés, risque de dégradation de la rétine à cause d'émission UV etc. . .). Ces diodes sont à l'heure actuelle essentiellement à base de semiconducteurs de type III-V tels que le nitrure de gallium (GaN) (lumière bleue), le GaAlAs (lumière rouge), le GaInAlAs (émission infrarouge) etc... Malheureusement, ces diodes sont aussi composées d'éléments polluants tels que l'arsenic. Pour cela, les recherches actuelles sont basées sur de nouvelles générations de DEL composées de matériaux non nocifs pour l'homme et pour l'environnement. L'objectif de ce sujet de thèse est de contribuer au développement des DEL blanches à base des semi-conducteurs dopé avec différentes

terres rares comme par exemple l'euporium. Cette terre rare est utilisée principalement pour son émission rouge-orangé située à 615 nm. La contribution de ce dopant dans la matrice des composés suivant (ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃) permettrait donc d'envisager une DEL blanche monolithique. Dans ce manuscrit, il y sera présenté les travaux de cette étude avec le plan suivant.

 **Dans le premier chapitre**, on présentera une rapide description de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Bien qu'il s'agisse d'une théorie exacte dans son principe, sa mise en œuvre pratique dans un code de simulation nécessite un certain nombre d'approximations dont il faut impérativement contrôler la portée et l'influence sur la précision des résultats. En partant de l'approximation la plus simple; Celle de Hartree puis de Hartree-Fock on présentera la théorie de la fonctionnelle de la densité et les équations de Kohn-Sham. Telle qu'elle a été formulée par Hohenberg et Kohn, cette théorie est en principe exacte, la difficulté du problème réside dans la recherche d'une approximation adéquate pour le potentiel d'échange et de corrélation entre les électrons que contiens tous les termes à N-corps. Ensuite, on présentera le code WIEN2k utilisé dans le cadre de notre travail.

 **Dans le deuxième chapitre** il sera présenté un état de l'art sur les matériaux luminescents mais plus particulièrement sur (ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃) sous ses divers aspects: structural, optique, électronique etc. . . De plus, il y sera mentionné l'élément terre rare employé dans cette thèse : l'euporium

 **Dans le troisième et quatrième chapitres** ils y aura l'interprétation des résultats des différentes propriétés (structurales, électroniques) des matériaux (ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃) avec et sans dopage par Eu (terre rare) ainsi qu'un co-dopage des matériaux (ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃) par les ions Li⁺ et F⁻. L'interprétation des principaux résultats obtenus dans ce dernier chapitre y est effectuée.

 Enfin, dans la conclusion générale, on rappellera brièvement les résultats les plus marquants de cette thèse, ainsi que les perspectives à réaliser à moyen terme.

Chapitre I

**Théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT)**

I. Approche numérique

I.1 Introduction :

Les méthodes de modélisation numériques des matériaux ont connu un essor considérable ces dernières années, avec l'apparition de nombreux codes de calculs de la structure électronique des solides. La plupart de ces calculs sont dits *ab-initio*, c'est à partir des premiers principes et sans paramètres ajustables, et sont basés sur la fonctionnelle de la densité d'états (DFT). Ils permettent de déterminer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Le problème physique à résoudre est celui d'un système composé d'un grand nombre de noyaux atomiques répartis, dans une certaine géométrie, dans lequel baignent tous les électrons des atomes. En toute rigueur, la description d'un tel système exige la détermination de la fonction d'onde en résolvant l'équation de Schrödinger. Les différentes interactions électrons-noyaux, noyaux-noyaux et électrons-électrons de ce système à N corps ($N \sim 10^{23}$ pour un système macroscopique) rendent impossible toute résolution numérique de cette équation. Il est donc nécessaire de simplifier le problème en faisant appel à certaines approximations. L'une des premières approximations utilisée est celle de Born-Oppenheimer [1], dite adiabatique, où l'on considère les noyaux atomiques dans les positions figées et donc de considérer le mouvement des électrons indépendamment de celui des noyaux. Dans la pratique, pour un système cristallin, on calcule la structure électronique en fonction des paramètres de maille du réseau et on optimise la géométrie par minimisation de l'énergie totale du système. Dans ce chapitre, on donnera un aperçu sur le code de calcul basé sur le formalisme de la DFT qui est utilisé dans le cadre de ce travail de thèse : WIEN2K.

I.1.1 Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (I.1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_{\text{Total}} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

Ou:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des noyaux de masse } M_n. \quad (\text{I.3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des électrons de masse } m_e. \quad (\text{I.4})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.} \quad (\text{I.5})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{I.6})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.} \quad (\text{I.7})$$

Mais avec les connaissances mathématiques actuelles; la résolution de l'équation **(I.1)** en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien se ramène à la résolution d'un problème à N Corps. Résolution impossible c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation **(I.2)** dont les premières sont celles de Hartree **[2]** et Hartree-Fock **[3]** qui basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), que nous exposons ci-dessous.

I. 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer **[1]**, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (I.8)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

I.1.3 Approximation des électrons indépendants (Hartree)

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{Approchée} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (I.9)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

En 1930, Fock [3] a fait remarquer que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli, ce qui a comme conséquence de négliger un terme important : le terme d'échange. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui est antisymétrique dans l'échange de deux électrons.

Les équations de Hartree-Fock contiennent, en plus des termes de Hartree, un terme dit d'échange, ce dernier a une forme intégrale différentielle, il est non-linéaire et possède un caractère non local. Il s'en suit que ces équations sont difficiles à résoudre numériquement surtout lorsque le système étudié comprend un grand nombre d'électrons, ce qui est le cas dans les solides.

Cette approche constitue tout de même une étape très importante pour une théorie plus élaborée et plus prometteuse, la théorie de la fonctionnelle de la densité [5] (que l'on développera succinctement ci-dessous), capable de fournir une description plus réaliste des interactions électrons-électrons, notamment l'énergie d'échange et de corrélation.

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

I.2.1. Fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [6]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [7], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [8] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est $F[f(\mathbf{r})]$, où \mathbf{r} est une variable de la fonction f . La dérivée fonctionnelle est la quantité $\frac{\delta F}{\delta f}$ telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{I.10})$$

L'équation (I.10) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de $\delta\rho$. Comme il va l'être vu plus avant, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe $v(\mathbf{r})$. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique (I.8) utilisés en début de ce chapitre peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

I.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [7] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

a. Premier théorème :

« L'énergie totale d'un système est décrite par une fonctionnelle unique de la densité électronique de l'état fondamental ».

Ce théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H de la forme de celui utilisé en début de ce chapitre (I) le potentiel externe $V(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système. Comme $\rho(r)$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le nombre d'électrons du système, on a:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{I.11})$$

Connaissant la densité électronique $\rho(r)$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E_v[\rho]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(r) dr + V_{e-e}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (\text{I.12})$$

Où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement

la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

b. Deuxième théorème :

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E_v[\rho]$. Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, on a toujours $E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}]$.

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E_v[\rho]$ admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (\text{I.13})$$

La relation $\delta E_v = 0$ est donc vérifiée si :

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0 \quad (\text{I.14})$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E_v[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(r) dr = N$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelle d'une densité $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde $E[\psi]$ [9, 10]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

I.2.3 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_o[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.15})$$

Où : $T_o [[\rho(\vec{r})]]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H [[\rho(\vec{r})]]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{xc} [[\rho(\vec{r})]]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext} [[\rho(\vec{r})]]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc} [[\rho(\vec{r})]]$.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i=1, \dots, N \quad (\text{I.16})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{I.17})$$

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

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.18})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.19})$$

Les équations **(I.16)** correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation **(I.15)** est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans

le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

I.2.4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I.3 Les approximations utilisées en DFT :

Comme nous l'avons dit, il existe des approximations de la fonctionnelle d'échange corrélation. On peut les regrouper essentiellement en deux générations:

- ◆ LDA (Local Density Approximation).
- ◆ GGA (Generalized Gradient Approximation).

I.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (I.20)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (I.21)$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac (K_D) [11] comme approximation de ε_x :

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (I.22)$$

Avec $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [12]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation [13, 14]. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

I.3.2. L'approximation des gradients généralisés (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (I.23)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [15, 16].

Enfin il a été vu que ces deux méthodes peuvent parfois être utilisées conjointement, et il ne serait pas si surprenant que dans un futur proche, ces deux théories donnent naissance à une nouvelle théorie mixte dans laquelle la fonctionnelle d'énergie serait orbitalement dépendante et non plus densité-dépendante [17].

I. 3.3 Emploi du terme d'Hubbard

Au sein de systèmes présentant des électrons fortement localisés, l'interaction coulombienne de répulsion est telle que la GGA seule ne suffit pas à traiter correctement ces effets de corrélation, ce qui mène à une description erronée des propriétés électroniques du système. Par exemple, un matériau reconnu expérimentalement comme semi-conducteur peut être

prédit comme isolant, d'après les calculs théoriques. Dans ce cas il convient d'ajouter un terme, dit terme d'Hubbard [18], au potentiel effectif de l'atome considéré : on parle alors de LDA+U ou de GGA+U. Différentes voies sont possibles pour inclure ce terme au formalisme de la DFT, menant toutes à des résultats similaires. Parmi celles-ci, l'approche décrite par Dudarev et al. [19] fait intervenir un potentiel d'Hubbard effectif, U_{eff} , qui est la différence entre deux termes : le paramètre d'Hubbard U , et l'interaction d'échange J .

$$U_{\text{eff}} = U - J \quad (\text{I.24})$$

Ces paramètres seront directement intégrés à l'expression de l'Hamiltonien telle que décrite précédemment. Des études systématiques ont été réalisées afin d'établir, pour chacun des éléments de la classification périodique, le couple (U, J) donnant la description la plus précise des propriétés de l'atome concerné [18].

I.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [20], a été publiée par Tran et Blaha [21]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans les dernière versions du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [22] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [20] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la GGA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [21] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [22-25] et la méthode GW [25-27]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [21] a la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cv_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.25})$$

L'indice σ est la notation de spin. $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité d'électrons : $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$, et le terme $t_{\sigma}(r)$ est la densité d'énergie cinétique : $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}$ et le potentiel de Becke-Roussel (BR) [28] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{I.26})$$

Le terme x_σ dans l'équation (I.26) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.27})$$

Le facteur c dans l'équation (I.25) représente la principale modification qui se trouve dans la formule de la fonctionnelle.

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.28})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et ($\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire. Pour $c=1$, nous avons la reproduction du potentiel Beck et Johnson original.

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{I.29})$$

En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c [21]. Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7) [29]. En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [30], Tran et Blaha [21] ont utilisé l'équation (I.25) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (I.25) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange «exacte» est donnée par c .

I.3.5 Le cycle auto-cohérent de la DFT

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho_{int}(\vec{r})$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(\vec{r})$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité

de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I.30) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.30})$$

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après: (**Figure I.1**)

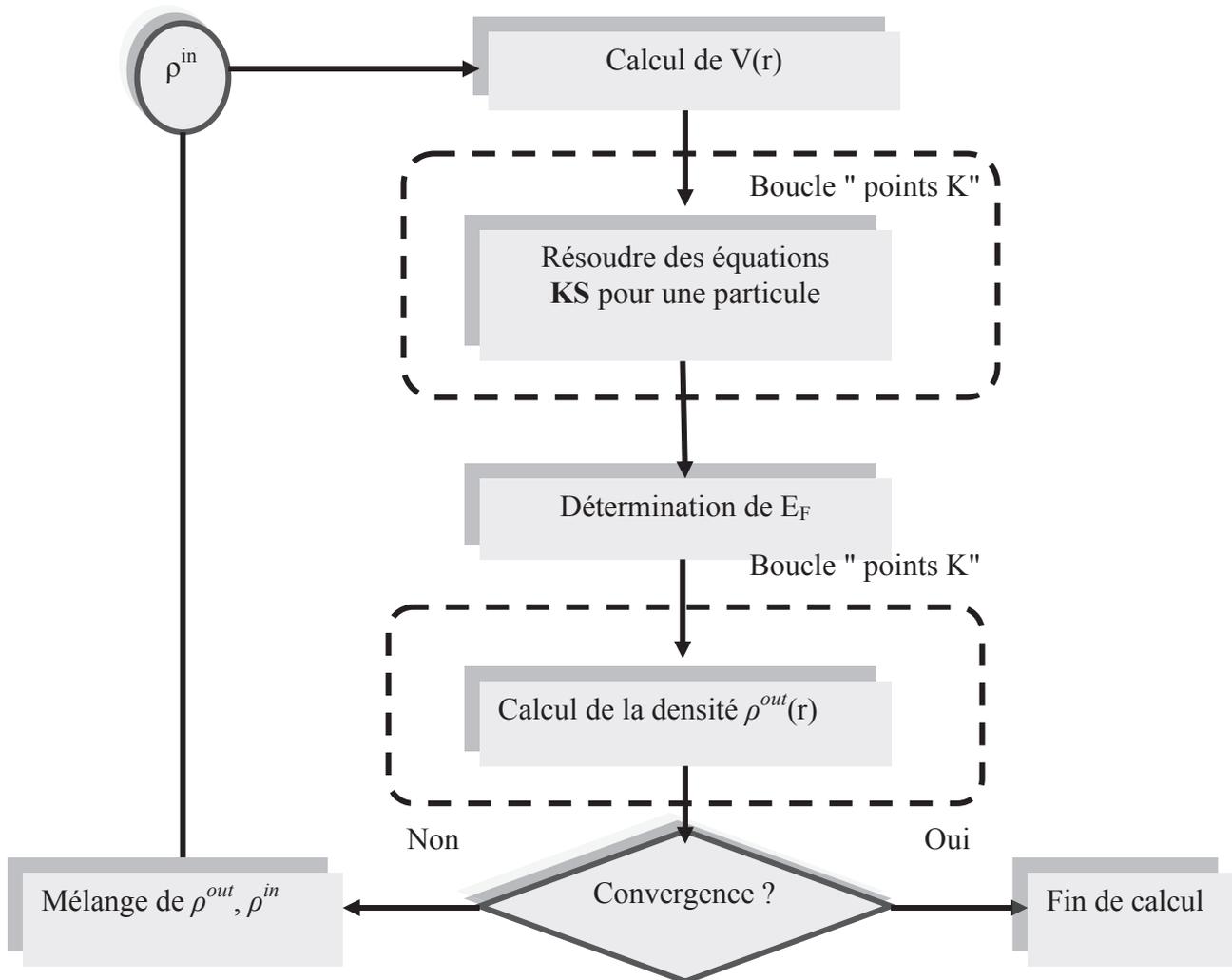


Figure I.1: Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

La résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) pour un système (Ne+Nn) corps en interaction n'est pas le cas simple, cette équation reste trop complexe, donc il faut faire appel à quelque approches, parmi ces approches l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Malheureusement ces approches restent toujours assez approximatives.

C'est pourquoi Hohenberg-Kohn [07] ont développé la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT qui présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sien de son formalisme, et qui permet de déterminer à l'aide de seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système en interaction.

Mais la DFT permet de reformuler le problème pas de la résoudre, pour cela c'est l'approche de Kohn-Sham [08] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie total: le terme d'échange corrélation. Ce terme qui est traité ensuite par deux approximations très courantes l'approximation de la densité locale LDA [08], et l'approximation du gradient généralisé GGA [15, 16].

En supposant connus les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Ce pendant une telle résolution est encore loin d'être évidente. Il va falloir donc recourir à des méthodes et des approches numériques parmi lesquelles on trouve LAPW [24].

I.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

I.4.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potential), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW)».

I.4.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

En 1937, J.C Slater [31] a développé une nouvelle méthode- la méthode des ondes planes augmentées (APW)- dans laquelle il a introduit l'approximation *muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Dans cette approximation la maille unité est divisée en deux régions : des

sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (**figure II-1**). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

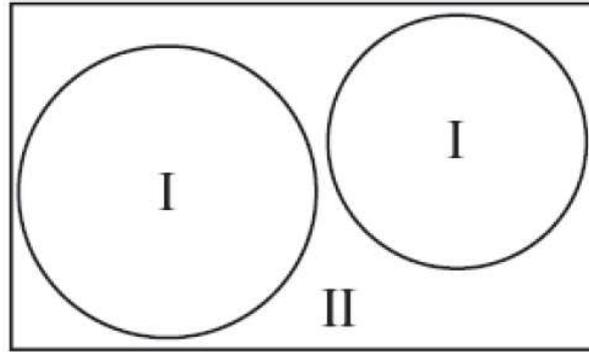


Figure I-2 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Alors la fonction d'onde $\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r, E)$ est de la forme :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_\alpha \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (\text{I.31})$$

Où $\Omega, u_l^\alpha(r, E), Y_{lm}(\hat{r}), A_{lm}^\alpha$, et R_α représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère «Muffin-Tin».

La fonction $u_l^\alpha(r; E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{I.32})$$

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère «Muffin-Tin» et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [21]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (I.33)$$

Dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- (i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- (ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^{α} en fonction des $C_{\vec{K}}$ à partir du développement en harmoniques sphérique des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}} j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{K} \right| R_{\alpha} \right) Y_{lm}^* \left(\vec{k} + \vec{K} \right) \quad (I.34)$$

Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{K} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (*Augmented Plane Waves*).

Dans cette méthode les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice \vec{K} . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k donné) 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.

I. 4.3 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [32]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux

pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [33, 34] et les métaux de transition [35, 36]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-coeur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de coeur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

I.4.3.1 La méthode LAPW+LO

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de coeur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semi-coeur » sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de coeur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [32] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-coeur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [24], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\phi_{\alpha', LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_a \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ (A_{lm}^{\alpha', LO} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha', LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha', LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO})) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_a \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (I.35)$$

Où :

C_{lm}^{LO} : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} .

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

I.4.3.2 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjostedt, Nordstrom et Singh [25] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (I.36)$$

Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha', lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ (A_{lm}^{\alpha', lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha', lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (I.37)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de \vec{k} et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les

orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

1.5 Le code WIEN2K

Une application réussite de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN2k, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [37]. WIEN2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

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

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion l_m pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de Brouillon.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du coeur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

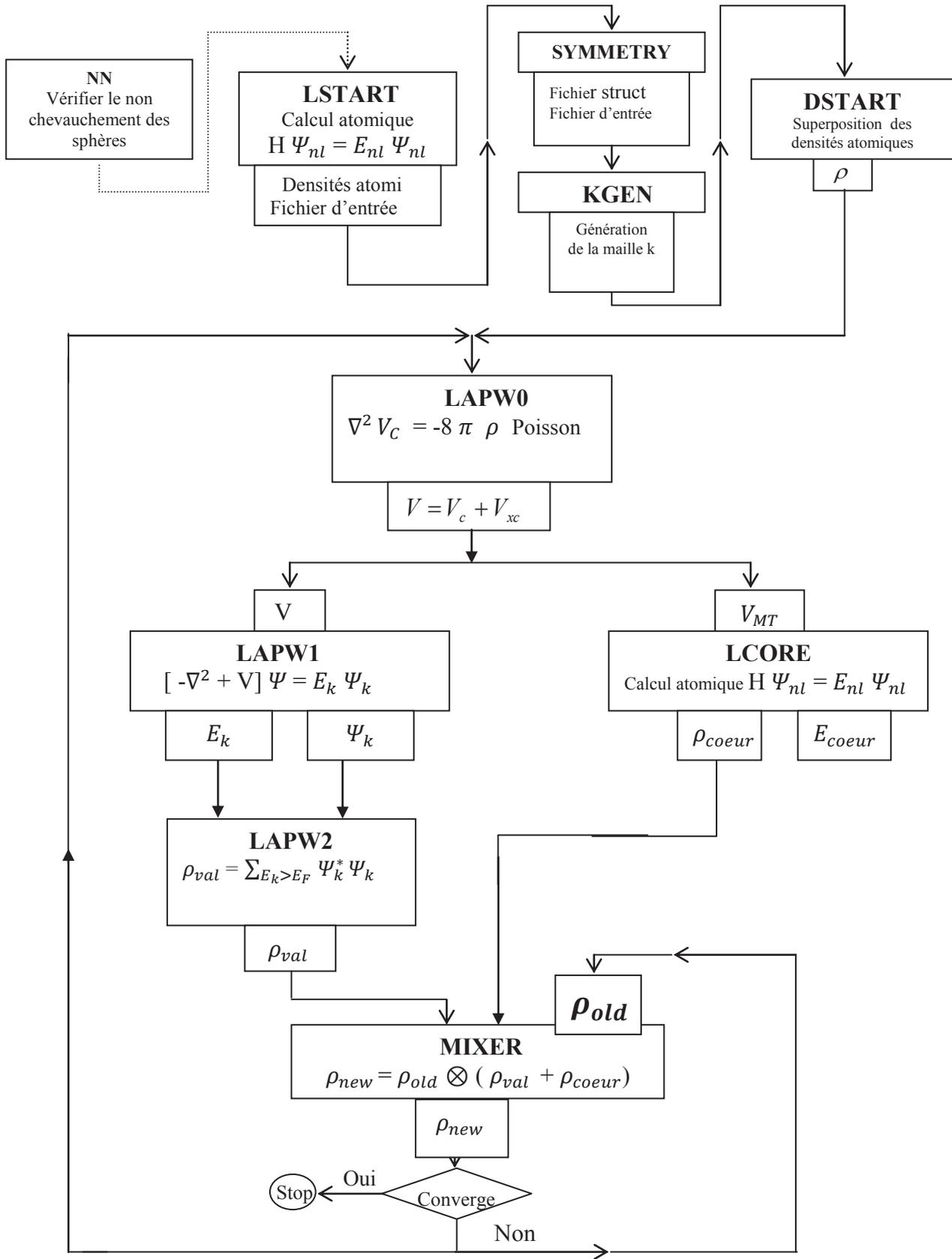


Figure I-3: Organigramme du code Wien2k [37].

Nous avons essayé d'exposer les principes généraux d'une méthode de premier principe LAPW [20] la méthode des ondes planes augmentées linéairement, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes plane augmentées APW de Slater [20, 38]. Dans cette méthode, pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions: le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LPAW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

Le but de la méthode LPAW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. A cette conséquence que la méthode LPAW a subi des améliorations, parmi lesquels on trouve la méthode LAPW+LO, établie par Singh [24] qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW. Ainsi que la Méthode APW+lo développée par Sjösted, Nordstrom et Singh [26] qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+LO.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les différentes approximations utilisées pour divers états électroniques dans un solide. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus avec une précision excellente comparativement à autres méthodes qui requièrent un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité a en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique au sein de son formalisme.

Ce type de méthodes est devenu très performant depuis les années 80 à cause de l'amélioration substantielle des algorithmes permettant de résoudre de façon auto-cohérente l'équation de Kohn-Sham en prenant les ondes comme des bases de composition.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre

principes généraux doivent être retenus concernant la relation des caractéristiques d'implémentation :

L'énergie cinétique peut être traitée de façon relativiste dans le cas des éléments légers. Une formulation relative de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.

Le choix de traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.

Les bases de type " orbitale localisée " ou orbital atomique (i.e numérique de type Slater et de type Gaussien) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodique. Les bases des "ondes planes" sont utilisées pour traiter les réseaux cristallins.

Le traitement de potentiel est étroitement lié aux choix de la base. À titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un " pseudo potentiel". De la même façon, une base "Augmented plane wave " n'a de sens que lorsque en appliquant les conditions aux limites périodiques.

Références

- [1] M. Born, J. R Oppenheimer, *Ann. Physic.* 84 (1927) 457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [3] V. Fock, *Z. Phys*, Vol. 61, P. 126, (1930). 62 (1930) 795.
- [4] H. Wung, J. Dong, *Phys. Rev. B*, Vol. 71 (2005) 035291.
- [5] K. Burke, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 150901.
- [6] (a) L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927) 542-548, (b) E. Fermi, *Rend. Accad.* 6 (1927) 602 , (c) E. Fermi, *Zeitschrift für Phys.* 48 (1928) 73, (d) E. Fermi, *Rend. Accad.* 7 (1928) 342.
- [7] P. Honenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B*, Vols. 1 sur 2136 (1964) 867.
- [8] W. Kohn et L. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [9] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 389 (1927) 457.
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293.
- [11] P.A. Dirac, *M. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [12] S.H. Vosko; Wilk, L. Nusair, *M. Phys. Rev. A.* 58 (1980) 1200.
- [13] A.D. Becke, *Physical Reviews A*, 38 (1988) 3098.
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 37 (1988) 785.
- [15] J. Perdew, In *electronic structure of solids*, Berlin: Academic verlag (1991).
- [16] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [17] P.J. Knowles; Schütz, M.; Werner, H.J. *Ab initio methods for electron correlation in molecules in Modern method and algorithms of Quantum Chemistry*, Volume 1, publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC) (2000).
- [18] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I.* *Physical Review B*, 44 (1991) 943.
- [19] S.L. Dudarev, et al., *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study.* *Physical Review B*, 57 (1998) 1505.
- [20] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys*, 124 (2006) 014104.
- [21] F. Tran et P. Blaha, *Phys. Rev. Lett*, 102 (2009) 226401.
- [22] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys: Condens. Matter*, 19 (2007) 196208.
- [23] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, *J. Chem. Phys*, 123 (2005) 174101.
- [24] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, and G. Kresse, *J. Chem. Phys*, 124 (2006) 154709.

- [25] L. Hedin, Phys. Rev, 139 (1965) 796
- [26] V. Faleev, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani, Rev. Lett. 93 (2004) 126406.
- [27] W. Aulbur, L. Jonsson et W. J.W. Solid State Physics, 54 (2000) 1.
- [28] A. D. Becke et M. R. Rousell, Phys. Rev. A, 39 (1989) 3761.
- [29] M. Shishkin, M. Marsman and G. kresse, Phys. Rev. Lett, 99 (2007) 246403.
- [30] A. V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, and A. Savin, J. Chem. Phys, 129 (2008) 124103.
- [31] J.C. Slater, Phys. Rev, 51 (1937) 846.
- [32] O.K. Andersen, Phys. Rev. B. 12 (1975) 3060.
- [33] D.J. Singh, Phys. Rev. B, 44 (1991) 7451.
- [34] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B, 42 (1990) 8858.
- [35] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B, 1441 (1991) 43.
- [36] D.J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B. 46 (1992) 5849.
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Vienna University of Technology Austria, (2001).
- [38] C. Lee, W. Yang et A. R. Parr, Phys. Rev. B. 37 (1988) 785.

Chapitre II

Matériaux luminescents

La phosphorescence est une luminescence longue, i.e. une émission lumineuse perdurant plusieurs minutes à plusieurs heures après l'arrêt de l'excitation. L'objectif de ce premier chapitre est tout d'abord d'introduire précisément les notions de luminescence, puis de phosphorescence.

II.1. Rappels sur la luminescence

II.1.a. Structure et transition électroniques

Les matériaux qui émettent de la lumière sous l'effet d'une excitation extérieure sont appelés : **les matériaux luminescents** que ce soit les semi-conducteurs ou les isolants. La bande de valence (BV) est constituée d'orbitales s et p de l'anion et la bande de conduction (BC) est constituée des orbitales du cation. Généralement les niveaux d'énergie permis existent dans la bande interdite (BI) du fait de l'existence de **défauts** ponctuels (dopants, lacunes...) ou étendus (dislocations...) dans la structure d'un cristal [1] (**Figure II.1**). La séparation spatiale entre les défauts implique une localisation des orbitales, traduite sur les schémas de structure électronique par une limitation en longueur des niveaux discrets associés aux défauts.

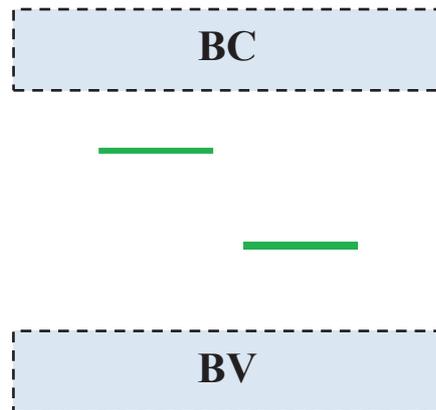


Figure II.1 : Structure électronique d'un matériau semi-conducteur ou isolant contenant des défauts.

Les transitions électroniques décrivent le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre (**Figure II. 2**). Selon la physique quantique, lorsqu'un électron d'un atome change de niveau, il effectue une "transition" : il échange de l'énergie avec son environnement, ces transitions ne peuvent se faire que par saut : elles sont quantifiées. L'électron se recombine avec le trou apparu sur E_1 en émettant une énergie $E_{ém}$. Dans le cas de transitions entre bandes, E_{exc} peut être légèrement inférieure au gap et induit une transition excitonique (électron et trou liés au sein d'une paire). Les transitions électroniques intra sites suivent les règles de sélection et sont permises ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$) (*voir annexe*), interdites ou partiellement autorisées du fait des mélanges d'orbitales.

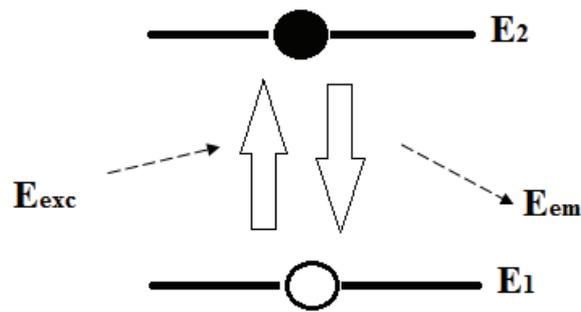


Figure II.2 : Mécanisme d'excitation et de désexcitation entre des niveaux ou des bandes d'énergie.

Le retour de l'état excité à l'état fondamental s'effectue par des **processus non radiatifs (phonons)**. Cependant, il arrive que la désexcitation s'accompagne de l'émission d'un rayonnement électromagnétique. Les phénomènes non radiatifs sont des phénomènes qui entraînent la perte de l'énergie d'excitation sans émission.

II.1.b Définition de la luminescence

On désigne par **luminescence** toute émission lumineuse, visible (380-770 nm) ou non (UV, IR...), qui résulte de la relaxation radiative d'états excités et dont l'excitation n'est pas d'origine thermique. Selon la nature de l'excitation, on parle de :

Tableau II.1 : Types de la luminescence.

<i>Type de luminescence</i>	<i>Mode d'excitation</i>
Photoluminescence	Absorption de la lumière (photon)
Radioluminescence	Radiation ionisante (rayon X, α , β , γ)
Cathodoluminescence	Rayon cathodique (canon à électron)
Electroluminescence	Champ électrique
Thermoluminescence	Chauffage après une période de stockage d'énergie (ex : irradiation radioactive)
Chimiluminescence	Réaction chimique (ex : oxydation)
Bioluminescence	Réaction biochimique
Triboluminescence	Force électrostatique et de friction
Sonoluminescence	Ultrason

L'incandescence n'entre pas dans la définition de la luminescence. Par ailleurs, il faut noter que la thermoluminescence, n'est qu'une stimulation thermique de la luminescence due à une des sources d'excitation précitées.

II.1.c Mécanismes radiatifs

Au cours de leur propagation dans le matériau, les photons peuvent être absorbés par les ions terres rares, qui passent ainsi dans un niveau d'énergie supérieur. Les ions excités vont ensuite retomber sur le niveau énergétique de départ en rendant le surplus d'énergie sous forme d'un photon. Tous ces phénomènes ont comme caractéristique commune l'absorption ou l'émission d'un photon. Ce sont donc des mécanismes radiatifs. Dans les matériaux semi-conducteurs ou isolants, les transitions électroniques à l'origine de la luminescence peuvent être :

Dans le cas de l'ion libre, les transitions sont régies par la règle de Laporte. Ces règles impliquent que les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité sont interdites. Ceci interdit théoriquement toute **transition intra-configurationnelle** (par exemple intra $d \rightarrow d$ (Mn^{2+} , Cr^{3+} ...) ou $4f \rightarrow 4f$ (Eu^{3+} ...)) ; par contre, les transitions dipolaires magnétiques sont permises (**transition inter-configurationnelles**). Entre configurations de parités opposées ($4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ (Eu^{2+} , Ce^{3+} ...), $sp \rightarrow s^2$ (Bi^{3+} , Sb^{3+} ...) ou moins couramment $d^9s \rightarrow d^{10}$ (Cu^+ , Ag)), les transitions dipolaires électriques sont permises, alors que les transitions dipolaires magnétiques ne le sont pas. Cependant, certaines transitions DE intra-4f ne sont permises grâce à l'effet du champ cristallin, qui mélange les configurations $4f^6$ et $4f^5 5d$, de parités opposées. On parle de transitions forcées, qui obéissent à la théorie de Judd Ofelt

- **Transferts de charge** : $d(Ti^{4+}, V^{5+}...) \rightarrow$ ligand, $4f(Eu^{3+}...) \rightarrow$ ligand ou intervalence métal \rightarrow métal (Fe^{2+}/Ti^{4+} dans le saphir...).

Les transitions intra-configurationnelles, entre niveaux électroniques $4f^n$ des terres rares trivalentes interdites de moment dipolaire électrique, sont peu intenses. Les transitions inter-configurationnelles et les transferts de charge donnent lieu à des émissions intenses, avec des décalages de Stokes importants et donc des pics larges.

La recombinaison radiative d'électrons libres de la bande de conduction avec des trous libres de la bande de valence est exceptionnelle, et toutes ces transitions mettent en jeu des processus localisés. Les transitions intra et inter-configurationnelles s'effectuent généralement dans des ions assez éloignés entre eux pour ne pas interagir (transition d-d de Cr^{3+} dans Al_2O_3) (**Figure II.3.a**). Les transferts de charge peuvent s'effectuer entre les cations et les anions de la matrice, mais au sein d'un exciton (transition $5d(W^{6+}) \rightarrow 2p(O^{2-})$ dans $CaWO_4$) (**Figure II.3.b**). Ils peuvent également se produire entre une bande et un niveau localisé

(Figures II.3.c et d) ou entre deux niveaux discrets (transition niveau donneur $3s(\text{Al}^{3+}) \rightarrow 3d(\text{Cu}^+)$ niveau accepteur dans ZnS) (Figure II.3.e).

Les ions à l'origine des niveaux discrets impliqués dans le processus de luminescence sont appelés **centres luminescents ou activateurs**. Les **luminophores** se notent alors **matrice: activateur** (rubis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$).

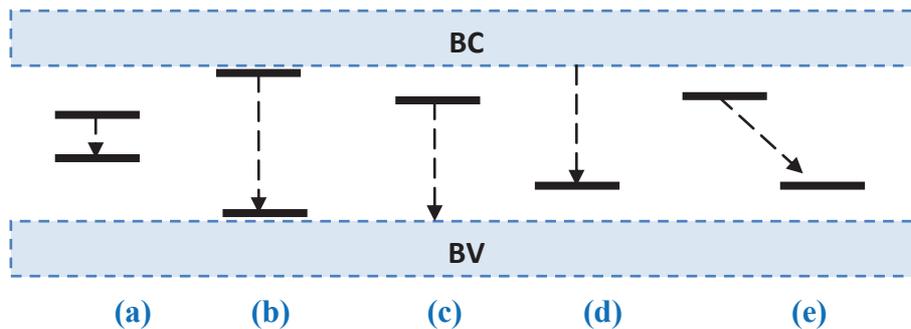


Figure II.3 : Transitions radiatives dans (a) un activateur, (b) un exciton, (c,d) entre une bande et un niveau localisé ou (e) entre deux niveaux discrets.

II.1.d Couleur de l'émission

Le domaine des radiations lumineuses est encadré par le domaine des radiations IR (infra rouge), et celui des radiations ultraviolettes (Figure II.4). La lumière visible par notre œil ne représente qu'une toute petite partie des ondes électromagnétiques (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nanomètres environ). La longueur d'onde de l'émission dépend évidemment de la nature de la transition et des espèces chimiques impliquées, mais aussi de l'environnement chimique des ions. Seules les transitions $4f-4f$ des terres rares Ln^{3+} sont très peu sensibles à l'environnement, du fait du caractère interne des orbitales $4f$.

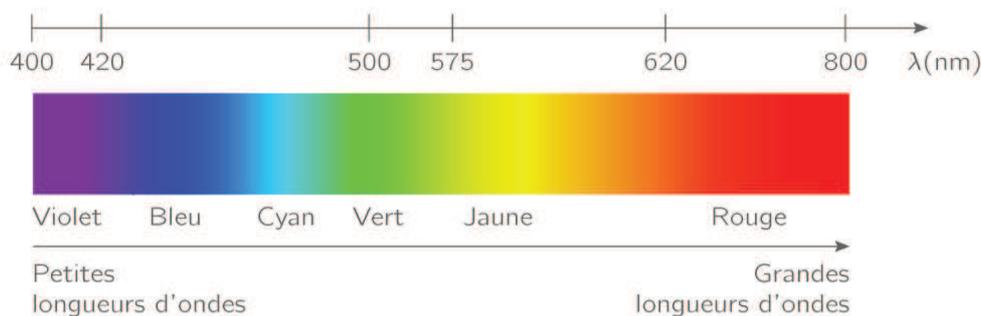


Figure II.4 : Couleur de l'émission de luminescence en fonction de la longueur d'onde.

II.2 Etat d'art de la luminescence

Différentes sources d'énergie peuvent être à l'origine de la luminescence. Par exemple, l'excitation des électrons peut être provoquée par des radiations électromagnétiques, on parle alors de photoluminescence. **La fluorescence** et **la phosphorescence** sont deux formes de photoluminescence. Après une excitation aux UltraViolets (UV), les électrons situés sur l'état fondamental vont migrer vers l'état excité. L'émission de lumière se produit lorsque les électrons se désexcitent et retournent sur le niveau fondamental. Cette émission de lumière va décroître de façon exponentielle avec le temps (*équation I.1*).

$$I(t) = I_0 \exp^{-t/\tau} \quad (\text{I.1})$$

Avec τ , constante de temps et I_0 intensité de luminescence à l'arrêt de l'excitation.

Une décroissance courte est attribuée à la fluorescence tandis qu'une décroissance longue est attribuée à la phosphorescence (**Figure. II.5**). On parle alors de durée de vie courte pour la fluorescence et de durée de vie longue dans le cas de la phosphorescence. Cette durée de vie longue pour la phosphorescence est attribuée à la présence d'états intermédiaires (**Figure. II.5**) dans lesquels les électrons se retrouvent piégés.

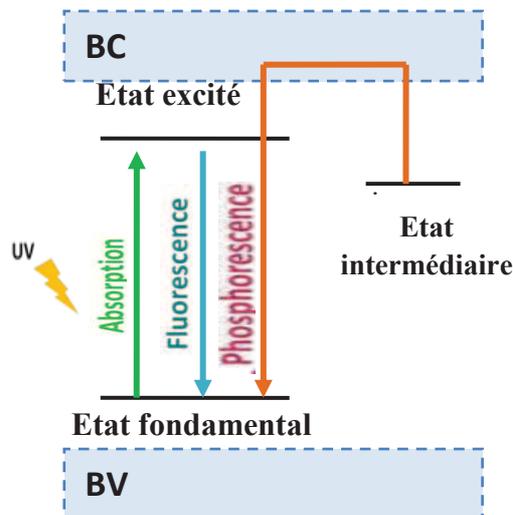


Figure II.5 Représentation du mécanisme de fluorescence et de phosphorescence.

II.2.1 Modélisation de la phosphorescence

II.2.1.1 Mécanisme de phosphorescence

Fluorescence et phosphorescence sont deux formes de photoluminescence, c'est-à-dire une émission de lumière consécutive à une absorption de lumière par l'existence d'un phénomène de **piégeage des électrons et/ou trous** formés lors de l'excitation du luminophore. Voyons de plus près la distinction entre ces deux phénomènes.

L'énergie thermique à température ambiante permet un dépiégeage progressif des porteurs de charges piégées, et la recombinaison radiative est donc différée.

Pour exemple, le mécanisme de piégeage d'un électron via la *BC* est représenté en **figure II.6**. Sous l'effet d'une énergie extérieure (rayonnement solaire par exemple), un centre luminescent est excité, et l'électron est délocalisé dans la *BC* (**Figure II.6.a**). Au cours de sa migration dans la bande, l'électron peut se trouver à proximité d'un défaut déficitaire en électron, sur lequel il se désexcite non radiativement. Du fait de la distance séparant le piège du centre luminescent (ou plus exactement, de l'absence de recouvrement orbitalaire entre les deux défauts), la recombinaison directe avec le trou n'est pas possible. Par ailleurs, aucun trou n'existant dans la *BV*, la transition vers cette bande n'est pas possible. Cet état métastable (**Figure II.6.b**) se maintient donc tant qu'une énergie suffisante n'est pas fournie à l'électron pour qu'il retourne dans la *BC*. Dans le cas de la phosphorescence, l'énergie thermique à température ambiante kT_{amb} est nécessaire et suffisante pour permettre le retour progressif des électrons dans la *BC* (**Figure II.6.c**). Après avoir migré à nouveau dans la *BC*, l'électron peut se retrouver à proximité du centre luminescent. Il se désexcite alors non radiativement sur le niveau excité de l'activateur oxydé, puis se recombine radiativement avec le trou resté sur le niveau fondamental. Durant cette étape de retour, l'électron peut également se trouver à proximité d'un autre piège et être ainsi repiéagé.

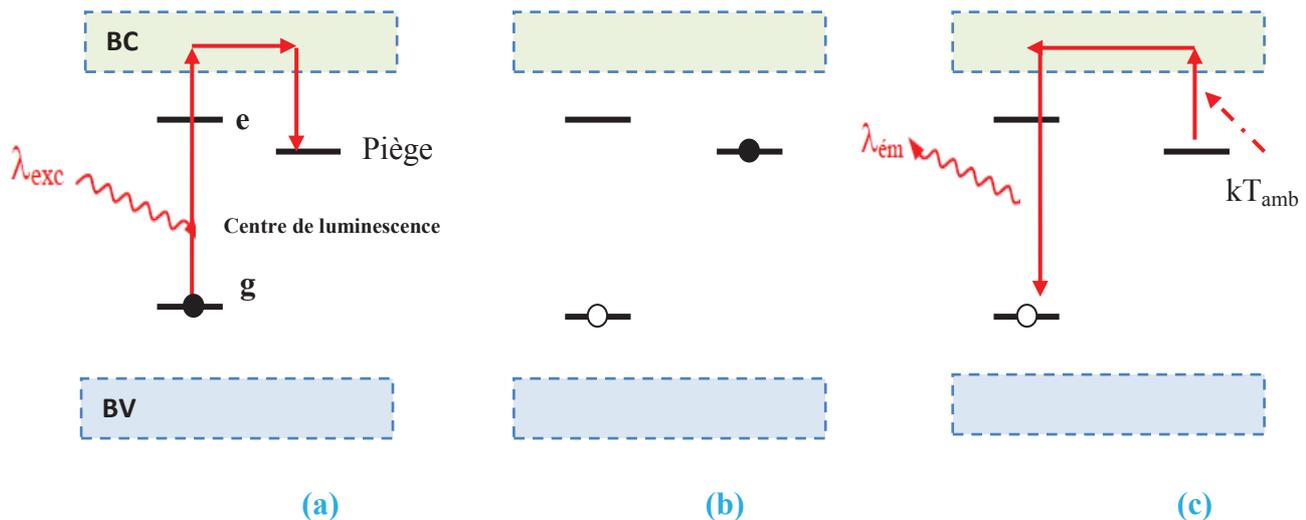


Figure II.6 : Mécanisme de phosphorescence.

Concernant les conditions à l'existence de la phosphorescence, on s'aperçoit que le phénomène de phosphorescence nécessite la présence de défauts introduisant des niveaux discrets dans la bande interdite (**Figure II.7**). Même si la phosphorescence peut être théoriquement associée à un transfert de charge entre la *BC* et la *BV*, tous les matériaux phosphorescents connus contiennent tout d'abord un activateur (généralement Eu^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Mn^{2+}). Un défaut supplémentaire peut éventuellement participer à l'émission quand le centre luminescent n'est pas le centre de recombinaison des charges piégées, i.e. dans le cas d'un transfert d'énergie. L'existence d'un **défaut piège** marque la distinction entre la fluorescence et la phosphorescence. Le piégeage peut s'effectuer sur des niveaux donneurs situés juste en-dessous de la *BC* (pièges à électrons), sur des niveaux accepteurs situés juste au-dessus de la *BV* (pièges à trous), ou bien sur les deux parallèlement si le gap est suffisamment petit (car il faut que l'électron situé sur le niveau excité de l'activateur et le trou sur le niveau fondamental puissent passer dans les bandes). L'énergie séparant le niveau piège de la bande est littéralement considérée comme la **profondeur du piège**, et est notée E_T . Elle correspond à l'énergie nécessaire pour libérer la charge piégée, i.e. à une énergie d'activation.

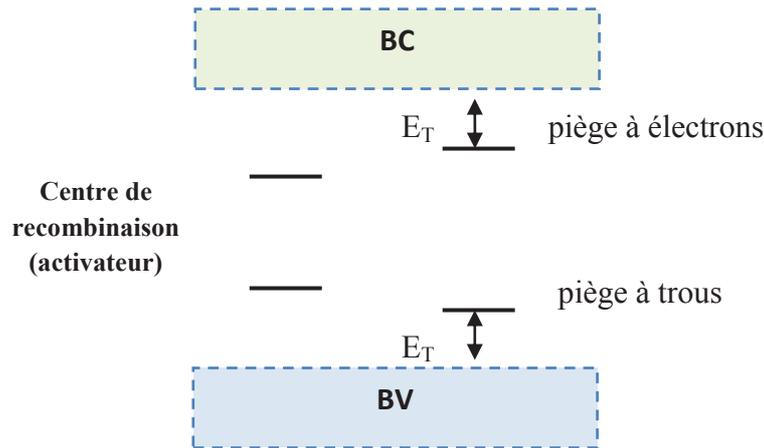


Figure II.7 : Niveaux électroniques localisés participant à la phosphorescence.

II.3 Nature et notation des pièges

II.3.1 Nature des défauts

Les pièges impliqués dans le phénomène de phosphorescence peuvent être des **défauts étendus ou ponctuels**, intrinsèques ou extrinsèques au réseau. Les défauts étendus peuvent être des dislocations, la surface ou des joints de grain. Les défauts ponctuels intrinsèques peuvent être des lacunes, si des atomes du cristal parfait sont absents (**Figure II.8. A**), des défauts interstitiels, si des atomes apparaissent hors des sites normalement occupés (**Figure II.8. B**), ou des antisites, si des atomes occupent le site d'un autre type d'atome (**Figure II.8. B'**). Les défauts ponctuels extrinsèques peuvent être des dopants ou des impuretés, suivant qu'ils ont ou non été volontairement introduits, situés en substitution des atomes du réseau (**Figure II.8. C et C'**) ou en position interstitielle.

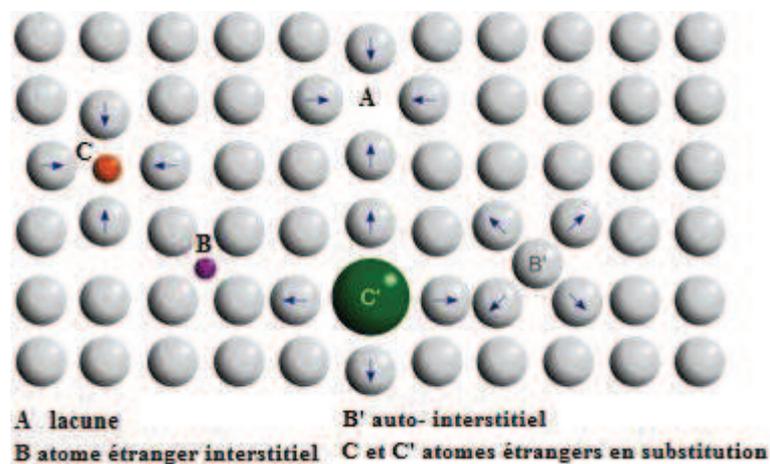


Figure II.8 : (A) lacune, (B) atome étranger interstitiel (B') auto-interstitiel (C et C') dopant en substitution.

Les niveaux localisés associés aux **lacunes** anioniques V_X sont dus aux orbitales cationiques pointant dans les lacunes et ne formant plus d'interaction antiliante. Ces niveaux se placent donc juste en-dessous de la BC (**Figure II.9**). De la même façon, les niveaux localisés associés aux lacunes cationiques, dus aux doublets non liants de l'oxygène dans un oxyde, se placent juste au-dessus de la BV . La force des liaisons existant précédemment entre l'atome absent et son environnement détermine l'amplitude de la stabilisation ou de la déstabilisation, et donc l'énergie séparant le niveau discret de la bande (soit E_T dans le cas où la lacune est un piège).

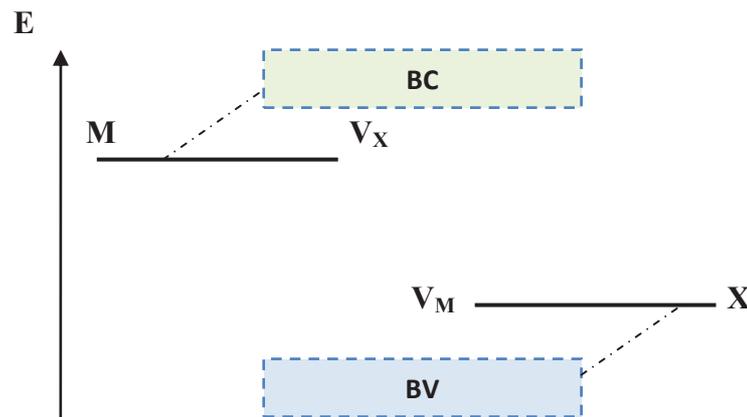


Figure II.9 : Niveaux localisés associés à des lacunes anioniques V_X et cationiques V_M .

II.3.2 Notation des défauts

Pour expliquer certaines propriétés extrinsèques des cristaux réels, on est amené à exprimer la formation des défauts comme un équilibre chimique ; il est nécessaire d'introduire un système de notation appelé notation de F.A. Kröger et H.J. Vink.

II.3.2.1 Notation de Kröger-Vink

La notation décrit :

- 1- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion).
- 2- La position de l'espèce (en insertion ou en interstitiel).
- 3- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc X_Y^c avec :

- X la nature chimique, «V» pour une lacune, «e» pour un électron libre ;
- Y la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit «i» pour interstitiel ; c la charge relative, une apostrophe «'» pour une charge relative négative, un point «•» pour une charge relative positive, rien ou une croix «x» pour une charge neutre.

En exemple, on peut citer,

- $V_{Sr''}$ lacune d'ion Sr^{2+} (charge efficace = $0-(+2)$)
- Dy_{Sr} • ion Dy^{3+} en substitution de Sr^{2+}
- e' et h' électron et trou libres.

Plus spécifiquement, les lacunes d'oxygène sont notées $V_O^{\bullet\bullet}$, F^+ ou F suivant qu'elles piègent aucun, un ou deux électrons. Les associations d'éléments de structure sont représentées en indiquant entre parenthèses les éléments associés et, après la parenthèse, la charge efficace de l'ensemble.

L'introduction de dopants dans le solide génère bien évidemment des défauts ponctuels extrinsèques, mais aussi des défauts intrinsèques, appelés **défauts de compensation**, qui apparaissent pour conserver la neutralité électrique et les proportions des différents sites du cristal. Pour exemple, on peut citer l'apparition de lacunes de Zinc lors de la substitution d'ions Eu^{3+} sur le site de Zn^{2+} selon, $3 Zn^{2+} \rightarrow 2 Eu^{3+} + V_{Zn''}$.

II.4 Ions terres rares

Les terres rares (TR) sont des éléments de la famille des lanthanides. Leur spécificité vient de leur configuration électronique : elles possèdent une sous couche interne 4f incomplète qui est protégée par les couches externes 5s et 5p déjà remplies. Les TR sont donc beaucoup moins sensibles à l'environnement dans lequel elles se trouvent comparé aux métaux de transition.

Nous avons vu précédemment qu'il existait différents types de transitions électroniques à l'origine de la luminescence. Chez les lanthanides, ce sont les transitions intra-configurationnelles ($f \rightarrow f$) qui sont le plus souvent observées. Les règles de Laporte interdisent normalement ces transitions mais cette interdiction peut être partiellement levée lorsque l'ion terre rare est introduit dans une matrice hôte. Les spectres de luminescence correspondant à ces transitions se présentent sous la forme de raies fines.

Des transitions inter-configurationnelles, telles que $d \rightarrow f$, peuvent également avoir lieu, comme par exemple pour l'ion divalent Eu^{2+} , et se traduisent par des spectres de bandes d'émission larges et intenses. Ces transitions vont être sensibles au champ cristallin, entraînant une modification de la couleur d'émission d'un même ion terre rare, en fonction de la matrice d'accueil [2]. Par exemple, le composé $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ émet dans le vert tandis que $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ émet dans le bleu [3].

II.4.1 Choix d'Eu³⁺

Lors de notre travail nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à l'Europium comme centre luminescent. En effet, la sensibilité extrême de la luminescence du Eu³⁺ à son environnement permet d'utiliser cet activateur comme sonde optique ponctuelle.

L'ion Eu³⁺ qui présente généralement une intense luminescence rouge correspondant à la transition d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ située à 620 nm environ est souvent utilisé comme centre actif dans les luminophores rouges dans de nombreuses applications industrielles. La spectroscopie de l'ion Eu³⁺ suscite également un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde ponctuelle dans de nombreux matériaux et plus spécialement dans ceux qui contiennent des cations terres rares dont les rayons ioniques sont voisins de celui du Eu³⁺.

Par conséquent, avec un choix de matrice approprié on peut contrôler la couleur de l'émission du Eu³⁺ avec toutefois un domaine restreint entre le jaune et le rouge. En effet, une émission orange peut être observée si la transition la plus intense est $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ce qui n'est possible que si l'ion Eu³⁺ est dans un site centro-symétrique. Pour un site non centro-symétrique, c'est l'émission rouge généralement qui domine ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). **Le Tableau II. 2** présente la nature des principales transitions de l'ion Eu³⁺.

La couleur globale de l'émission dépendra du rapport d'intensité entre ces différentes transitions et par conséquent donc de la symétrie du site de la terre rare et de sa concentration.

Tableau II. 2: Caractéristiques de quelques transitions principales observées pour Eu³⁺.

Transitions	Nature	ΔJ	Couleur	Symétrie du site
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	Dipolaire Magnétique	1	Verte	Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	Dipolaire Electrique	0	Jaune	C _s , C _n , C _{nv}
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	Dipolaire Magnétique	1	Orange	Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	Dipolaire Electrique	2	Rouge	Non Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	Dipolaire Electrique	4	Rouge-proche IR	Non Centro-symétrique

II.5 Etude bibliographique des matériaux binaires ZnO, GaN.

II.5.1 Oxyde de zinc (ZnO)

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant [4,5]. Les caractéristiques intéressantes de ZnO pour des applications optoélectroniques, sont son large et direct gap de 3.37 eV (à 300 K) similaire a celui de GaN et qui leur permet d'être transparent à la lumière visible, avec une grande énergie libre de liaison excitonique (60 meV) [6]. En outre, ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la Terre [7, 8]. Dues aux caractéristiques mentionnées ci-dessus, entre autres, les propriétés optiques, électriques et piézoélectriques, ZnO est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que : les écrans d'affichages [9], les détecteurs de gaz [10], les diodes laser [11], les cellules solaires photovoltaïques [12] et l'optique non-linaire [13].

II.5.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite (voir **la figure II.10**) appartenant au groupe d'espace $P63mc$ [14]. ZnO est fortement ionique, un cation de zinc (Zn) est lie a quatre anions d'oxygene (O) dans une configuration tétragonale avec les paramètres de maille suivants [15]: $a = b = 3.252 \text{ \AA}$, $c = 5.219 \text{ \AA}$.

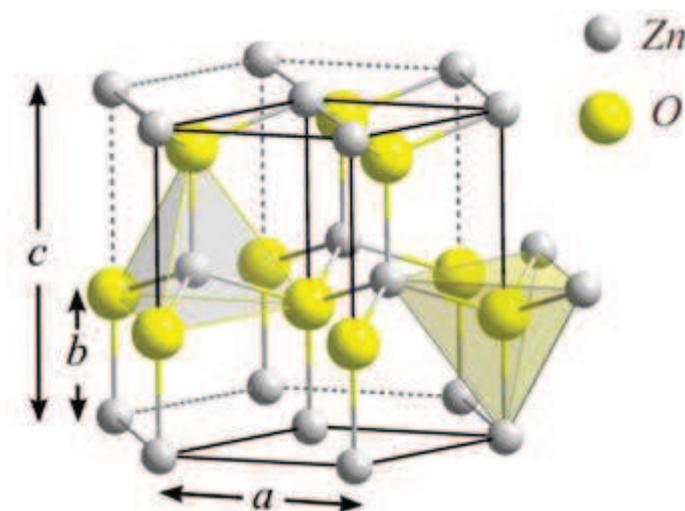


Figure II.10 : Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc [16].

Dans le **tableau (II-3)**, on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les

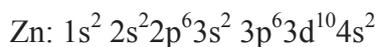
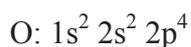
atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [17], laissant des espaces vides de rayon 0.95Å. Il est possible que dans certaines conditions des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité de photoconductivité, de **luminescence** ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau II.3 Les caractéristiques de l'oxyde de zinc [16].

Réseau	Hexagonale Wurtzite
Paramètre de maille	$a = 3.252 \text{ \AA}$ $c = 5.219 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c $d = 1.96$ Pour les autres $d = 1.98$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$

II.5.1.2 Propriétés électroniques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Lorsque Zn et O se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur.

La largeur de la bande interdite pour le ZnO (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3.37 eV (gap direct) à la température ambiante [18,19]. Cette valeur varie avec la température. Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de **Zn**, de **O** ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (Zn_i). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupées) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques des semi-conducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des

matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.) [20].

II.5.1.3 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques. Le tableau II.4 indique quelques propriétés optiques de ZnO. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [21]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [22, 23]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [24, 25].

Tableau II.4 : Propriétés optiques du ZnO [26].

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel}=8.7$ $\epsilon_{\perp}=7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième excitons qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV, comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 26 meV. L'énergie du premier exciton du ZnO est largement supérieure à celle des autres matériaux semi-conducteurs :

ZnS (20meV), GaN (21meV), Si (14,7meV), AsGa (4,2meV), ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers [26].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [27]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement

d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [28]. Fons et al. [29] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

II.5.1.4 Matrice de ZnO dopé aux terres rares

Sans dopage, la matrice de ZnO émet faiblement dans le visible. Pour accroître une émission dans le visible, une solution consiste à introduire des impuretés ou des dopants dans ZnO. En théorie, le fait de doper la matrice de ZnO avec des terres rares permet d'obtenir les luminescences de celles-ci ajoutées à celle de la matrice [30]. En conjuguant, l'aspect conducteur du ZnO et la luminescence des terres rares, nous pouvons obtenir un matériau idéal pour un dispositif électroluminescent à émission contrôlable.

Les propriétés structurales de la matrice de ZnO dopé à l'euporium sont liées majoritairement à la différence des rayons ioniques entre l'ion Eu^{3+} et l'ion Zn^{2+} . En effet, les rayons ioniques de chaque cation sont assez différents. Lorsque ces ions sont situés sur un site de coordination 4 (site tétraédrique ou carré plan), leurs rayons ioniques valent respectivement 60, 90 et 110 pm pour les ions Zn^{2+} , Eu^{3+} et Eu^{2+} [31]. A première vue, la différence des rayons ioniques est non négligeable. Ceci induit une solubilité faible (de l'ordre de quelques pour cent) de l'euporium dans la matrice [32, 33, 34]. Malgré cette faible solubilité, il peut se produire des effets de diffusion et de ségrégation des ions Eu^{3+} vers les joints de grains composant le cristal [32, 35].

La substitution d' Eu^{3+} à Zn^{2+} produit une charge négative, qui est compensée par la formation de lacunes dans Zn^{2+} pour le solde de charge ($3\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times} \rightarrow 2\text{Eu}_{\text{Zn}}^{\circ} + V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$). La formation de lacunes en Zn^{2+} est préjudiciable aux propriétés des phosphores dans le PL. Pour améliorer les propriétés du PL, des compensateurs de charge, ions tels que Li^+ , Na^+ et K^+ , sont introduits dans le phosphore $\text{Zn}_{0,99}\text{O}:0,01\text{Eu}^{3+}$. **Figure II. 11** indiquent clairement que l'intensité de l'émission du rouge est considérablement accrue par l'addition des ions Li^+ , Na^+ et K^+ [36]. Parmi les luminophores préparés, le phosphore $\text{Zn}_{0,98}\text{O}: 0,01\text{Eu}^{3+}, 0,01\text{Li}^+$ présente la plus forte intensité d'émission.

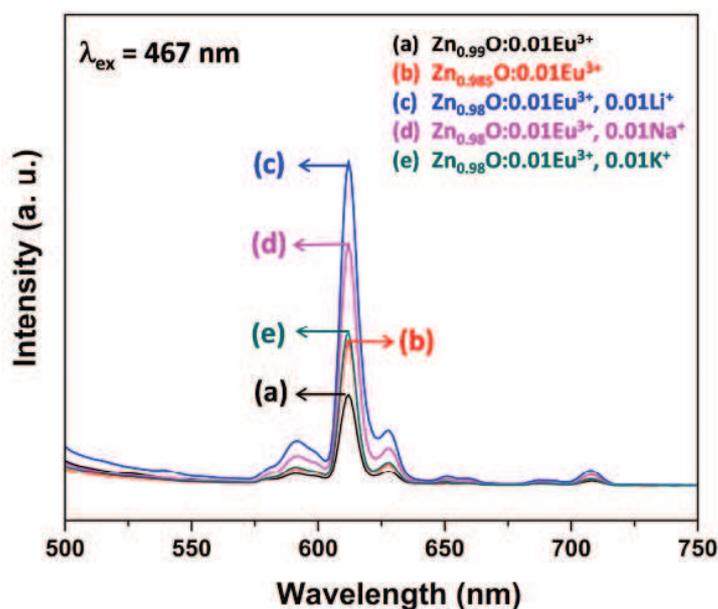


Figure II.11 : Spectres d'émission du (a) $\text{Zn}_{0,99}\text{O}: 0,01\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{Zn}_{0,985}\text{O}: 0,01\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Zn}_{0,98}\text{O}: 0,01\text{Eu}^{3+}, 0,01M^+$ ($M =$ (c) Li , (d) Na et (e) K) [36].

II.5.2 Nitrure de gallium (GaN)

Les nitrures III-N présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectraux bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs), du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques.

II.5.2.1 Structure cristallographique

La majorité des matériaux de la famille « III-Nitrures », à savoir le Nitrure de Gallium (GaN), le Nitrure d'Aluminium (AlN) et le Nitrure d'Indium (InN) cristallisent dans la phase wurtzite (WZ) (hexagonale) avec un groupe d'espace (P63mc) (**figure II.11**) à la température

ambiante [37,38] thermodynamiquement plus stable dans les conditions normales. Ceci est différent par rapport au Si, qui se cristallise dans la phase zinc-blende.

Pour la structure de type wurtzite (**figure II.11**), les atomes d'azote forment un empilement hexagonal compact. Les atomes de gallium (Ga) occupent la moitié des sites tétraédriques. Le groupe d'espace pour le matériau du GaN est P63mc. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c , mais aussi par le paramètre $u = 1/c$, sachant que la longueur de liaison Ga-N est suivant c [39].

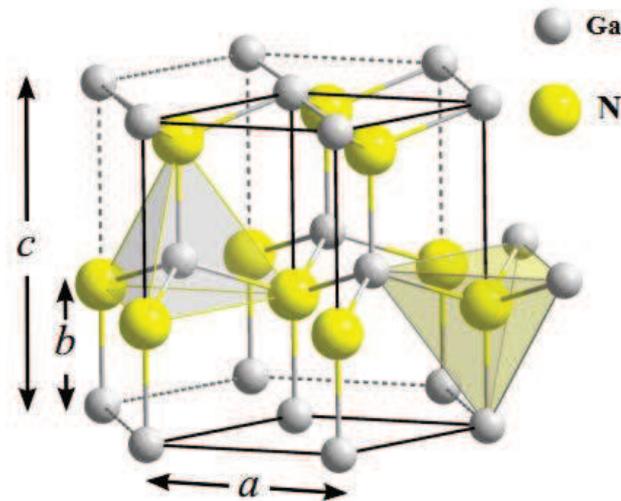


Figure II.12: Structure cristalline du matériau GaN [16].

II.5.2.2 Propriétés optiques

Le GaN présente un coefficient d'absorption très élevé ($\alpha=8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour des énergies juste supérieures à la bande interdite. La dépendance en énergie de ce coefficient d'absorption est différente de celle des autres semi-conducteurs du fait de l'importance de la transition excitonique. En effet, celle-ci se manifeste jusqu'à de très hautes températures (450K) en raison de la forte énergie de liaison de l'exciton (de l'ordre de 26 meV et donc comparable à l'énergie thermique à température ambiante). L'indice optique du GaN est égal à ~ 2.3 dans le domaine du proche infrarouge et atteint la valeur de 2.6 lorsque le rayonnement possède une énergie équivalente à celle de la bande interdite (360 nm). Ces valeurs d'indice optique du GaN (inférieures à celles du GaAs par exemple) permettent d'obtenir un bon coefficient d'extraction de la lumière dans le cas d'une diode électroluminescente (le coefficient de transmission en intensité est égal à 82%). Enfin, l'énergie des phonons longitudinaux optiques est de 92 meV. Cette propriété est importante, car, dans le cas des ions de terre rare, la probabilité de transition radiative chute si la différence d'énergie entre les deux niveaux

d'énergie impliqués dans cette transition est inférieure à environ cinq fois l'énergie maximale des phonons [40]. De nombreuses études ont essayé d'identifier les différentes bandes de luminescence liées aux impuretés (de Zn, Mg, C, Be, Ca...) sans parvenir à un réel consensus. Une compilation des résultats obtenus au cours de ces dernières années a été réalisée par Reshchikov et al. [41].

II.5.2.3 Matrice de GaN dopé aux Eu^{3+}

Nous nous restreignons ici au cas de l'ion Eu^{3+} car c'est l'ion qui a le plus été étudié dans le GaN. La plupart des résultats présentés devraient néanmoins s'appliquer aux autres terres rares. Les premiers résultats significatifs ont été obtenus par Li et al. [42] grâce à la technique de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR). Les spectres d'absorption sur des échantillons dopés in situ par l'ion Eu^{3+} (mais aussi Tb^{3+}) mettent en évidence la présence d'un pic d'absorption à 0.37 eV. De plus, l'intensité de ce pic est proportionnelle au taux de dopage en ions europium de l'échantillon ce qui semble indiquer que l'incorporation d'une terre rare peut entraîner l'apparition d'un niveau permis dans la bande interdite. Les mêmes auteurs supposent que ce niveau est impliqué dans le chemin d'excitation des ions europium. Lors d'une excitation bande à bande, un électron serait capturé sur ce piège puis formerait un exciton lié dont l'énergie, compte tenu de la profondeur du piège (0.37 eV), serait pratiquement résonante avec celle de la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Cette quasi-résonance devrait faciliter le transfert d'énergie non radiative entre cet exciton et l'ion europium voisin. La profondeur de ce piège pourrait expliquer la relative insensibilité par rapport à la température de l'émission des terres rares dans le nitrure de gallium et plus généralement dans les semi-conducteurs à grande bande interdite [43]. En effet, contrairement aux semi-conducteurs à faible bande interdite pour lesquels les niveaux pièges sont peu profonds (0.045 eV dans le silicium, 0.03 eV dans l'InP, 0.04 eV pour le GaAlAs [44]), ce piège ne peut être thermalisé à température ambiante. Toutefois, aucune corrélation entre la présence de ce niveau dans la bande interdite et la luminescence des terres rares n'a été jusqu'à présent démontrée.

La **figure II.13** montre le spectre PL à la température ambiante dans la couche de GaN: Eu [45]. Un laser He – Cd a été utilisé comme source d'excitation. Une émission rouge vif a été observée sur tout le substrat de 2 pouces à la température ambiante. Les pics d'émission observés aux alentours de 1,87, 1,96, 2,00, 2,07 et 2,28 eV étaient associés aux transitions de coquille intra-4f de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, respectivement, La largeur totale à mi-hauteur de la ligne d'émission principale à environ 2,00 eV (621 nm) était d'environ 3,5 meV (1 nm), même à la température ambiante. Il convient de noter qu'aucune

émission de bord de bande de GaN (qui était généralement observée à 3,43 eV pour du GaN non dopé) ni une luminescence de bande bleue / jaune liée à un défaut n'ont été observées dans cette plage de longueurs d'onde. L'absence de cette luminescence liée au GaN indique que l'énergie d'excitation du matériau hôte GaN a été transférée de manière très efficace aux ions Eu^{3+} , ce qui a entraîné une forte luminescence rouge spécifique d'Eu.

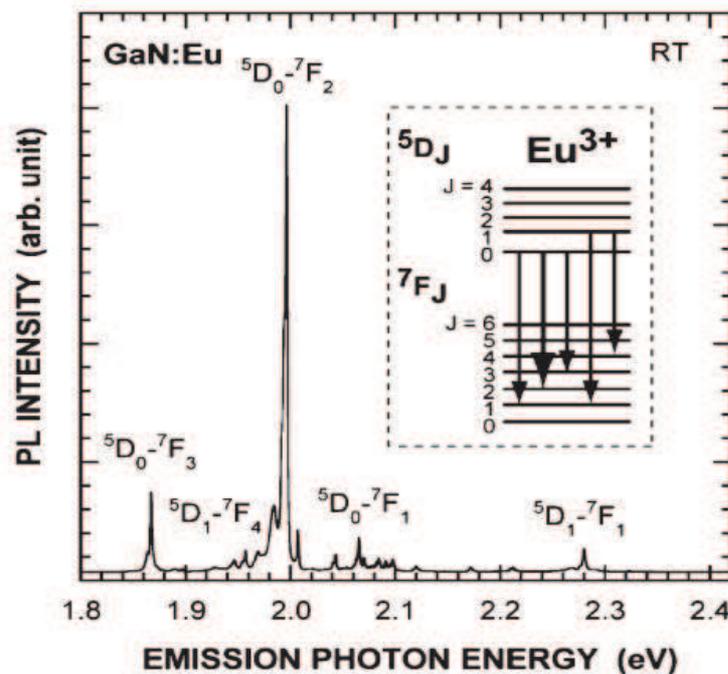


Figure II.13. Spectre PL dans du GaN dopé à l'Eu. Les pics d'émission sont attribués comme les transitions de la coque intra-4f en ions Eu^{3+} , indiquées dans l'encadré [46].

II.6 Etude bibliographique sur les matériaux pérovskites ternaires AZrO_3 (A= Ba, Sr)

II.6.1 Introduction

Les pérovskites AZrO_3 appartiennent à une vaste famille de composés de formule générale ABO_3 dont la structure est apparentée à celle du minéral CaTiO_3 , d'où ils tirent leur nom. La structure idéale de ces pérovskites est cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les ions occupent les positions suivantes dans la maille:

A^+ ou A^{2+} aux sommets de la maille : 0 0 0

B^{5+} ou B^{4+} au centre de la maille : $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

O^{2-} aux centres des faces : $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

La structure pérovskite ABO_3 peut aussi être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets (**Figure II.14**). Les ions B^{4+} ou B^{5+} ,

suivant le cas, occupent l'intérieur des octaèdres d'oxygène. Les ions A^{2+} ou A^+ sont situés dans les sites dodécaédriques créés par les chaînes du réseau d'octaèdres.

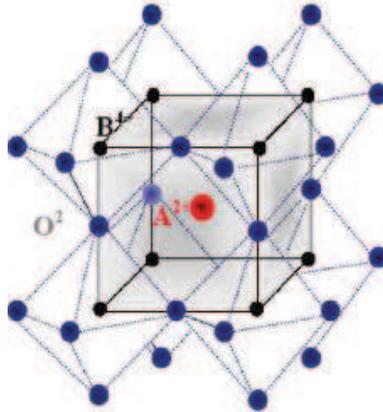


Figure. II.14 Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3) [47].

II.6.2 Propriétés du $BaZrO_3$ dopé aux Eu^{3+}

L'oxyde de zirconium a été largement utilisé comme filtre interférométrique et comme miroir laser haute puissance [49] tandis que le zirconate de baryum trouve aussi, ses applications comme substrat de dépôt et creusets pour la synthèse du supraconducteur YBa_2CuO_7 [50, 51]. Les zirconates alcalino-terreux peuvent être utilisés pour former les composés de formule générale $A^{2+}B^{4+}O_3$ (où $A = Ca, Pb, Sr, Ba$; $B = Ti, Zr$) ayant une structure de type pérovskite. Récemment, de plus en plus de recherches se sont concentrées sur les propriétés luminescentes des oxydes de pérovskite ABO_3 dopés aux ions de terres rares, car les substances phosphorescentes à base de pérovskite sont très stables et peuvent fonctionner dans différents environnements. Dans la formule des compositions $A^{2+}B^{4+}O_3$, la céramique $BaZrO_3$ présente une structure pérovskite et peut être facilement dopée par des ions de terres rares divalents ou trivalents; il possède également de nombreuses bonnes propriétés telles qu'un indice de réfraction élevé, une large bande interdite d'énergie, une faible perte optique, et stabilité photochimique et excellentes propriétés mécaniques, électriques, thermiques et optiques [52, 53].

Les poudres à base de $BaZrO_3$ sont connues pour leurs propriétés exceptionnelles telles que la stabilité thermique et chimique élevée et la formation facile de la phase cristalline unique en utilisant la méthode de réaction à l'état solide. Les phosphores $BaZrO_3$ dopés Eu^{3+} montrent également les avantages de la luminosité et la flexibilité de la capacité de traitement industriel, et ils conviennent aux dispositifs d'éclairage et d'affichage. Comme ainsi, de plus en plus d'investigations se concentrent sur les propriétés luminescentes et les mécanismes de $BaZrO_3$ dopé aux ions de terres rares [54–61].

Les spectres d'émission à la température ambiante du cristal BaZrO₃ dopé Eu³⁺ et co-dopé avec Li⁺, Na⁺, K⁺ sont représentés à la **Figure.II.15**. Les spectres d'émission ont été obtenus en contrôlant une excitation par la lumière ultraviolette à 325 nm. Les produits obtenus émettaient une luminescence rouge d'intensités variables, ce qui montrait que l'activateur Eu³⁺ était introduit avec succès dans le réseau hôte de BaZrO₃. Ces spectres montrent les bandes caractéristiques des ions Eu³⁺ culminant à 575, 596, 616, 658 et 705 nm, ce qui correspond à ⁵D₀ → ⁷F₀, ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂, ⁵D₀ → ⁷F₃ et ⁵D₀ → ⁷F₄ transitions [62]. Une large bande composée de nombreux pics compris entre 440 et 575 nm a été observée dans les échantillons BaZrO₃:Eu³⁺. L'intensité de cette bande est maximale dans l'échantillon co-dopé Li⁺ et minimale pour les ions dopés K⁺.

Le co-dopage par des ions de métaux alcalins dans le cristal de BaZrO₃ dopé avec Eu³⁺ a entraîné une augmentation de l'intensité d'émission dans l'ordre suivant: Li⁺ > Na⁺ > K⁺. Comme l'ont étudié de nombreux chercheurs [63-66], le rôle des compensateurs de charge est de réduire les défauts intrinsèques et de faciliter le transfert d'énergie de l'hôte à l'état de transfert de charge.

Dans le cas présent, il semble que seul le Li⁺ soit le compensateur le plus efficace pour les réseaux BaZrO₃ dopés par Eu³⁺. La raison en est peut-être due à la petite taille de l'ion Li⁺. Comme les tailles de Na⁺ et de K⁺ sont comparables à celle du Ba²⁺, elles occuperont donc le site Ba. Mais la taille de l'ion Li⁺ est assez petite et sa substitution en site interstitiel est également probable en tant que site normal. La substitution interstitielle semble être un facteur facilitant le transfert d'énergie du réseau hôte aux centres Eu³⁺. Une augmentation remarquable de l'intensité de la photoluminescence par co-dopage avec des ions métalliques Li⁺ dans le matériau BaZrO₃:Eu³⁺ en fait de bons candidats pour les matériaux luminescents rouges.

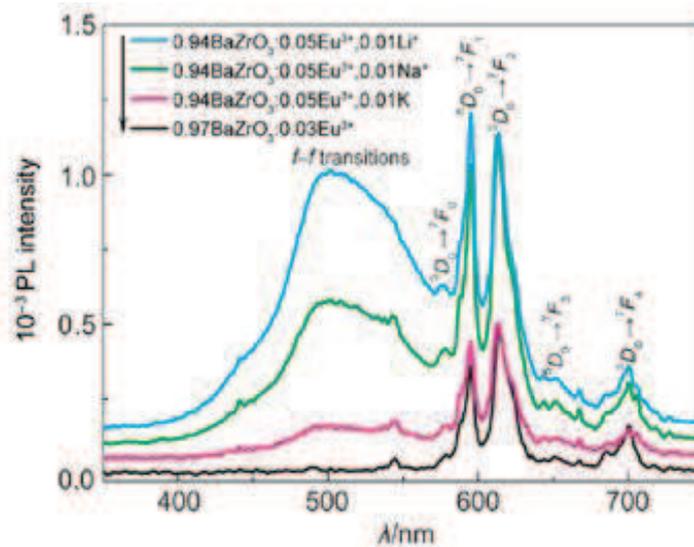


Figure. II.15 Spectres de photoluminescence de BaZrO₃: Eu³⁺ et co-dopé avec Li⁺, Na⁺, K⁺ [72].

II.6.3 Propriétés du SrZrO₃ dopé aux Eu³⁺

La perovskite SrZrO₃ (SZO) a attiré beaucoup d'attention en tant que nouveaux matériaux électroniques. Étant donné que ces matériaux ont des points de fusion élevés (supérieurs à 2600 °C) [67], ils peuvent être utilisés pour des dispositifs à haute température, tels que des dispositifs électrochimiques, en raison de leur conductivité protonique à des températures relativement élevées [68]. SrZrO₃ a été largement étudié dans le domaine scientifique en raison de ses excellentes propriétés électriques et thermomécaniques. Son caractère inhérent à la conductivité protonique, même à haute température, en fait un candidat idéal pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) et les capteurs [69–72]. Récemment, SrZrO₃ a été explorée comme catalyseur photoélectrique pour diviser l'eau en hydrogène [73]. Il a également été proposé comme matériau d'enregistrement important pour la mémoire vive à résistance, ce qui est important pour les futures applications de mémoire non volatile [74]. Comparé à BaZrO₃ et le SrZrO₃ est un matériau ferroélectrique de la famille des pérovskites ABO₃ et présente une structure orthorhombique à température ambiante [75] (figure III.16).

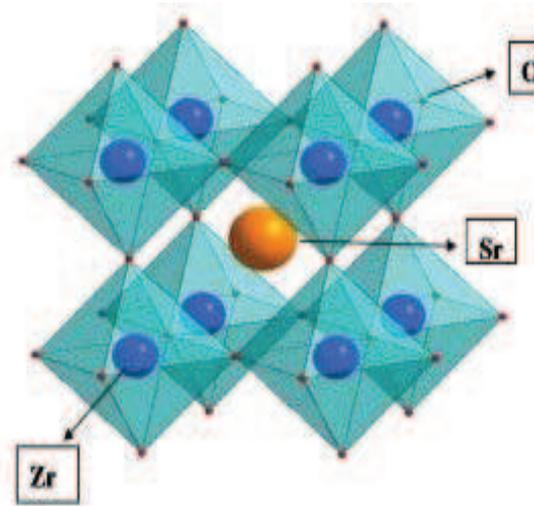


Figure II.16: Structure cristalline du matériau SrZrO_3 [75].

Le spectre d'émission de $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ sous des longueurs d'onde d'excitation de 267 nm est présenté à la **Figure II.17**. Le spectre d'émission de $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ comprend des pics plus forts dus aux transitions $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-3$) à 576, 593, 616 et 656 nm, respectivement. La luminescence rouge-orange domine en raison de la parité permise de la transition dipolaire magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ située à 593 nm insensible à la symétrie du site des ions Eu^{3+} tandis que la transition dipolaire électrique forcée de faible intensité ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (616 nm) est sensible à la symétrie locale. L'intensité de photoluminescence du luminophore augmente avec l'augmentation de la température, atteignant une valeur maximale à 1350 °C, comme indiqué sur la **figure II.17(a)**. Ces observations peuvent être expliquées par les faits suivants. Premièrement, la cristallinité augmente avec l'augmentation de la température et la phase pure ne peut être atteinte à une température inférieure à 1350 °C. Deuxièmement, l'amélioration de la taille des cristaux avec l'augmentation de la température entraînant une diminution de la diffusion de la lumière par les surfaces et les interfaces [76]. La **figure II. 17 (b)** montre la dépendance de l'intensité de PL de $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ sur la concentration en ion dopant Eu^{3+} . Il est bien évident que l'intensité PL de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_3$ ($x = 0,01-0,04$) augmente avec la concentration en Eu^{3+} , atteignant une valeur maximale à $x = 0,03$ et diminue par la suite avec une nouvelle augmentation de la concentration en Eu^{3+} . Il est connu qu'une concentration excessive de dopage entraîne la migration d'une fraction d'énergie vers les extincteurs dus à la réduction de la distance entre les ions Eu^{3+} voisins après un certain niveau de concentration de dopant.

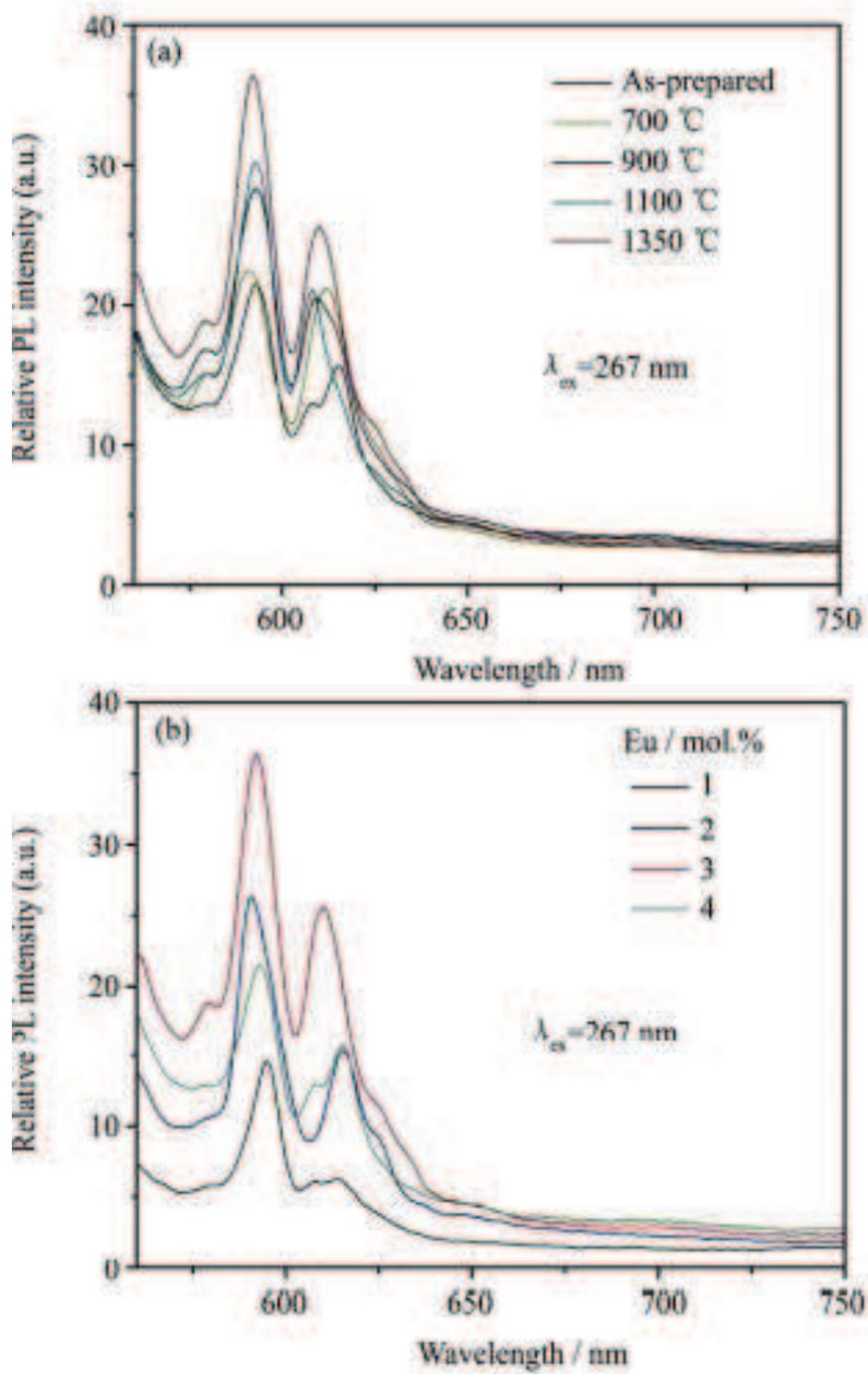


Figure. II.17 Spectre d'émission de $Sr_{0.97}Eu_{0.03}ZrO_3$ ($\lambda_{ex} = 267$ nm) montrant (a) la variation de l'intensité de l'émission en fonction de la température (b) Intensité en PL relative de $Sr_{1-x}Eu_xZrO_3$ calcinée à 1350 °C en fonction de la concentration en Eu^{3+} [77].

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions de base relatives aux composés semi-conducteurs à large gap, tels que le paramètre de réseau, la structure cristalline, la structure de bande d'énergie et les propriétés optiques. Jusqu'à aujourd'hui, peu de dispositifs électroluminescents basés sur les composés semi-conducteurs (SC) à large gap tels que le ZnO et le GaN dopées avec les terres rares ont vu le jour. La matrice du SC doit être aussi transparente que possible pour permettre la luminescence des dopants. Elle doit également favoriser l'excitation des dopants. Sa bonne conductivité électrique lui permet d'être utilisée comme contact transparent sans pour autant atténuer la luminescence produite. En ajoutant les dopants phosphorescents, nous espérons obtenir la luminescence des terres rares tout en conservant une conductivité importante du SC. Le dopage par l'euporium étant très efficace en terme de luminescence qui possède également la propriété de luminescence dans le rouge. L'objectif est de statuer sur la pertinence d'un tel dopant pour d'éventuelles applications optoélectroniques.

Références

- [1] F. Clabau. Phosphorescence : mécanismes et nouveaux matériaux. Thèse, Université de Nantes, (2005).
- [2] C. Beauger. Élaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium. Theses, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1999).
- [3] T. Sathaporn and S. Niyomwas, *Energy Procedia*. 9 (2011) 410.
- [4] C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, *Physica Status Solidi A-Applied*, 151 (1995) 93.
- [5] A. B. Djuricic, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010) 191.
- [6] H. E. Brown, *J. Phys. Chem. Solids*. 15 (1960) 86.
- [7] S. M. Park, T. Ikegami and K. Ebihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 8453.
- [8] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami: *Thin Solid Films*. 434 (2003) 14.
- [9] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, and A. Olsen, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 8479.
- [10] Ang. Wei, Liuh Pan, Wei Huang, *Materials Science and Engineering B*. 176 (2011) 1409.
- [11] T. Pauporte, D. Lincot, B. Viana, F. Pelle, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 233112.
- [12] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033708.
- [13] A. Douayar, M. Abd-Lefdil, K. Nouneh, P. Prieto, R. Diaz, A. O. Fedorchuk, I. V. Kityk, *Appl. Phys.* 110 (2013) 419.
- [14] Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, M. Caglar, *Superlattices and Microstructures*. 46 (2009) 469.
- [15] K. L. Chopra. S. Major, and D. K. Panday, *Thin Solid Films*. 102 (1983) 102-105.
- [16] L. BÉAUR « Propriétés excitoniques De Puits Quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O », Université Montpellier, (2011).
- [17] A. F. Kohn , G. Ceder , D. Morgon , C. G. Van de Walle , *Phys. Rev. B*. 61 (2000) 15019.
- [18] H. J. Jin , M. J. Song , C.B. Park, *Physica B*. 404 (2009) 1097.
- [19] M. C. Neves, T. Trindade, M. Peres, J. Wang, M. J. Soares ,A. Neves, T. Monteiro, *Materials Science and Engineering C*. 25 (2005) 654.
- [20] K. Mouhli, K. Taraft, élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel, mémoire DEA, Université de Bejaia, (2010).

- [21] Y. JIANG, « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).
- [22] C. Guillen, J. Herrero, *Vacuum*, 84 (2010) 924.
- [23] S. Uthanna, T. Subramanyam, B. S. Naidu, G. M. Rao, *Optical Materials*. 19 (2002) 461.
- [24] S. Bensmaine « Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Avec Axe C Incliné Par La Pulvérisation Magnétron Et La Réalisation Des Dispositifs A Ondes Acoustiques De Surface SAW », Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, (2008).
- [25] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, *Thin Solid Films*. 518 (2009) 1082.
- [26] T. BROURI, « Élaboration Et Etude Des Propriétés Electriques De Couches Minces Et De Nano-Fils De ZnO », Université Paris-Est, (2011).
- [27] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [28] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*. 169 (2000) 59.
- [29] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth*. 627 (1999) 201.
- [30] H. C. Yatmaz, A. Akyol, M. Bayramoglu, *Ind. Eng. Chem. Res*, Vol 43 (2004) 6035.
- [31] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*. 32 (1976) 751.
- [32] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat and J. C. Ronfard-Haret, *Journal of Luminescence*. 75 (1997) 35.
- [33] P. Che, J. Meng and L. Guo, *Journal of Luminescence*. 122-123 (2007) 168.
- [34] W. Jia, K. Monge and F. Fernandez, *Optical Materials*. 23 (2003) 27.
- [35] Y.P. Du, Y.W. Zhang, L.D. Sun and C.H. Yan, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 12234.
- [36] K. Park, D.A. Hakeem, J.W. Pi, G.W. Jung, *Journal of Alloys and Compounds*. 772 (2018) 1040.
- [37] J. W. Orton, C.T. Foxon, *Rep. Prog. Phys*. 61 (1998) 1.
- [38] C. Lamberti, *Surf. Sci. Rep*. 53 (2004) 1.
- [39] M. Leszczynski, 'Common crystal structure of the group III nitrides; Properties, processing and applications of Gallium Nitride and related semiconductors', J. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H Amano and C. wetzel, Publication INSPEC, Datareview series n°23 (1998) 3.
- [40] B. Henderson and G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of inorganic solids", Clarendon Press, Oxford, (1989).
- [41] M. A. Reshchikov, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 06130.

- [42] Z. Li, H. Bang, G. Piao, J. Sawahata, K. Akimoto, *Journal of Crystal Growth*. 240 (2002) 382.
- [43] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, Y. Le Guillou, *Electronics Letters*, 25 (1989) 718.
- [44] T. Benyattou, D. Seghier, G. Guillot, R. Moncorgé, P. Galtier, M.N. Charasse, *Applied Physics Letters*, 58 (1991) 2132.
- [45] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Express*. 2 (2009) 071004.
- [46] Y. Fujiwara, V. Dierolf, *Journal of Applied Physics*. 53 (2014) 05FA13.
- [47] L. Amirouche, *Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane*, Université de jijel, (2007).
- [48] W. H. Lodermik, D. Milam, F. Rainer, *Thin Solid Films*, 73 (1980) 155.
- [49] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, *Thermochim. Acta*, 156 (1989) 45.
- [50] D. Dierickx, I. Houben, J. Lapin, F. Dellanay, O. Dense Van der Biest, *J. Mater. Sci. Lett*, 15 (1996) 1573.
- [51] L. R. Macario, M. L. Moreira, J. Andrés, E. Longo, *Cryst. Eng. Comm*. 12 (2010) 3612.
- [52] L.S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, V.M. Longo, F.S. de Vicente, J. R. Sambrano, A.T. de Figueiredo, C. J. Dalmaschio, M. S. Li, J. A. Varela, E. Longo, *Opt. Commun*. 281 (2008) 3715.
- [53] Y. Yuan, X. Zhang, L. Liu, X. Jiang, J. Lv, Z. Li, Z. Zou, *Int. Hydrog. Energy*. 33 (2008) 5941.
- [54] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara, *Solid State Ion*. 51 (1992) 101.
- [55] T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, H. Iwahara, *Solid State Ion*. 79 (1995) 333.
- [56] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ion*. 359 (1981) 3.
- [57] Z. Guo, B. Sa, B. Pathak, J. Zhou, R. Ahuja, Z. Sun, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 2042.
- [58] Z. Guo, B. Sa, J. Zhou, Z. Sun, *J. Alloy Compd*. 580 (2013) 148.
- [59] B. J. Kennedy, C. J. Howard, B. C. Chakoumakos, *Phys. Rev. B*. 59 (1999) 4203.
- [60] R. A. Davies, M. S. Islam, J. D. Gale, *Solid State Ion*. 126 (1999) 323.
- [61] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, Q. Xin, *J. Solid State Chem*. 2649 (2004) 177.
- [62] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer: Berlin, (1994).
- [63] H. Ryu, B. K. Singh, K. S. Bartwal, M. G. Brik, I. V. Kityk, *Acta Mater*. 358 (2008) 56.
- [64] P. T. Diallo, K. Jeanlouis, P. J. Boutinaud, *Alloy. Compd* . 218 (2001) 323.
- [65] J. F. Tang, X. B. Yu, L. Z. Yang, C. L. Zhou, X. D. Peng, *Mater. Lett*, P. 326 (2006) 60.

- [66] B. Mari, P. Cembrero-Coca, K. C. Singh, R. D. Kaushik, H. Om, J. Acta phys-chim sin, 29 (2013) 1357.
- [67] E. A. Slonimskaya, A.V. Belyakov, Glass Ceram. 58 (2000) 54.
- [68] Y. Shimokawa, S. Sakaida, S. Iwata, K. Inoue, S. Honda, Y. Iwamoto, J. Lumin. 157 (2015) 113.
- [69] J. Joo, T. Yu, Y.W. Kim, H.M. Park, F. Wu, J.Z. Zhang, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 6553.
- [70] S. Sakaida, Y. Shimokawa, T. Asaka, S. Honda, Y. Iwamoto, Mater. Res. Bull. 67 (2015) 146.
- [71] Sheetal, V.B. Taxak, Sonika Singh, Mandeep, S.P. Khatkar, Optik. 125 (2014) 6340.
- [72] N. Tiwari, R. K. Kuraria, S. R. Kuraria, Optik. 126 (2015) 3488.
- [73] H. Zhang, X. Fu, Shuyun Niu, Q. Xin, J. Alloys Compd. 459 (2008) 103.
- [74] Y. Shimizu, S. Sakagami, K. Goto, Y. Nakachi, K. Ueda, Mater. Sci. Eng. B. 161 (2009) 100.
- [75] T. Kano, "Luminescence centers of rare-earth ions," in Phosphor Handbook, edited by W. M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto (CRC Press, Boca Raton). (1998) 192.
- [76] C. F. Guo, X. Ding, Y. Xu, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1708.
- [77] Sheetal , V.B. Taxak , Rajni Arora, Dayawati, S. P. Khatkar, Journal of rare earths. 32 (2014) 293.

Chapitre III

Résultats des binaires ZnO et GaN

III.1 Introduction

De nos jours le progrès scientifique et technologique est dans une large mesure déterminé par le niveau de développement de la physique des semi-conducteurs et des dispositifs à semi-conducteurs. La mise en œuvre de dispositifs à semi-conducteurs dans différents domaines d'application impose un incessant effort d'extension d'un nombre de matériaux semi-conducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité.

Les propriétés électroniques et structurales des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure. Les propriétés des binaires ZnO, GaN sont largement connues, par contre peu de résultats sont disponibles pour les matériaux semi-conducteurs dopé avec Eu^{3+} (terre rare). Actuellement, les matériaux semi-conducteurs dopés avec Eu^{3+} ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs utilisations dans les dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescence (DEL) [1], et pour d'autres applications. Les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs dépendent des propriétés électroniques des matériaux constitutifs, ces propriétés peuvent être améliorées par le dopage.

III.1.1 Détails de calcul

Les calculs que nous avons effectués sont de type ab initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Waves) implémentée dans le code wien2k. Les énergies d'interactions d'échanges et de corrélations sont évaluées en premier lieu par l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ensuite, nous avons introduit dans le potentiel GGA le terme hubbard pour corriger les faiblesses de la PBE concernant l'estimation du gap énergétique. Le paramètre U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$) a été fixé à 7 eV [2, 3] pour les états 4f de Eu, le paramètre d'échange J a été fixé à 0 eV. Le modèle de super-cellule utilisée est $(2 \times 2 \times 2)$. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{\text{max}} = 10$, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$. Le paramètre $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $G_{\text{max}} = 12$. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de la différence en énergie totale converge à moins de 0.1 mRy.

III.1.2 Les composés binaires ZnO et GaN

L'oxyde de zinc (ZnO) et le nitrure de gallium (GaN) sont deux semi-conducteurs à grand gap cristallisés dans une structure wurtzite (hexagonale) **Figure III.1** étudiés pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques émettant dans le domaine des faibles longueurs d'onde (bleu et UV proche). Nous avons choisie ces deux matériaux dans notre étude car leurs caractéristiques physiques sont proches (énergie de gap et paramètres de maille voisins). Au cours de cette session, nous présenterons dans un premier temps les principales propriétés physiques de ZnO et GaN massif. Nous exposerons ensuite leurs propriétés physiques dopées avec Eu^{3+} .

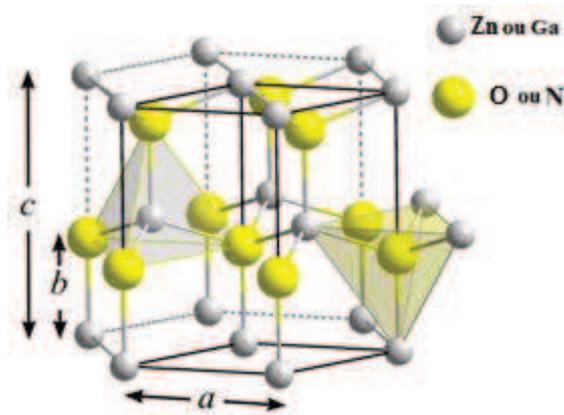


Figure III.1 : Structure cristalline de phase wurtzite du ZnO et GaN.

III.1.2.1 Propriétés structurales

Pour déterminer les paramètres de structure à l'équilibre, des calculs d'énergies totales en fonction du volume ont été menés dans le but d'avoir les paramètres du réseau, le module de compression B et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par la formule suivante :

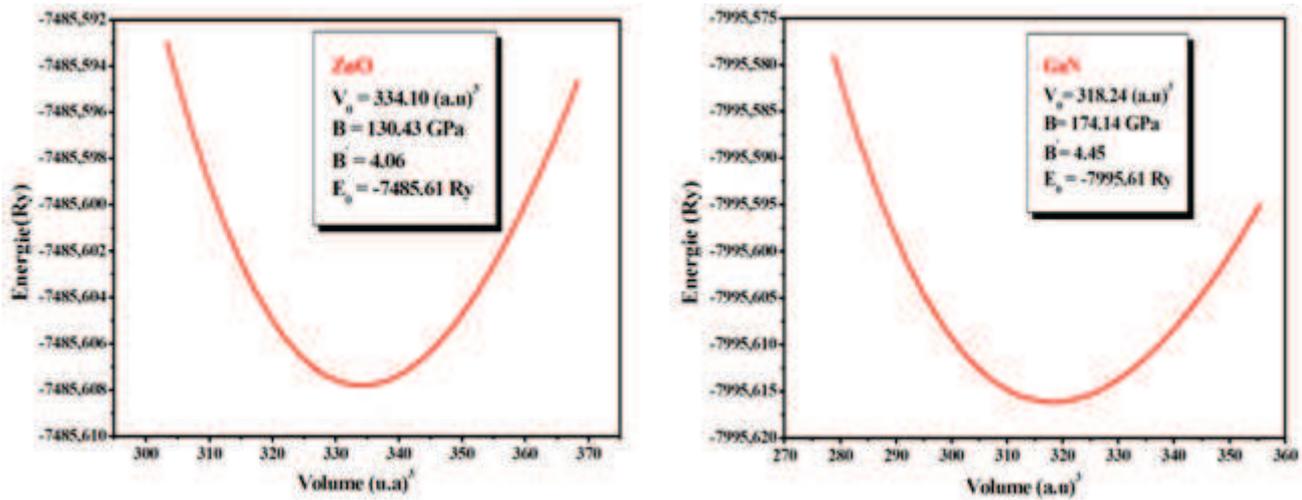


Figure III. 2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires ZnO et GaN.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les différents matériaux sont présentées dans **la figure III.2**. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité son présentés dans **le tableau III.1**. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes. Nous remarquons une bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

Tableau III.1 – Paramètres de maille de GaN et ZnO en (Å) comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'
ZnO Nos calculs	3.280	5.230	1.594	130.432	4.061
Autres calculs (GGA+U code VASP) [5]	3.283	5.309	1.617	160	4.440
Expérimental [6]	3, 249	5, 204	1.601	-	-
GaN Nos calculs	3.240	5.191	1.602	174.143	4.452
Autres calculs (LDA) [7]	3.224	5.251	1.628	183.536	4.750
Expérimental [8]	3.190	5.186	1.625	-	-

III.1.2.2 Propriétés électroniques de ZnO et GaN

A) Structure de bandes

Les structures de bande pour ZnO et GaN sont illustrées sur **les figures III.3 et III.4** respectivement. D'après ces figures, nous remarquons que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap direct : le minimum de la bande de conduction et le maximum de celle de valence sont situés au centre de la zone de Brillouin. La différence d'énergie entre ces deux bandes correspond à l'énergie de bande interdite. A température ambiante la valeur de la bande interdite non contrainte pour le GaN est de 3,39 eV [9] et pour ZnO est de 3,37 eV [10].

Le tableau III.2 contient les différents gaps énergétiques des composés étudiés calculés par les approximations GGA et TB-mBJ et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Il est bien connu que la GGA sous estime les gaps énergétiques [11] par rapport à ceux de l'expérience d'environ 50%. Pour les deux composés binaires ZnO et GaN on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Par contre les valeurs des gaps calculées par l'approximation TB-mBJ s'approchent à celles l'expérience comparativement à celles obtenues par la GGA.

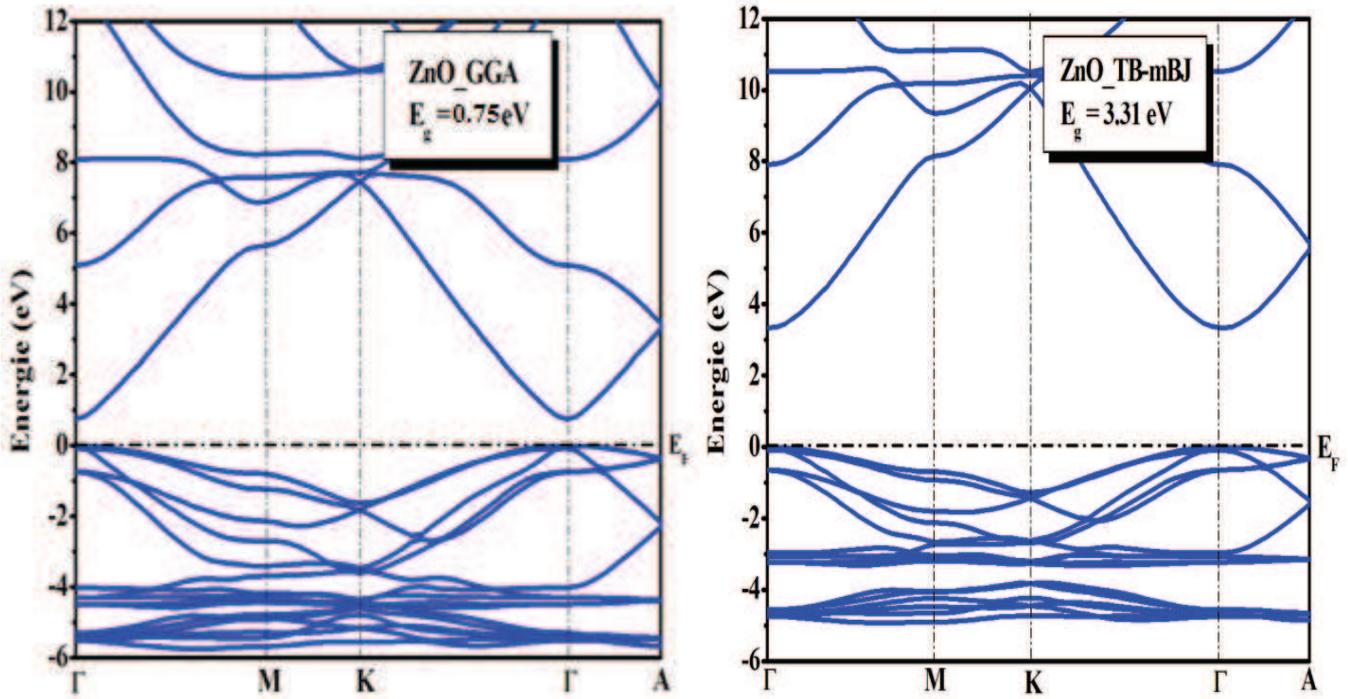


Figure III.3: Structures de bandes du composé ZnO en utilisant les approximations: GGA et TB-mBJ.

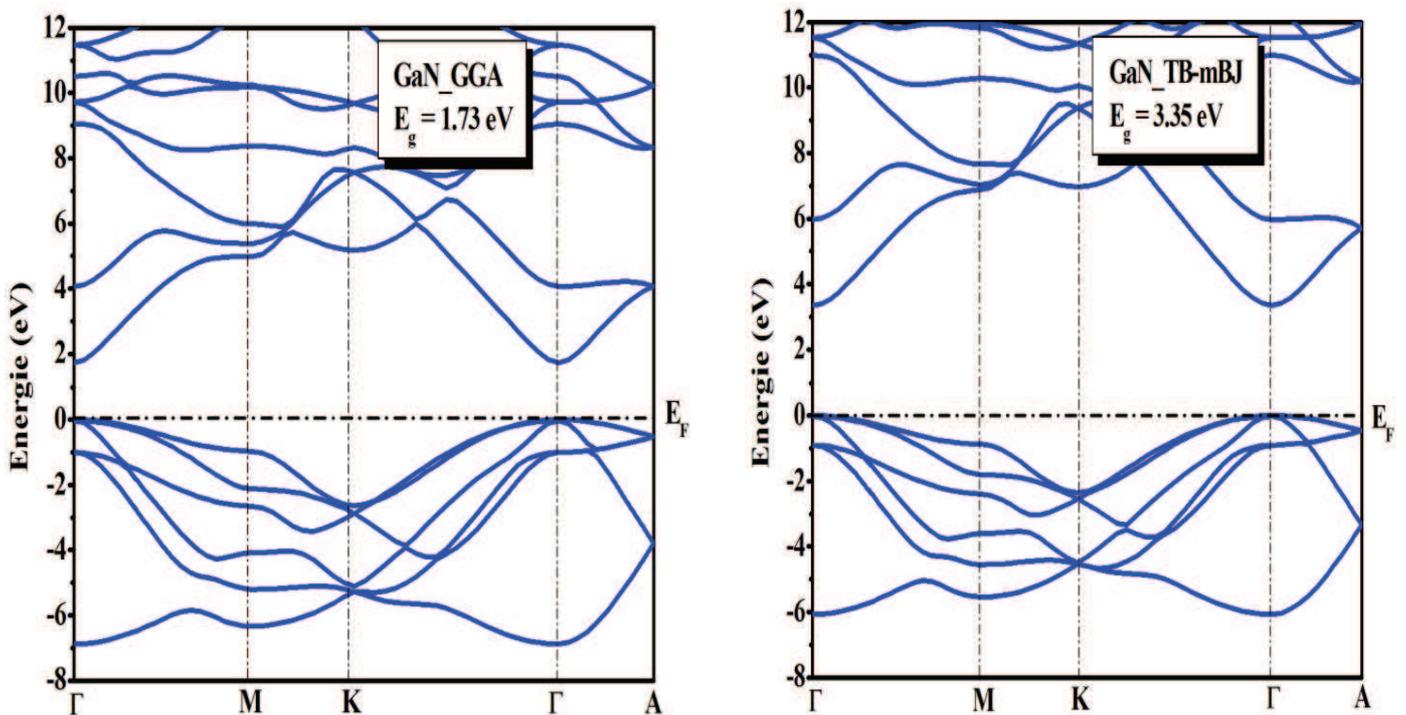


Figure III.4: Structures de bandes du composé GaN en utilisant les approximations: GGA et TB-mBJ.

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques des composés ZnO et GaN en eV.

	Nos Calculs		Autres calculs	Expérience
	GGA	TB-mBJ		
ZnO ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	0.75	3.31	2.68 [12]	3.37 [9]
GaN ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	1.73	3.35	3.09 [13]	3.39 [10]

B) Densité d'états électroniques :

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

La densité d'états de chaque composé a été calculée par l'approximation GGA, les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. Les densités d'états totales et partielles projetées, entre -6 et 12 eV calculés par la GGA et TB-mBJ pour les composés ZnO et GaN sont respectivement illustrées sur les **figures III.5** et **III.6**, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d).

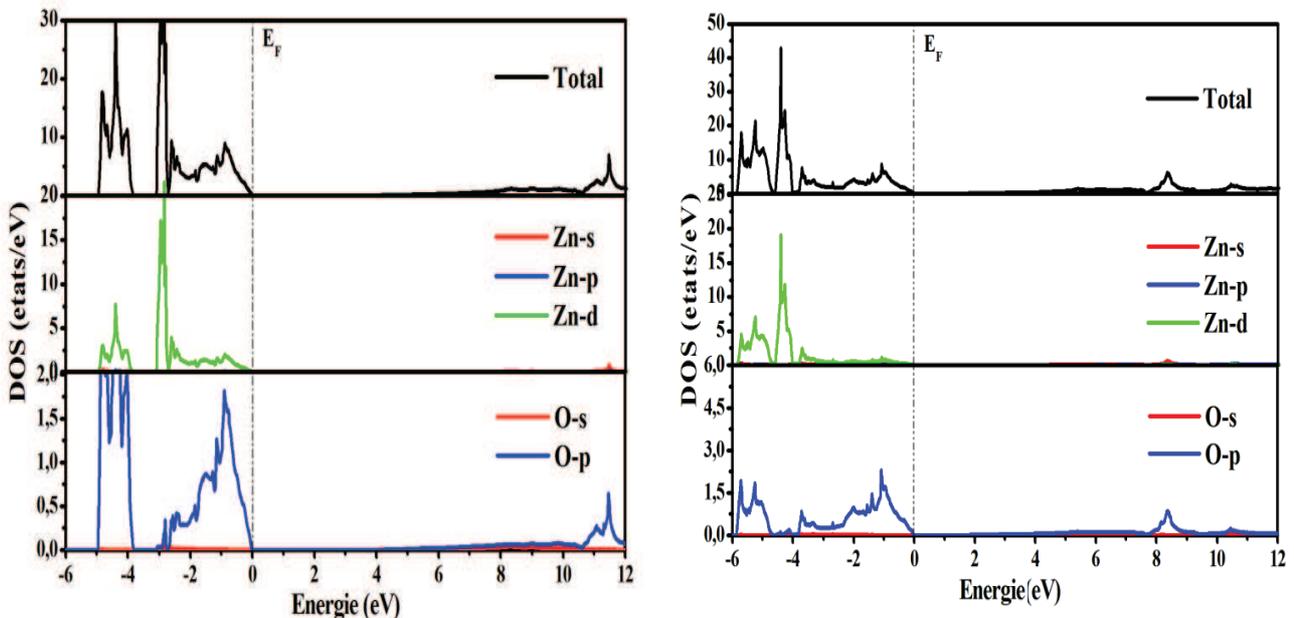


Figure III.5: Densités d'états totale et partielle du composé ZnO, en utilisant la GGA (figure de droite) et TB-mBJ (figure de gauche).

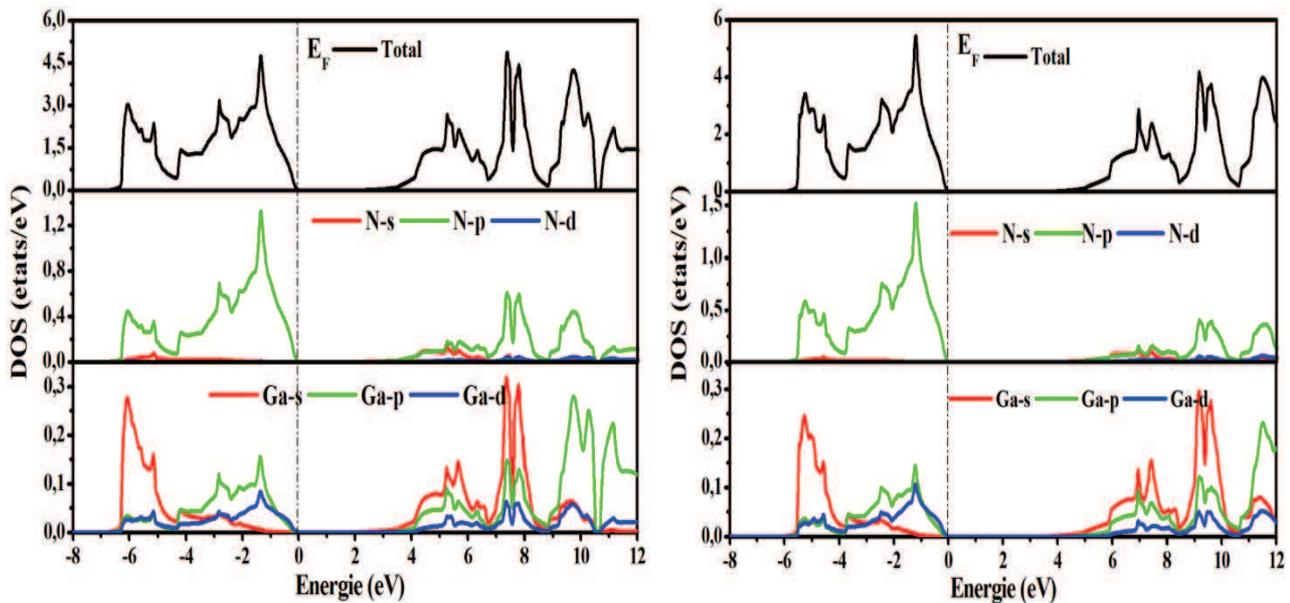


Figure III.6: Densités d'états totale et partielle du composé GaN, en utilisant la GGA (figure de droit) et TB-mBJ (figure de gauche).

De manière générale, pour les deux approximations, on remarque que la densité d'états totale présente deux régions pour les deux composés binaire ZnO et GaN :

La région I (-6,3 eV et 0eV) dans les deux **figures III.4** et **III.5** et présente la partie supérieure de la bande de conduction (la bande de valence) qui est limitée par le niveau de fermi $E_F = 0$. Cette région est constituée essentiellement des orbitales p-O et d'une contribution moins forte des états d-Zn pour le ZnO. La région II représente la bande de conduction dans cette région les états dominants sont les états s-Zn et p-O.

D'après la figure de la densité d'état de GaN, nous remarquons que les états de Gallium (Ga) sont les plus dominants pour la construction des états de la bande de conduction (BC), concernant la bande de valence (BV), elle est constituée essentiellement des états p-N et des états s-Ga, p-Ga, d-Ga avec une faible contribution. Le potentiel TB-mBJ provoque un déplacement des densités d'états des deux bandes qui corrige la largeur de la bande interdite avec de petites différences dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

III.1.2.3 Propriétés électroniques de ZnO avec les défauts (ZnO: V_{Zn} et ZnO: O_i)

Les densités d'états totales et partielles projetées calculées de ZnO avec le défaut O_i (ZnO: O_i) sont illustrées dans la **Figure III. 7**. Lors de l'introduction d'un interstitiel d'oxygène, des états d'impureté apparaissent près du bord de la bande de valence, ce qui a pour effet de réduire considérablement la bande interdite. Les états d'impuretés deviennent plus délocalisés et se chevauchent avec le bord de la bande de valence et la bande interdite. L'énergie de formation calculée du site interstitiel de l'oxygène est de -2,762 eV. Il pourrait jouer un rôle

important dans le dopage de type p du ZnO [24]. Ce comportement a été réalisé lors de l'oxydation de ZnO [25]. Les densités d'états totales et partielles projetées calculées de ZnO avec le défaut V_{Zn} (ZnO: V_{Zn}) sont illustrés dans la **Figure III.8**. En comparaison avec le DOS de ZnO intrinsèque, la lacune de Zn dans ZnO introduit des états partiellement occupés dans la bande interdite dérivés des liaisons rompues des voisins d'oxygène et d'un décalage de la bande de conduction; la bande interdite calculée se situe autour de 4,1 eV. La formation d'énergie calculée de la lacune de Zn dans ZnO est de -5,641 eV. Par conséquent, les lacunes de zinc ont la plus faible énergie de formation par rapport à l'oxygène interstitiel (O_i). Les lacunes de zinc sont plus faciles à former dans des échantillons de type n et sont plus favorables dans des conditions riches en oxygène [24].

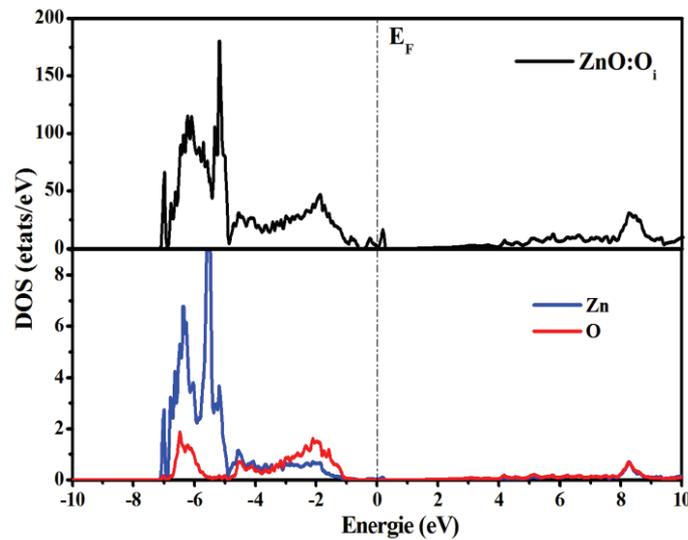


Figure III.7 DOS totale et calculé de ZnO avec le défaut O_i (ZnO : O_i)

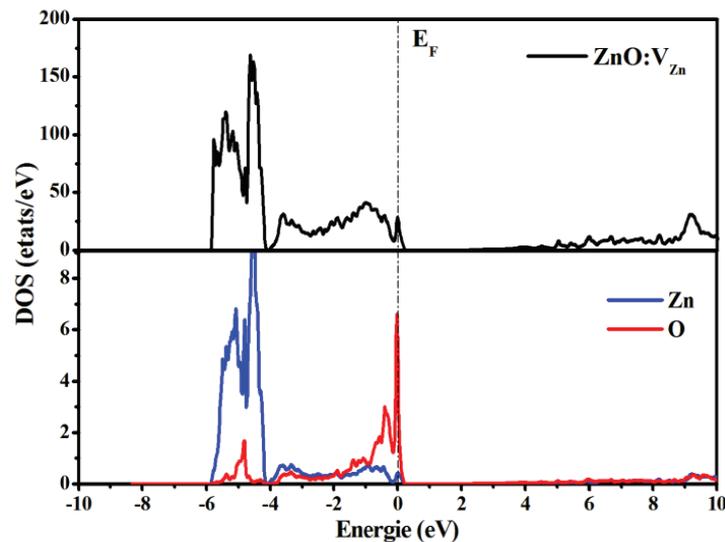


Figure III.8 DOS totale et calculé de ZnO avec le défaut V_{Zn} (ZnO : V_{Zn})

III.1.2.4 Propriétés électroniques de ZnO :Eu²⁺

Il a été vu que l'euporium pouvait avoir deux valences différentes soit +2 ou +3. Dans le cas de l'euporium divalent, la configuration électronique est [Xe] 4f⁷. De plus, l'euporium divalent présente aussi un état excité correspondant à la configuration 4f⁶5d¹. Lorsque l'ion Eu²⁺ est inséré dans la matrice de ZnO, la luminescence de l'euporium divalent due à la transition 4f⁶5d¹ → 4f⁷ est située dans le domaine du bleu (400 à 420 nm) [14, 15]. Aussi, nous précisons qu'aucun mécanisme de transfert entre la matrice et l'Eu²⁺ n'a été reporté dans la littérature.

L'euporium peut se placer sur un site interstitiel (Eu_i) ou bien il se substitue à l'ion Zn²⁺ (Eu_{Zn}). La stabilisation de l'euporium dans l'une ou l'autre des cas de positions réclame une certaine énergie de formation E_f. Les énergies calculées par méthode numérique donnent pour chaque position respective (Eu_i et Eu_{Zn}) 1,429 et -2,391 eV. De ce fait, l'euporium en substitution est plus favorable que l'euporium interstitiel [16].

Comprendre le comportement des défauts ponctuels dans le ZnO est essentiel à son application réussie dans les dispositifs à semi-conducteurs. L'énergie de formation d'un défaut, dans une supercellule contenant N atomes, est estimée comme suit:

$$E_f = \frac{1}{N} (E_{(defect)} - E_{(perfect)} + \sum n_i E_i + \sum n_i \mu_i) \quad (III.1)$$

Où E_(défaut) est l'énergie totale du système contenant le défaut, E_(parfait) est l'énergie totale du système parfait, n_i est le nombre de l'atome ajouté (négatif) ou réduit (positif) au système, E_i et μ_i sont respectivement l'énergie totale et le potentiel chimique de l'atome ajouté ou réduit par rapport au système.

Les densités d'états totales et partielles projetées calculées par la GGA+U_{Eu} (U_{eff} = 7 eV) de ZnO dopé par Eu²⁺ sont présentées sur **la figure III.9**. La densité d'état partielle montre que les états 4f restent non liés, ne présentant aucune hybridation avec les orbitales des atomes de la structure hôte. La position et la forme de la bande d'états 4f sont déterminées par la division du champ cristallin de la matrice hôte de ZnO. Un couple des états 4f est présent dans la bande de valence (BV). La position de l'un des états 4f de spin majoritaire coïncide autour du niveau de Fermi. La séparation des deux états 4f est d'environ 1,7 eV. La position des états 4f occupés au sommet de (BV) représente une irrégularité.

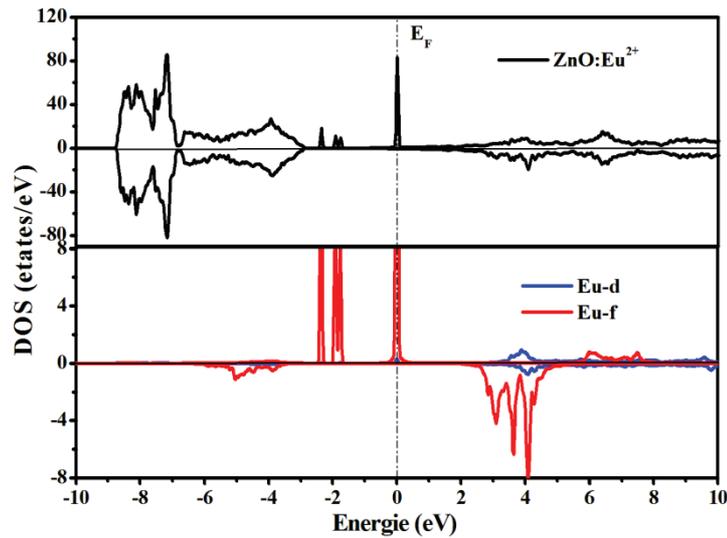


Figure III.9: La densité d'états totale et partielle du ZnO :Eu²⁺

L'irrégularité provient probablement du fait que Eu³⁺ n'est pas l'état d'oxydation typique de l'atome d'Eu et que la formation d'Eu²⁺ est préférée. Les états 5d sont vides et s'étendent sur toute la largeur de la bande de conduction (BC). Afin d'incorporer des ions d'euprium trivalents (Eu³⁺), des conditions d'oxydation sont nécessaires [17] et la charge supplémentaire modifiant la neutralité de la cellule peut être résolue en ajoutant un compensateur de charge à travers les défauts. Différents mécanismes peuvent agir comme compensateurs de charge et favoriser l'insertion de l'Eu³⁺ dans la matrice hôte de ZnO. Il y a trois mécanismes possibles de compensation de charge: (a) deux ions Zn²⁺ sont remplacés par un ion Eu³⁺ et un cation monovalent, $2\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{Li}^+$, où Li⁺ agit comme compensateur de charge; (b) la compensation de charge est fournie par une lacune de zinc (V_{Zn}), $3\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{V}_{\text{Zn}}$; (c) deux ions Zn²⁺ sont remplacés par un ion Eu³⁺ en présence d'oxygène interstitiel (O_i). Les calculs de défauts sont effectués en considérant des défauts de substitution, c'est-à-dire; remplacer (i) deux cations Zn par des atomes Eu et Li et (ii) deux cations Zn avec deux cations Eu accompagnant une lacune de zinc ou (iii) deux cations Zn avec deux cations Eu associés à de l'oxygène interstitiel, dans le système ZnO pur. On constate également que les énergies de formation de défauts des trois mécanismes possibles de compensation de charge: Eu³⁺ + Li⁺, 2Eu³⁺ + V_{Zn} et 2Eu³⁺ + O_i sont de -6,346 eV, -2,733 eV et 0,0300 eV respectivement.

Les valeurs négatives signifient que tous les mécanismes proposés peuvent être formés; cependant, les systèmes avec une lacune de Zn et avec une substitution de Li comme compensateurs de charge sont plus favorables que ceux la troisième possibilité. Alors que le ZnO dopé par Europium sans compensateur de charge intentionnel a une énergie de formation

de -4,058 eV indiquant que les ions Eu peuvent également exister dans un état divalent stabilisé dans le ZnO.

III.1.2.5 Propriétés électroniques de ZnO :Eu³⁺

Le but de la compensation de charge est donc de créer des niveaux d'impuretés au niveau de la bande interdite de la matrice hôte de ZnO. Par ailleurs, la stabilisation de l'ion Eu³⁺ dans la matrice peut être améliorée en ajoutant dans la matrice de ZnO une espèce chimique qui jouera le rôle de compensateur ou stabilisateur de charge. Les compensateurs de charge sont nombreux puisqu'ils dépendent de la valence du cation hôte (+2 dans notre cas). L'euprimum à stabiliser ayant une valence +3, les choix peuvent se porter sur les alcalins (Li⁺, Na⁺) [18, 19], ou bien créer des défauts dans la matrice hôte de ZnO [20, 21] etc... .

Les densités d'états totales et partielles calculées de Li⁺ co-dopé ZnO: Eu³⁺ sont montrées sur **la figure III.10**. Par rapport au matériau hôte pur, lorsque Li et Eu sont introduits dans ZnO, deux pics nettes du spin minoritaire des états 4f inoccupé se situent dans la plage d'environ 2,0 à 3,0 eV au-dessus du niveau de Fermi dans la bande interdite, caractéristiques typiques de l'ion Eu³⁺. La bande interdite est réduite à 2,0 eV par rapport à 3,36 eV du ZnO non dopé. Nous pouvons également voir que le DOS des états 4f de spin majoritaire et spin minoritaire ne sont pas symétriques; il existe donc une preuve de la polarisation de spin pour ZnO co-dopé Li⁺, Eu³⁺, comme le montre **la Figure.III. 10**.

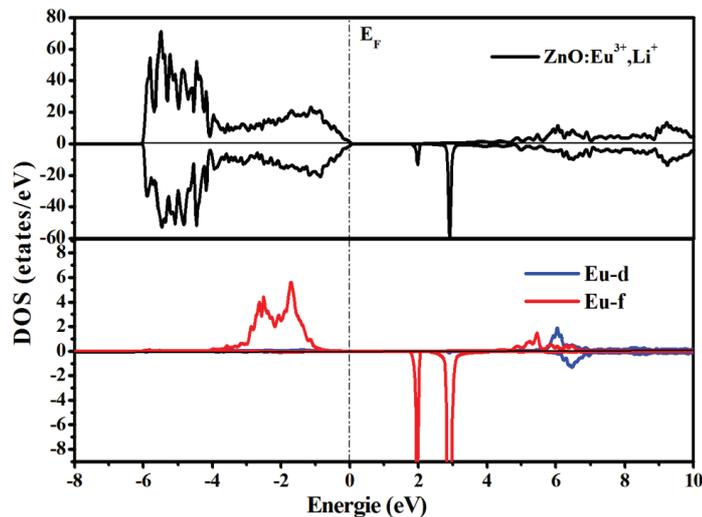


Figure III.10: La densité d'états totale et partielle du ZnO :Eu³⁺, Li⁺.

La densité d'état total et partiel le calculée de ZnO: Eu³⁺ associé à l'oxygène interstitiel est montré dans **la Figure III. 11**, démontrant l'effet des interstitiels (O_i) sur les interactions électroniques. La densité d'états partielle indique que les états O_i-2p se recouvrent en énergie avec les états de spin de Eu-4f, ce qui les amène à s'hybrider fortement et à participer à la

liaison et à la conduction électronique. Nous pouvons également observer que quatre lignes nettes prononcées des états de ralentissement inoccupés de type 4f sont situées au niveau dans la gamme d'énergie (2.2, 3.6 eV) et interagissent avec la bande de conduction par une interaction de mélange. Par conséquent, nous sommes convaincus que la luminescence intra-4f de ZnO: Eu³⁺ est due aux complexes Eu_{Zn} + O_i formés lors de l'implantation ionique.

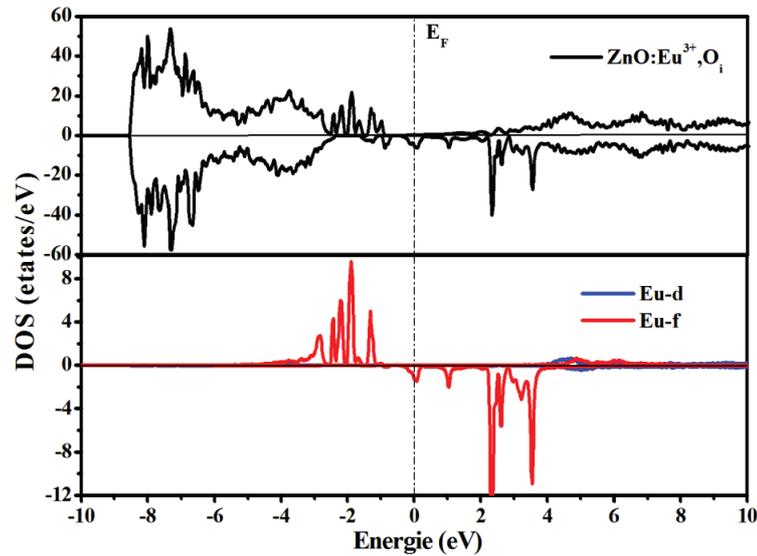


Figure III.11: La densité d'états totale et partielle du ZnO :Eu³⁺, O_i.

La densité d'état totale et partielle calculée de ZnO: Eu³⁺ associées aux lacunes de zinc est présentée sur **la Figure III. 12**, démontrant l'effet de la vacance de Zn (V_{Zn}) sur les interactions électroniques. Par conséquent, deux défauts positifs de Eu_{Zn} et un vide de Zn²⁺ négatif de Zn (V_{Zn}) se sont formés. Les pics situés entre la bande de valence et le niveau de Fermi sont attribués à la lacune de zinc. Nous pouvons également voir que le DOS des états de spin de 4f occupés se trouve à l'intérieur de la bande de valence (BV), tandis qu'une division dans les états de Eu-4f inoccupés est centrée autour de 2,0 et 3,1 eV dans la bande interdite. Afin de résumer les résultats discutés auparavant nous pouvons constater que les niveaux de défaut par rapport aux bords de bande de ZnO. Les positions relatives des états Eu-4f sont indiquées par rapport au sommet de la bande de valence de ZnO.

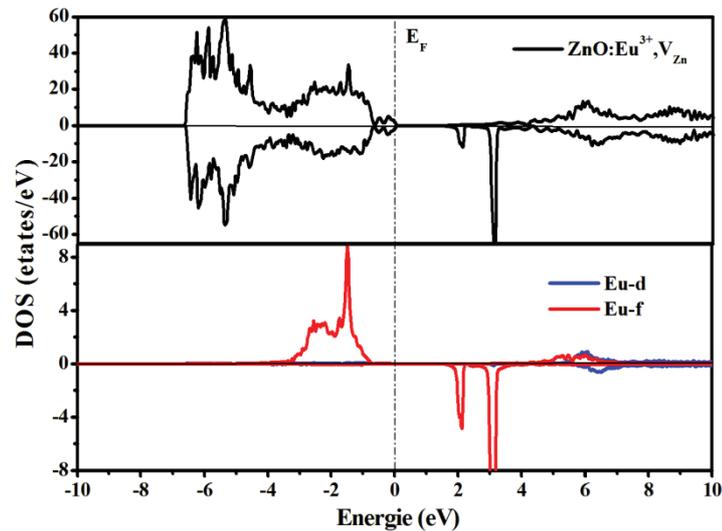


Figure III. 12: La densité d'états totale et partielle du $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}, V_{\text{Zn}}$.

III.1.2.5. Propriétés électroniques de $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$

La correction GGA + U pour les états atomiques localisés modifie les spectres d'énergie à une seule particule en corrigeant l'auto-énergie des états localisés, de sorte que $U - J$ est la différence entre les interactions coulombiennes et les interactions d'échange pour ce type d'orbitale l'occupation de l'orbite. Comme il est courant, nous choisissons $U - J$ comme paramètre ajustable, en considérant plusieurs valeurs d' U_{eff} selon la Figure III. 14. Les niveaux liés à 4f se situent dans la bande interdite (les spins majoritaires et minoritaires sont montrés séparément). Lorsque nous commençons à appliquer le potentiel + U, les niveaux vides se déplacent vers le haut tandis que ceux remplis ont tendance à disparaître en s'hybridant avec les orbitales des autres atomes. En règle générale, les valeurs $U - J$ sélectionnées pour les éléments d et f sont 0,5 fois plus petites que les valeurs atomiques [22]. Pour une valeur $U - J$ de 0,52 Ry, nous trouvons que les états liés à f sont éjectés de l'écart.

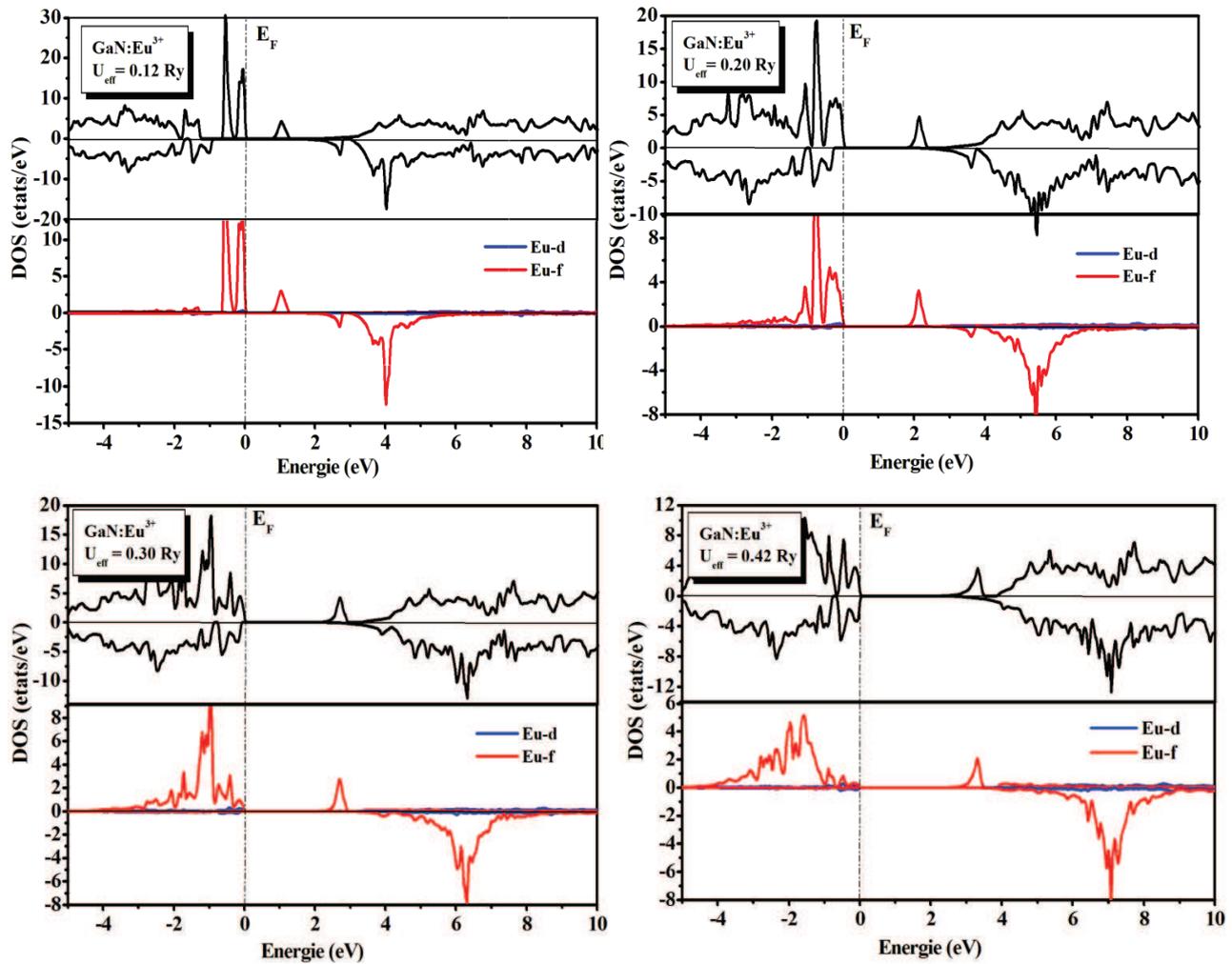


Figure III.14: La densité d'état totale et partielle du GaN :Eu³⁺ calculé par GGA+U ($U_{\text{eff}} = 0.12, 0.20, 0.30, 0.42$ Ry).

III.2 Conclusion

En résumé, ces travaux ont porté sur une étude des propriétés électroniques d'Eu³⁺ dopé aux ZnO et GaN. La présence d'euporium dans la matrice du ZnO tend à décroître la largeur du gap interdit, sa diminution est due essentiellement à la localisation des états 4f dans le gap, à partir de cette remarque, on peut conclure que la luminescence de l'euporium trivalent est présente à cause de l'excitation résonante des électrons suite à leur passage de la bande de conduction vers la bande de valence (euporium optiquement actif).

Enfin, nous espérons que les positions des états 4f dans la bande interdite motiveront les chercheurs pour l'application potentielle des semi-conducteurs dopés aux terres rares dans la prochaine génération de dispositifs photovoltaïques à haut rendement.

Références

- [1] V.S.Hingwe, N.S. Bajaj, S.K. Omanwar, International Journal for Light and Electron Optics,130 (2017) 149.
- [2] P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, and D.-J. Huang, “Exchange splitting and charge carrier spin polarization in euo,” Phys. Rev. Let, 88 (2002) 047201.
- [3] V. N. Antonov, B. N. Harmon, and A. N. Yaresko, “Electronic structure of mixed valence and charge-ordered sm and eu pnictides and chalcogenides,” Phys. Rev. B, 72 (2005)085119
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA,30 (1944)5390.
- [5] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, First Principles Study of Ground and Excited State Properties of MgO, ZnO, and CdO Polymorphs. *Physical Review B*,73 (2006) 245212
- [6] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz & M. P. Pasternak, Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. Phys. Rev. B,53, (1996) 11425.
- [7] K. Mohammed Benali, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, abou-bakr belkaid university – tlemcen, (2004).
- [8] E. Berkowicz, D. Gershoni, G. Bahir, E. Lakin, D. Shilo, E. Zolotoyabko, A. C. Abare, S. P. Denbaars & L. A. Coldren, Measured and calculated radiative lifetime and optical absorption of In_xGa_{1-x}N/GaN quantum structures. Phys. Rev. B, 61 (2000) 10994.
- [9] M. Suzuki, Uenoyama, T. & Yanase, A. First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. Phys. Rev. B, 52 (1995) 8132.
- [10] Y. Chen, D. M. Bagnall, jun Koh, H, tae Park, K., Hiraga, K., Zhu, Z. & Yao, T. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c plane sapphire : Growth and characterization. J.Appl. Phys, 84 (1998) 3912.
- [11] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B,50 (1994) 7279
- [12] F. Tran, and P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange- Correlation Potential. Physical Review Letters, 102 (2009) 226401.

- [13] R. B. Araujo, J. S. de Almeida and A. Ferreira da Silva, *Journal of applied physics*, 114 (2013) 183702.
- [14] C. Panatarani, I. Wuled Lenggoro and K. Okuyama, The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu^{2+} and Eu^{3+} ions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 1843.
- [15] S. Park and S. Kang, Effect of Eu Doping on the Electrical and the Optical Characteristics in ZnO:Al Thin Films, *Journal of Korean Physical Society*, **53** (2008) 299.
- [16] M. H. N. Assadi, Y. Zhang, R. K. Zheng, S. P. Ringer and S. Li, Structural and Electronic Properties of Eu-and Pd-doped ZnO, *Nanoscale Research Letters*, **6** (2011) 357.
- [17] H. Xie, J. Lu, Y. Guan, Y. Huang, D. Wei, and H. J. Seo, “Abnormal reduction, eu^{3+} eu^{2+} , and defect centers in eu^{3+} -doped pollucite, $\text{csalsi}_2\text{o}_6$, prepared in an oxidizing 286 atmosphere,” *Inorganic Chemistry*, 53 (2014) 827.
- [18] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat and J. C. Ronfard-Haret, Photoluminescence of polycrystalline zinc oxide co-activated with trivalent rare earth ions and lithium. Insertion of rare-earth ions into zinc oxide, *Journal of Luminescence*, **75** (1997) 35.
- [19] A. Lakshmanan, V. Sivakumar, R. Satheesh Kumar, R. Bhaskar, M. T. Jose and N. Lakshminarayan, Synthesis and photoluminescence of Y,Eu co-doped ZnO red phosphor, *Materials Research Bulletin*, **47** (2012) 419.
- [20] H. Akazawa and H. Shinojima, Photoluminescence from Eu^{3+} Ions Doped in ZnO Films Sputter-Deposited with H_2O Vapor Gas, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013) 072601.
- [21] P. P. Pal and J. Manam, Photoluminescence and thermoluminescence studies of Tb^{3+} doped ZnO nanorods, *Materials Science and Engineering: B*, **178**, (2013) 400.
- [22] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 5828.

Chapitre IV

Résultats des ternaires $AZrO_3$

($A = Ba, Sr$)

IV. Les composés pérovskites ternaires $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$

Les pérovskites sont une famille de matériaux qui a prouvé, ces dernières années une importance considérable dans les progrès technologiques, particulièrement par leurs propriétés électroniques et optiques linéaires et non linéaires. Ces propriétés changent d'une pérovskite à une autre selon la structure cristalline et la composition chimique des pérovskites. Parmi les oxydes de pérovskite les plus intensément étudiés sont les zirconates de métaux alcalino-terreux, en particulier $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$ qui cristallisent généralement dans la structure cubique avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (No.221) (**figure IV.1**). Dans cette étude, nous présentons les propriétés structurales et électroniques du zirconate de baryum et du zirconate de strontium pure et dopé avec l'euporium (Eu^{3+}), calculées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qu'est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité du code WIEN2K.

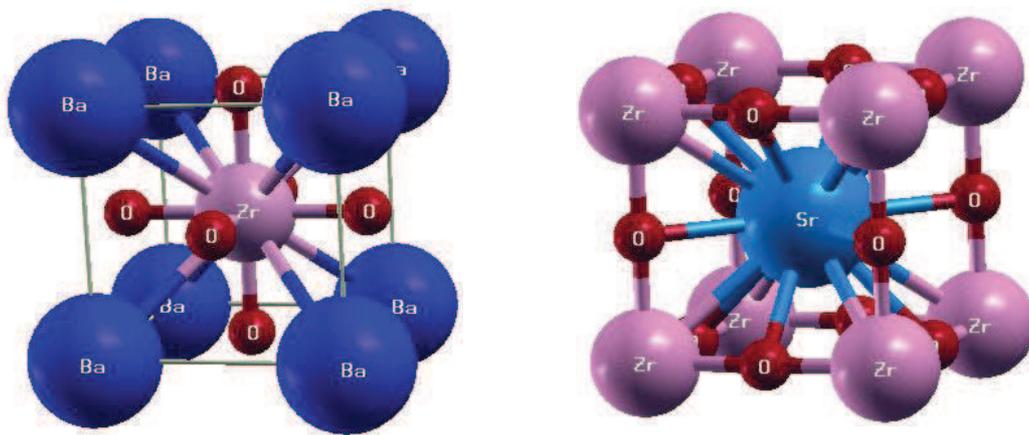


Figure IV.1 La structure cubique des matériaux $AZrO_3$ ($A = Ba, Sr$).

IV.1 Propriétés structurales

Les propriétés de l'état fondamental de $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$ sont tout d'abord étudiées dans ce travail; l'énergie totale est obtenue en fonction du volume et ajustée à une équation d'état de Murnaghan pour obtenir la constante de réseau d'équilibre et d'autres propriétés de l'état fondamental. La variation de l'énergie totale en fonction du volume est illustrée dans la **figure. IV.2**.

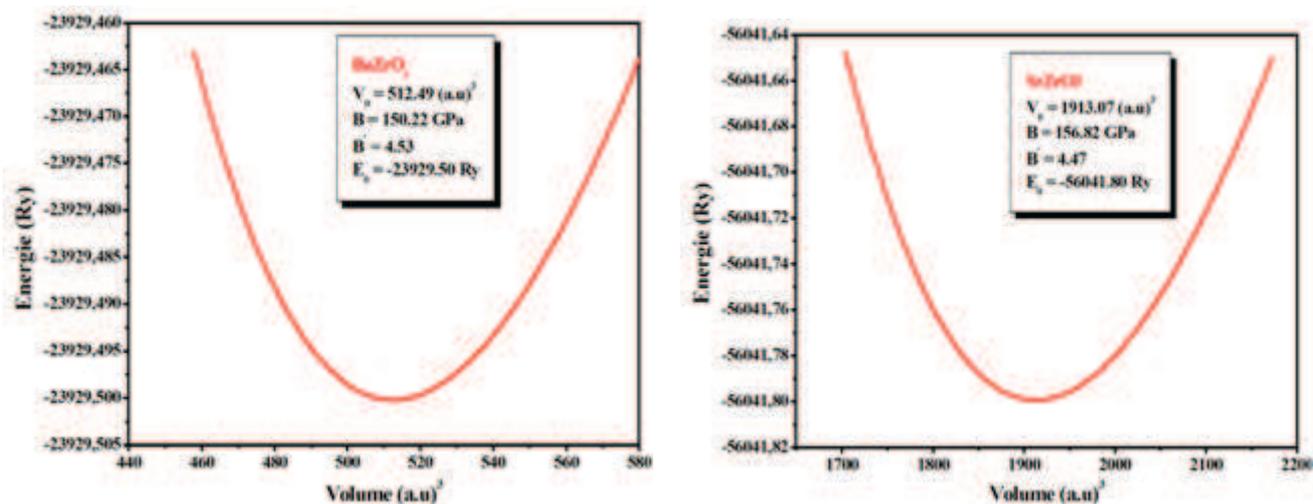


Figure IV. 2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés pérovskites ternaires $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$.

Dans le **tableau IV.1**, les valeurs de la constante de réseau à l'équilibre (a) sont comparées aux résultats expérimentaux et théoriques précédents. Ce résultat peut être expliqué en considérant le rayon des cations (Ba et Sr). La constante de réseau augmente lorsque l'on remplace Sr par le plus grand ion. Ainsi, la compressibilité diminue à mesure que la taille de l'ion diminue. L'article de Vanderbilt [1] a également montré cette tendance simple dans différents ABO_3 .

Tableau IV.1 – Paramètres de maille (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée de pression (B') de $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	a (Å)	B'	B
BaZrO₃ Nos calculs	4.221	4.532	150
Autres calculs [1, 2]	4.154	4.236	157
Expérimental [3]	4.192	-	-
SrZrO₃ Nos calculs	6.058	4.471	157
Autres calculs [4, 2]	5.652	3.742	160
Expérimental [5]	5.796	-	-

IV.2 Propriétés électroniques

A) Structure de bandes

Les structures de bande électroniques calculées des phases cubique avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ de $BaZrO_3$ et de $SrZrO_3$ sont présentées sur les **figures. IV.3** et **IV.4**, respectivement. Les deux composés se sont avérés avoir des bandes interdites indirectes; le maximum de la bande de valence est située au point R de la zone de Brillouin alors que le minimum de la bande de conduction est en Γ (0,0,0). Les bandes interdites sont larges avec des valeurs de 5.25 eV (exp. 5.33 eV [6]) et de 5.30 eV (exp. 5.9 eV [1]), respectivement pour $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$, ces résultats sont obtenu par l'approximation TB-mBJ. La largeur de l'intervalle indique la présence d'un élément isolant en accord avec les données expérimentales [1]. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'atomes de Zr; en effet, les deux matériaux $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ ont une petite bande interdite; mais lorsque Zr remplace Ti, la bande interdite augmente de 2 eV, car elle est contrôlée par les états Zr-d [1]. Par contre, nos écarts de bande sont sous-estimés par rapport à l'expérience. Le **tableau IV.2** contient les différents gaps énergétiques des composés étudiés calculés par les approximations GGA et TB-mBJ et comparés aux résultats expérimentaux.

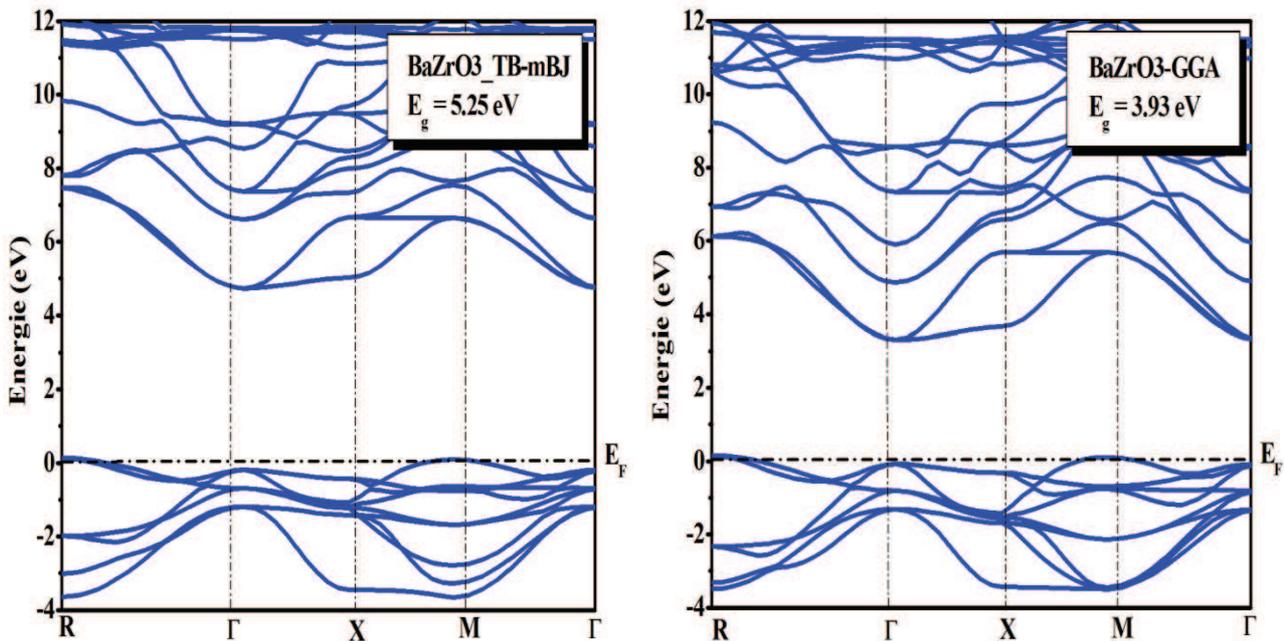


Figure IV. 3: Structures de bandes du composé $BaZrO_3$ en utilisant les approximations: GGA et TB-mBJ.

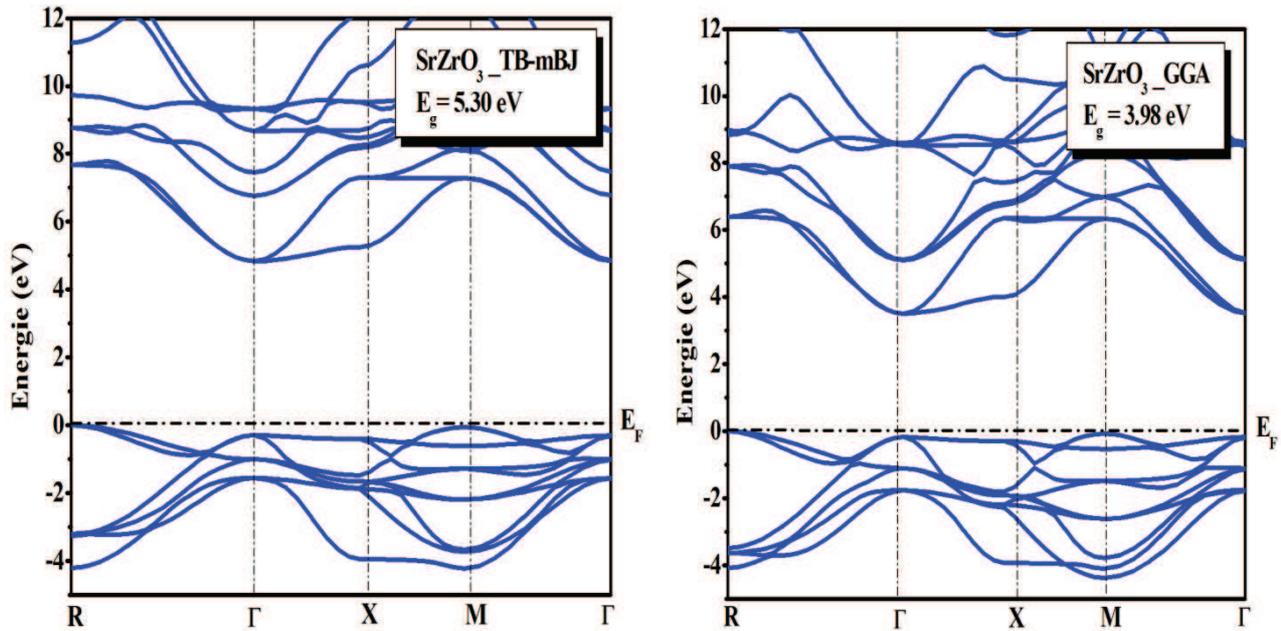


Figure IV.4: Structures de bandes du composé $SrZrO_3$ en utilisant les approximations: GGA et $TB-mBJ$.

Le potentiel TB-mBJ provoque un déplacement des densités d'états de bandes qui corrige la largeur de la bande interdite avec un gap supérieur et une petite différence dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

Tableau IV.2 : Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques des composés $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$

	Gap d'énergie (eV) $BaZrO_3$	Gap d'énergie (eV) $SrZrO_3$
GGA	3.93	3.83
TB-mBJ	5.25	5.30
Exp.	5.33 [6]	5.9 [1]

B) Densité d'états électroniques

Nous avons calculé la densité d'états des deux composés $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$ par les deux approximations GGA et TB-mBJ. Ces densités d'états sont représentées dans les **figures IV.5** et **IV.6**, respectivement.

A partir des calculs des densités d'état partielles (PDOS), les figures obtenues montrent que la première région (bande de valence BV) dominée par les états O-2p avec une faible

contribution des états Zr-4d et la deuxième région (bande de conduction BC) dominée essentiellement par les états Zr-4d avec une petite contribution des états O-2p et les états Ba-4d pour le matériau $BaZrO_3$ et Sr-3d pour le matériau $SrZrO_3$.

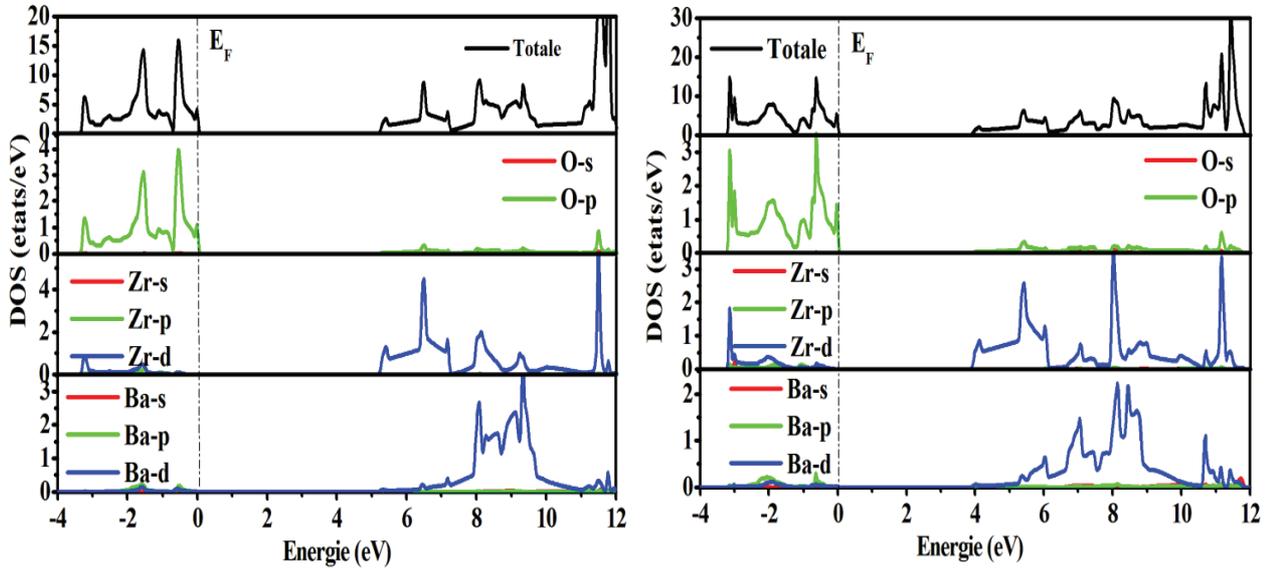


Figure IV.5: Densités d'états totale et partielles du composé $BaZrO_3$, en utilisant l'approximation de GGA (figure de droite) et TB-mBJ (figure de gauche).

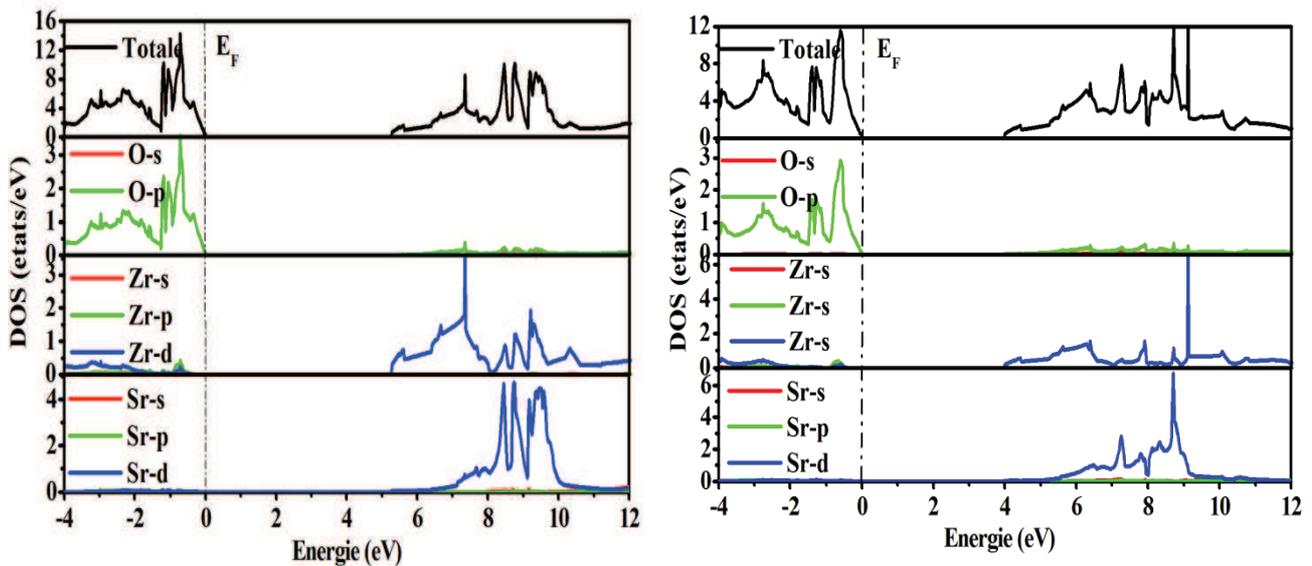


Figure IV.6: Densités d'états totale et partielles du composé $SrZrO_3$, en utilisant l'approximation de GGA (figure de droite) et TB-mBJ (figure de gauche).

IV.3 Propriétés électroniques de $SrZrO_3: Eu^{3+}$ et $BaZrO_3: Eu^{3+}$

La phosphorescence d'oxydes de type pérovskite dopés par des ions de terres rares, tels que $SrHfO_3: Ce$ [7] et $CaTiO_3: Pr$ [8] pourrait être largement utilisée dans les luminophores à rayons X. Eu^{3+} est un bon ion activateur avec une émission rouge ou rouge-orange chez de nombreux hôtes, tels que les borates [9], les niobates [10], les tungstates et les molybdates [11]. Jusqu'à présent, peu d'informations sont disponibles concernant les phosphores $AZrO_3$ ($A = Sr, Ba$) dopés Eu^{3+} [12-14]. Dans cette session, nous présentons les propriétés électroniques du zirconate de baryum et du zirconate de strontium dopé avec l'euporium (Eu^{3+}), $Sr_{1-x}Eu_xZrO_3$ et $BaZr_{1-x}Eu_xO_3$. Les effets du co-dopage avec Li^+ et F^- sur les propriétés électroniques du $SrZrO_3$ et du $BaZrO_3$ ont également été étudiés.

Huang et al. [15] ont attribué de telles différences de matrice de zirconate de strontium à la présence d'euporium sur différents sites. Etant donné que la différence de taille ionique entre (Sr^{2+} et Ba^{2+}) à 8 coordonnées (126 pm et 135 pm respectivement) et Eu^{3+} à 8 coordonnées (107 pm) est inférieure, les ions Eu^{3+} occupant des sites Sr^{2+} pour $SrZrO_3$ ou Ba^{2+} pour $BaZrO_3$ n'entraîneront pas une distorsion importante du réseau; si le défaut associé dû à la différence de charge est très éloigné, la symétrie du site local aura une opération d'inversion. Par contre, lorsque le Eu^{3+} à 6 coordonnées et la taille ionique 95 pm occupe le Zr^{4+} à 6 coordonnées (taille ionique 72 pm), il existe une grande différence de taille qui peut entraîner une distorsion de l'octaèdre, conduisant à un site local sans symétrie d'inversion. Ainsi, différents spectres sont observés (**Figures IV.7 et IV.8**) avec différentes excitations qui peuvent être attribués à (i) les ions Eu^{3+} occupant le site Sr^{2+} ou Ba^{2+} et (ii) les ions Eu^{3+} occupant le site Zr^{4+} . La valence de charge après substitution d'ions de charges différentes peut être obtenue soit (i) en substitution simultanée de 2 ions Eu^{3+} et Li^+ , au site Sr ou (ii) substitution simultanée de 2 ions Eu^{3+} et F^- , au site Zr^{4+} .

Les résultats obtenus de l'énergie de formation de $BaZrO_3$ substitué au Eu^{3+} sont -0.122 eV et -0.356 eV, respectivement pour les sites des atomes Ba et Zr, où on peut conclure que le dopage dans le site Zr est énergétiquement plus favorable par rapport au site Ba. Par contre pour le matériau $SrZrO_3$ on constate que le site Sr est plus favorable que le site Zr avec une énergie de formation - 0.254 eV et 0.154 eV, respectivement.

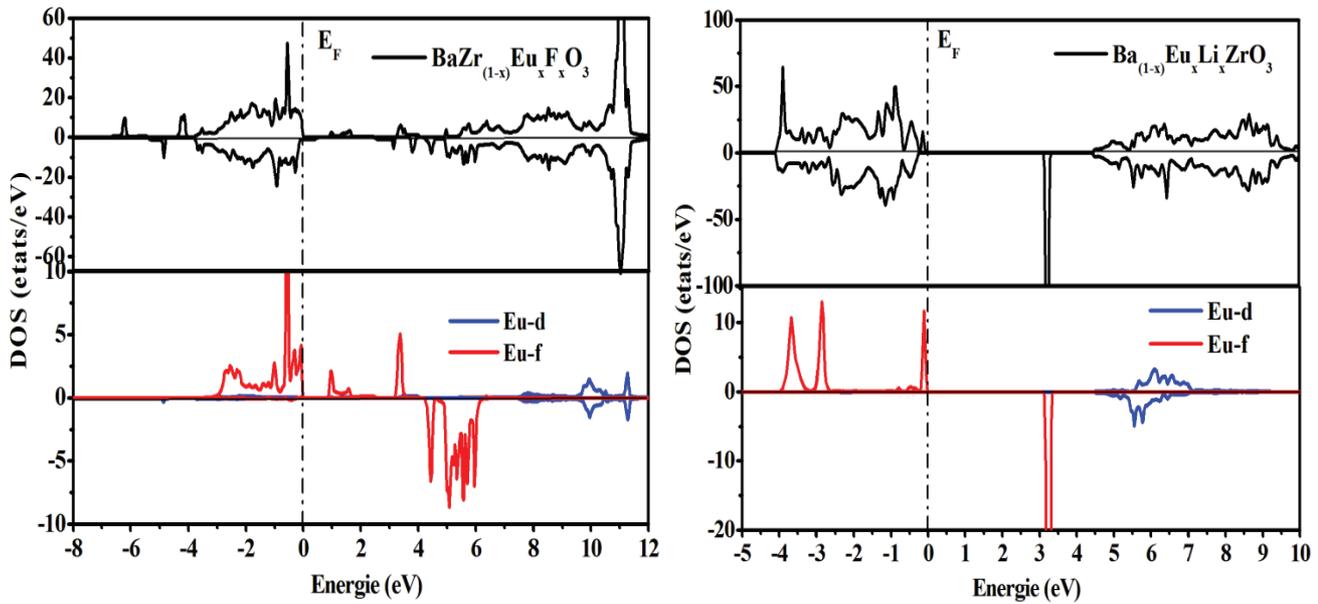


Figure IV.7. Densités d'états totale et partielles du $BaZrO_3$ dopé avec Eu^{3+} aux sites Zr (figure de gauche) et Ba (figure de droite).

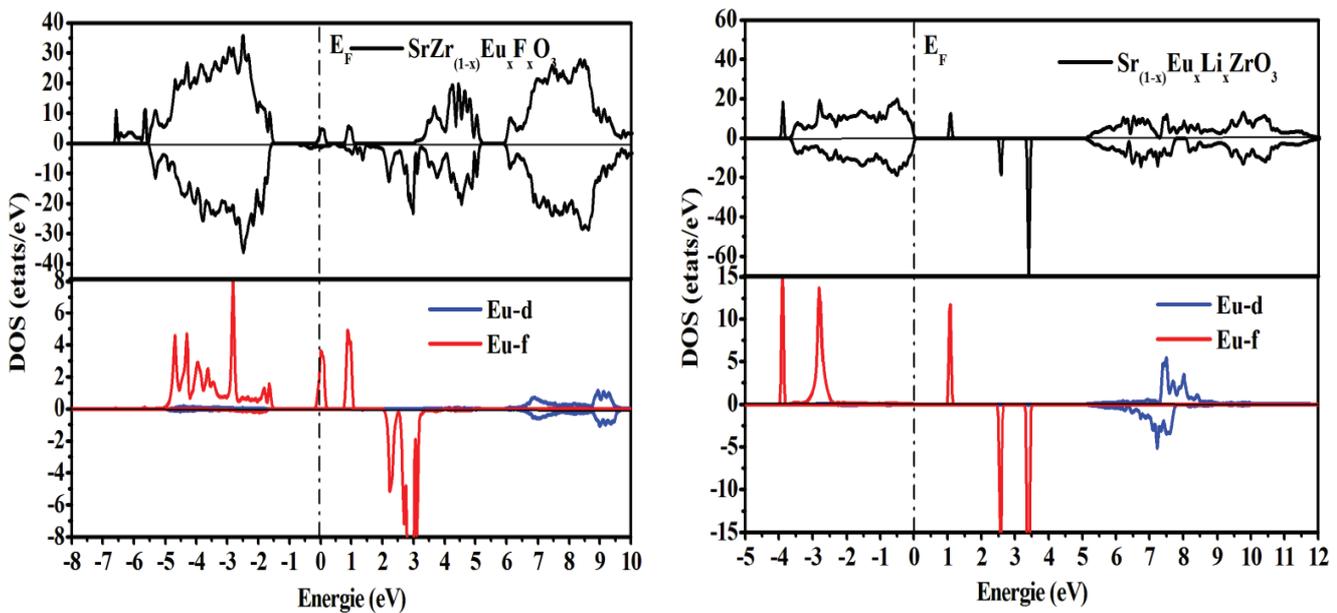


Figure IV.8. Densités d'états totale et partielles du $SrZrO_3$ dopé avec Eu^{3+} aux sites Zr (figure de gauche) et Sr (figure de droite).

Les densités d'états totales et partielles calculées de $AZrO_3: Eu^{3+}$ co-dopé soit par F⁻ ou bien par Li⁺ sont montrées sur les **figures IV.7 et IV.8**. Par rapport au matériau hôte pur, lorsque (Li et F) et Eu sont introduits dans $AZrO_3$, des séries de pics du spin minoritaire des états 4f

inoccupé se situent dans la plage d'environ 0 à 6.1 eV au-dessus du niveau de Fermi dans la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Les orbitales 4f sont proches du noyau et sont donc écrantées par des couches électroniques externes 5s et 5p. Les orbitales 4f sont internes et elles ne se mélangent pas avec d'autres orbitales lorsque la terre rare est immergée dans une matrice. Les niveaux d'énergie 4f sont donc peu influencés par la matrice environnante. Ce niveau fait état de piège à électrons lors de leur retour à l'état fondamental (bande de valence).

IV.4 Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude par voie ab initio basé sur la DFT et la méthode des FP-LAPW des propriétés structurales et électroniques des perovskites $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$. Les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être résumés dans les points qui suivent :

- (i) Les valeurs calculées pour les paramètres de maille en utilisant l'approximation GGA s'accordent parfaitement avec les données expérimentales.
- (ii) Les calculs effectués sur la structure électroniques, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs) calculée par les deux approximations GGA et TB-mBJ et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales montrent un accord favorable entre la théorie et l'expérience. A partir de cette étude on a constaté que les valeurs de gaps calculées par l'approximation TB-mBJ s'approchent à celles de l'expérience comparativement à celles obtenues par la GGA.
- (iii) Nous avons trouvé à travers l'étude que la compensation de charge est très importante et elle peut être réalisée par deux mécanismes possibles pour les deux matériaux $AZrO_3$ ($A \equiv Ba, Sr$) **a**) deux ions A^{2+} sont remplacés par un ion Eu^{3+} et un cation monovalent, $2A^{2+} \rightarrow Eu^{3+} + Li^+$, **b**) deux ions Zr^{4+} sont remplacés par un ion Eu^{3+} et un anion monovalent, $2Zr^{4+} \rightarrow Eu^{3+} + F^-$ où Li^+ et F^- jouent le rôle de compensateurs de charge.
- (iv) Les résultats obtenus de l'énergie de formation de $AZrO_3$ ($A= Ba, Sr$) substitué au Eu^{3+} montrent que le site le plus favorable pour les deux composés est Zr et Sr respectivement.

Références

- [1] B. Hourahine, S. Sanna, B. Aradi, C. Köhler, T. Frauenheim, *Physica: B Condens. Matter*, 376-377 (2006) 512.
- [2] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, and H. Aourag, *phys. stat. sol.*, 242 (2005) 1054.
- [3] S. Yamanaka, H. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, S. Kobayashi, and K. Kurosaki, *J. Alloys Compd.*, 359 (2003) 109.
- [4] R. Vali, *Solid State Communications*, 145 (2008) 497.
- [5] B. J. Kennedy, C. J. Howard, and B. C. Chakoumakos, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 4023.
- [6] J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18** (2000) 1785.
- [7] H. Rétot, A. Bessiere, A. Kahn-Harari, B. Viana, *Opt. Mater.*, 30 (2008) 1109.
- [8] E. Pinel, P. Boutinaud, R. Mahiou, *J. Alloys Compd.*, 380 (2004) 225.
- [9] X. X. Li, Y. H. Wang, Z. Chen, *J. Alloys Compd.*, 453 (2008) 392.
- [10] Y. H. Wang, Y. K. Sun, J. C. Zhang, Z. E. Ci, Z. Y. Zhang, L. Wang, *Physical B*, 403 (2008) 2071.
- [11] S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham, *J. Chem. Phys. Lett.*, 387 (2004) 2.
- [12] A. Zhang, M. Lü, G. Zhou, Y. Zhou, Z. Qiu, Q. Ma, *J. Alloys Compd.*, 468 (2009) 17.
- [13] Z. Lu, Y. Tang, L. Chen, Y. Li, *J. Cryst. Growth*, 266 (2004) 539.
- [14] H.W. Zhang, X.Y. Fu, S.Y. Niu, Q. Xin, *J. Alloys Compd.*, 459 (2008) 103.
- [15] J. Huang, L. Zhou, Z. Wang, Y. Lan, Z. Tong, F. Gong, J. Sun, L. Li, *J. Alloys. Compd.*, 487 (2009) 5.

Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse, nous avons développé des matériaux susceptibles d'être utilisés pour un nouveau type de diode électroluminescente monolithique à émission rouge à base des semi-conducteurs suivants : (ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃) dopé avec l'euporium.

Nous avons trouvé à travers l'étude que la compensation de charge est très importante et elle peut être réalisée par trois mécanismes possibles: (a) deux ions Zn²⁺ sont remplacés par un ion Eu³⁺ et un cation monovalent, $2\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{Li}^+$, où Li⁺ agit comme compensateur de charge; (b) la compensation de charge est assurée par un défaut de zinc (V_{Zn}), $3\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{V}_{\text{Zn}}$, (c) deux ions Zn²⁺ sont remplacés par un ion Eu³⁺ en présence d'oxygène interstitiel (O_i), $2\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{O}_i$ (L'ion de l'oxygène O²⁻).

L'étude détaillée de la densité d'état totale et partielle nous a permis de déterminer la localisation des états 4f dans la bande interdite pour les quatre composés étudiés. Les structures électroniques des cristaux correspondant aux trois modèles sont évaluées par les calculs de mécanique quantique basés sur les principes de base. On constate que les défauts du compensateur de charge rendent le dopage Eu³⁺ dans ZnO plus favorable énergétiquement. Ils rompent la symétrie locale autour de l'ion Eu³⁺ et conduisent à des états profonds sous la bande supérieure vide, la bande de conduction pouvant faciliter les transitions de coque intra-4f, ce qui peut évidemment améliorer l'intensité d'émission de ZnO dopé Eu³⁺. Par conséquent, l'effet de ces défauts sur les états électroniques de la bande des cristaux hôtes par rapport aux états Eu³⁺ est rapporté, car les processus de transfert d'électrons et de transfert d'énergie électronique améliorent les performances des dispositifs optoélectroniques basés sur ce matériau. Ces informations théoriques sont utiles pour la conception de matériaux oxydés dopés aux terres rares avec une performance de photoluminescence élevée.

D'après l'étude détaillée de la densité d'état totale et partielle pour GaN:Eu³⁺ semble indiquer que l'incorporation d'une terre rare peut entraîner l'apparition d'un niveau permis dans la bande interdite concernant l'état 4f de Eu³⁺. De plus, la position de ce pic est proportionnelle à la valeur d'Hubbard appliquée sur Eu³⁺, pour une valeur U-J de 0,52 Ry, nous trouvons que les états liés à f sont éjectés de l'écart.

A partir des résultats concernant les propriétés électroniques des matériaux pérovskites AZrO₃ (A= Ba, Sr) dopé avec Eu³⁺ nous avons montré que : d'après les calculs de l'énergie de formation on a obtenu que le site le plus favorable pour le dopage est le site du Sr pour le SrZrO₃ et le site du Zr pour le BaZrO₃.

Ces résultats montrent l'intérêt du dopage introduit par les terres rares, du fait qu'avec de faibles pourcentages de dopage, nous pouvons obtenir de nouveaux matériaux luminescents susceptibles d'être largement utilisés dans le domaine optoélectronique.

Beaucoup de perspectives à ce travail sont à envisager :

- 1) Nous pouvons à court terme, reprendre les mêmes composés pour améliorer les propriétés électroniques tout en conservant la luminescence, en ajoutant un élément qui jouera le rôle de dopage de type n du semi-conducteur ZnO dans le but de démontrer l'atout qu'apporte le dopage ainsi que le co-dopage à l'effet de la phosphorescence. Ces nouveaux dopants peuvent être de l'aluminium, les alcalins, les halogènes etc... . L'aluminium est un métal déjà employé dans les contacts électriques des cellules photovoltaïques.
- 2) Une autre perspective à ce modeste travail est d'introduire l'effet spin-orbite dans le but de voir si l'éclatement des bandes affecte ou pas l'influence des niveaux 4f par matrice voisinant.
- 3) Il est envisageable aussi de voir l'effet de la température sur l'intensité de la PL à base de ce type de matériaux.

Annexe

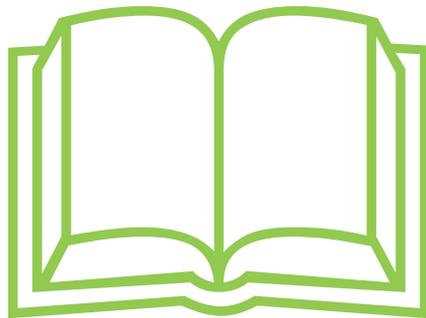


Tableau 1 : Les rayons ioniques

Les ions	Les rayons ioniques (pm)
Li ⁺	76
K ⁺	138
Na ⁺	102
Zn ²⁺	74
Eu ³⁺	95
Zr ⁴⁺	72
Ba ²⁺	135
Sr ²⁺	118
Ga ³⁺	62

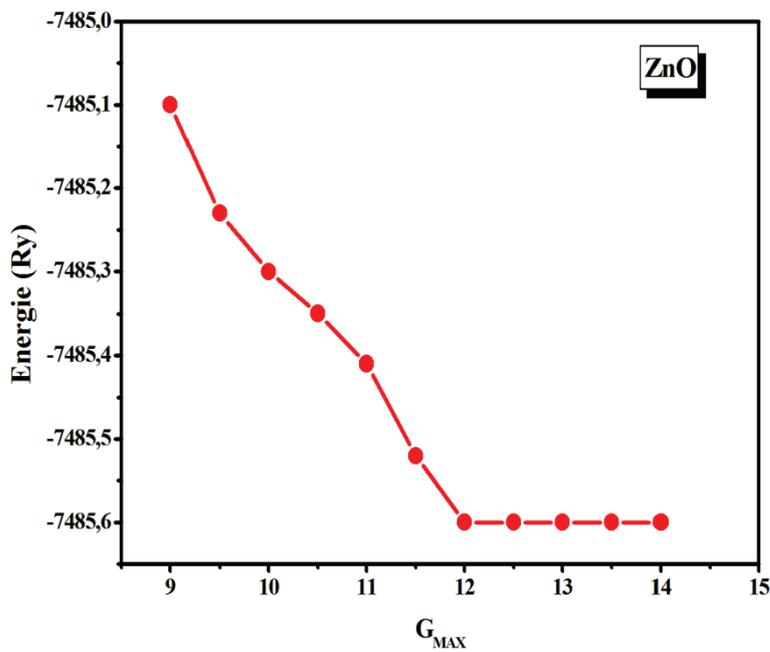
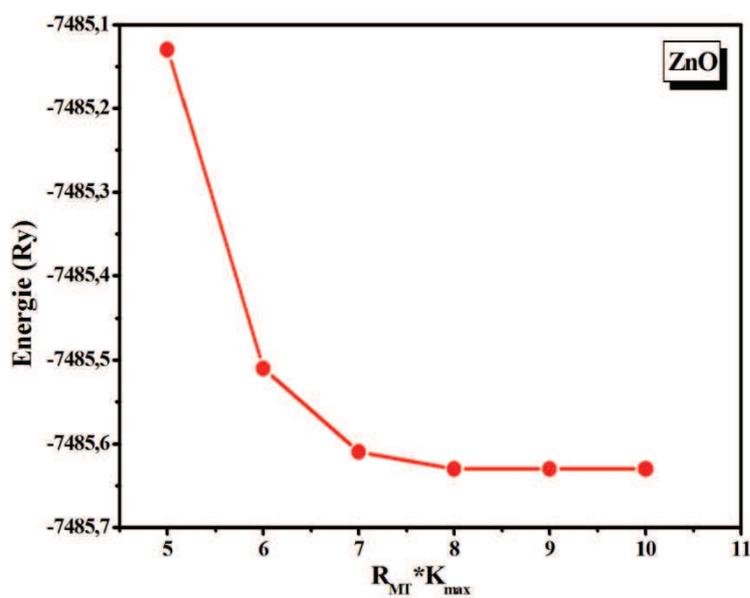
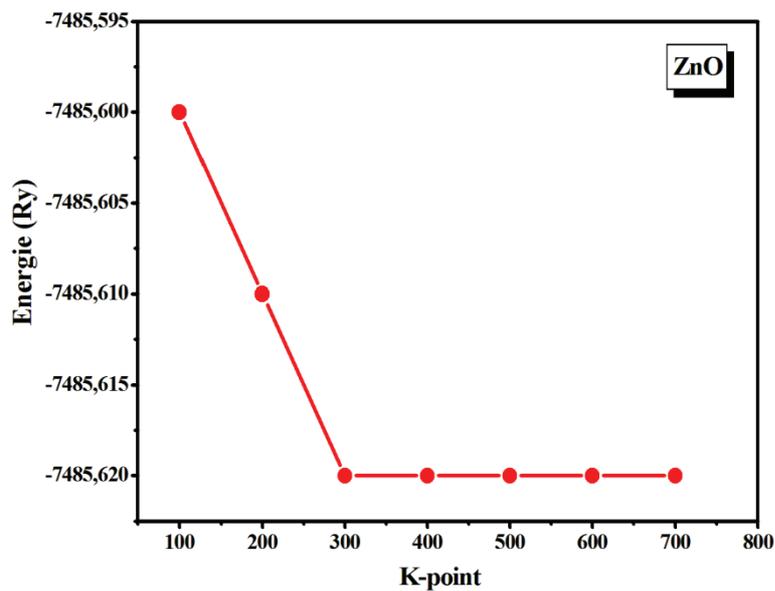
Tableau 2 : Les énergies de formation

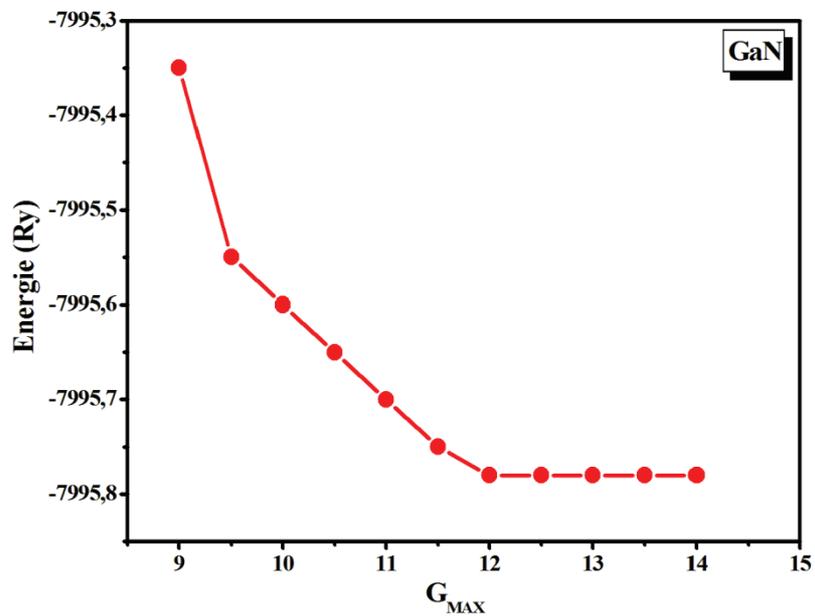
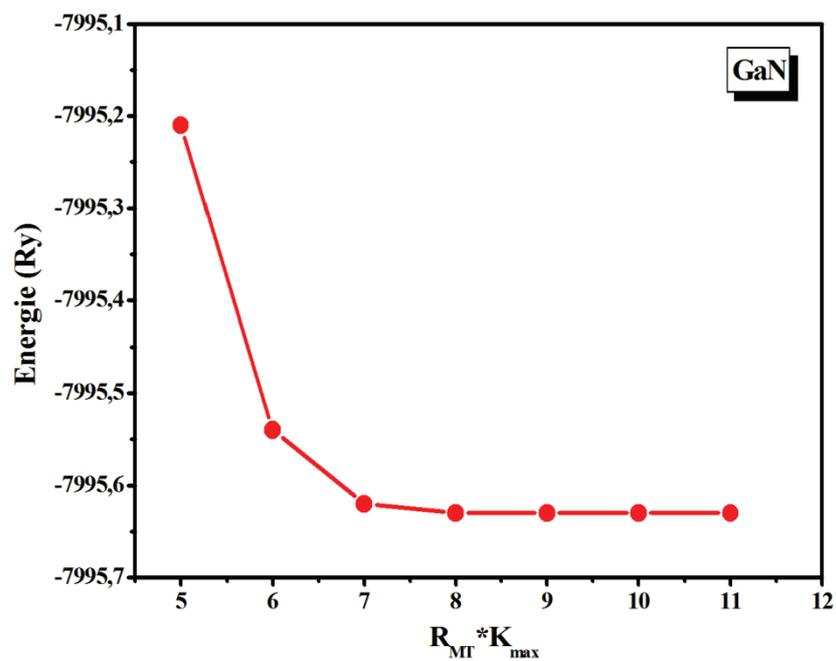
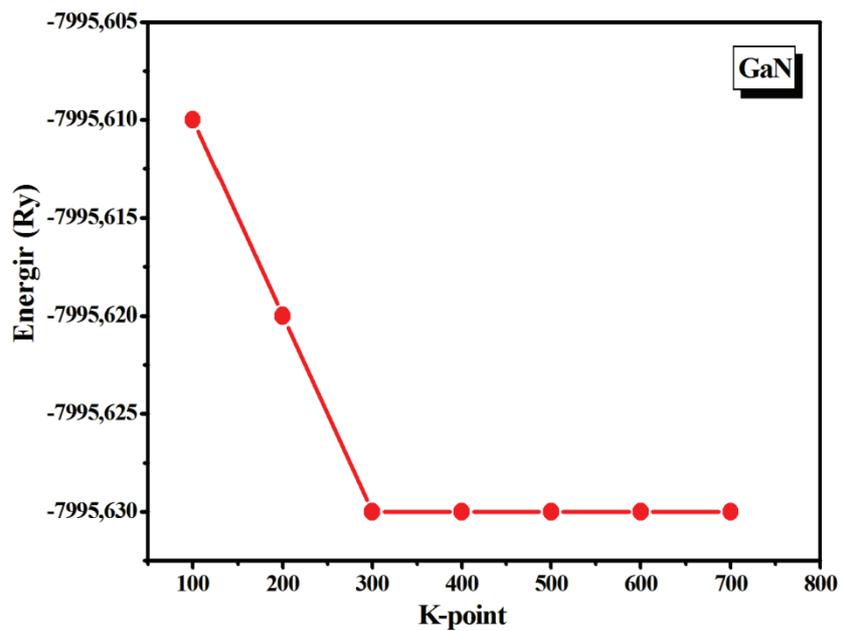
Les matériaux	Les énergies de formation (eV)
ZnO : Eu ²⁺	-4.058
ZnO : Eu ³⁺ , Li ⁺	-6.346
ZnO : 2Eu ³⁺ , V _{Zn}	-2.733
ZnO : 2Eu ³⁺ , O _i	0.030
Ba _(1-x) Eu _x Li _x ZrO ₃	-0.122
BaZr _(1-x) Eu _x F _x O ₃	-0.356
Sr _(1-x) Eu _x Li _x ZrO ₃	-0.254
BaZr _(1-x) Eu _x F _x O ₃	0.154

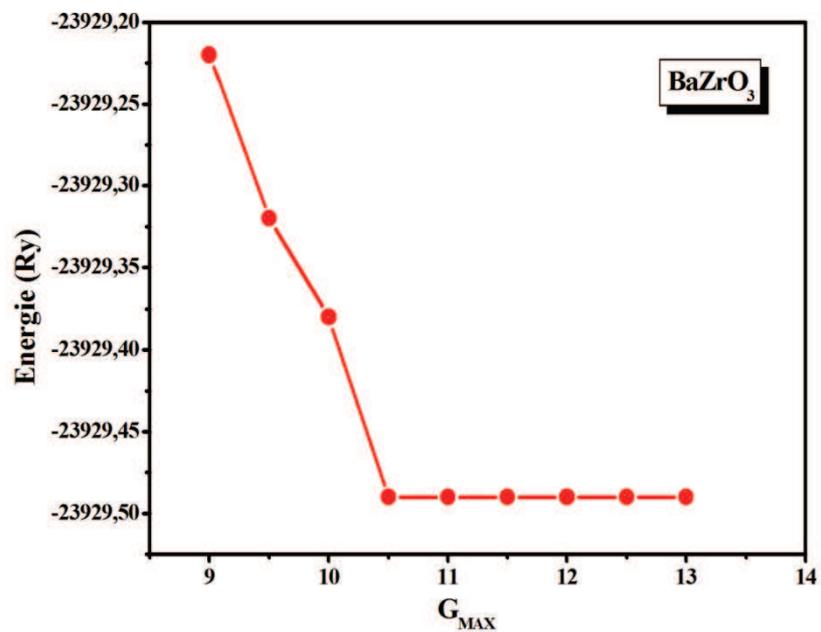
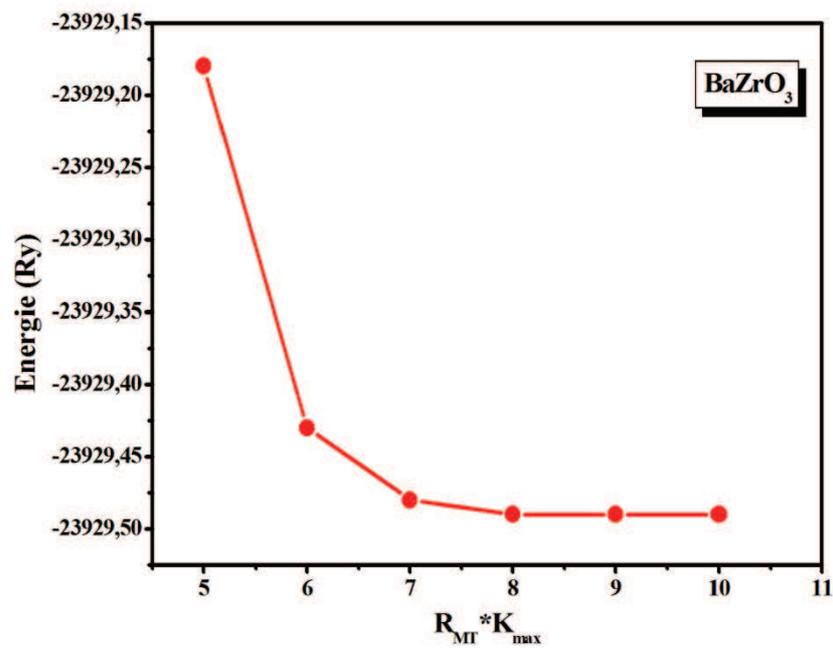
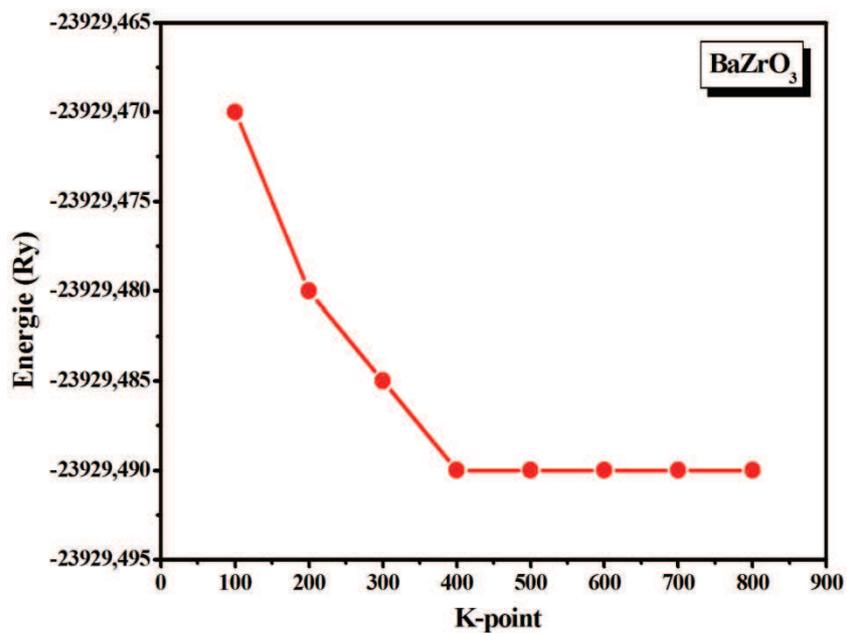
Tableau 3 : Les configurations électroniques des atomes et des ions

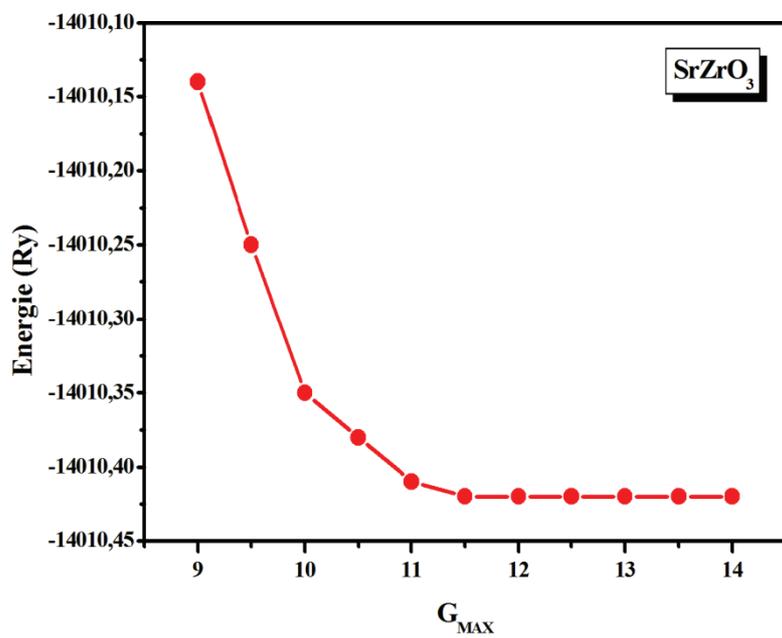
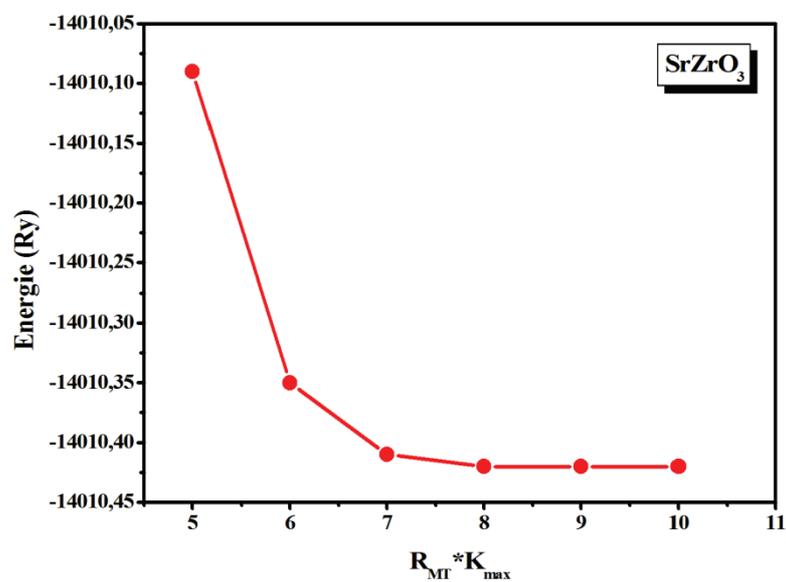
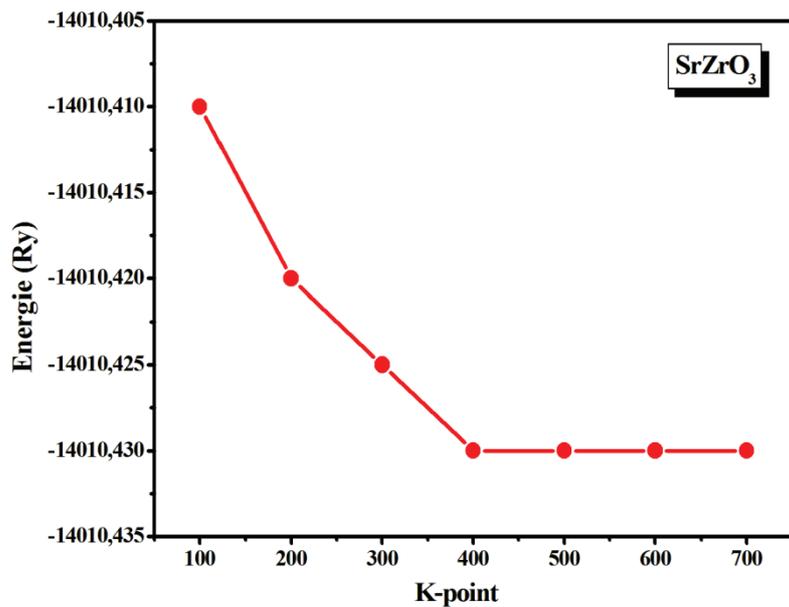
Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration Electronique de l'atome	Configuration électronique de l'ion
30	Zinc	Zn	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	[Ar] 4s ⁰ 3d ¹⁰
63	Europium	Eu	[Xe] 6s ² 4f ⁷	[Xe] 6s ⁰ 4f ⁶
56	Barium	Ba	[Xe] 6s ²	[Xe] 6s ⁰
38	Strontium	Sr	[Kr] 5s ²	[Kr] 5s ⁰
40	Zirconium	Zr	[Kr] 5s ² 4d ²	[Kr] 5s ⁰ 4d ⁰
31	Galium	Ga	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	[Ar] 4s ⁰ 3d ⁹ 4p ¹

1. Test de convergence









1. Nombres quantiques, symboles de terme et couplage L-S

On peut attribuer à chaque électron en orbite quatre nombres quantiques uniques, à savoir n , l , m_l et m_s . Le principe d'exclusion de Pauli stipule qu'aucun électron sur deux autour d'un noyau ne peut avoir le même nombre quantique.

n , le nombre quantique en principe, donne le nombre de couches dans lesquelles se trouve l'électron et peut être un nombre entier positif compris entre 1 et l'infini.

l , le nombre quantique de moment angulaire, peut être n'importe quel entier positif de $0 \leq l < n$. Par exemple, lorsque $n = 1$, l ne peut être égal qu'à 0. Lorsque $n = 2$, $l = 0$ ou 1. Ainsi, le nombre d'orbitales atomiques dans chaque coquille est déterminé par l . Pour chaque valeur de l , un symbole est attribué pour distinguer les orbitales à l'intérieur de chaque coque, comme indiqué dans le **tableau 1**. Donc, pour $n = 2$, $l = 0$ ou 1, il y a ($l = 0$) première orbitale dans la ($n = 1$) première coquille ($l = 0, 1$) et orbitales 2s et 2p dans la ($n = 2$) deuxième coquille.

Tableau : 1 Les symboles de lettre assignés à chaque valeur de l .

l	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Lettre symbole	s	p	d	f	g	h	i	k	l

m_l , le nombre quantique magnétique, représente la composante du moment angulaire l suivant un axe de référence (z). m_l peut avoir des valeurs entières positives et négatives, $-l \leq m_l \leq l$. Par exemple, pour $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, 1$ et 2.

m_s est le nombre quantique de spin de l'électron; il ne prend que deux valeurs, $\pm \frac{1}{2}$, et représente le moment angulaire de spin de l'électron autour de son propre axe. Pour les six électrons 4p, les quatre nombres quantiques primaires sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau 2 : Représentation des six électrons dans l'orbite 4p.

n	l	m _l	m _s
4	1	-1	+1/2, -1/2
4	1	0	+1/2, -1/2
4	1	+1	+1/2, -1/2

} 4p, 6 électrons

Tableau 3 : Symboles alphabétiques attribués à chaque valeur de L pour le schéma de couplage

L-S.

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbole de terme	S	P	D	F	G	H	I	K	L

Le nombre de fonctions d'onde pouvant représenter les interactions électroniques s'appelle la multiplicité et est donné par $2S + 1$.

Les spectres de lignes optiques de terres rares résultent de transitions entre les niveaux de la configuration $4f^N$. Les positions de ces niveaux résultent d'une combinaison de l'interaction de Coulomb entre les électrons, du couplage spin-orbite et de l'électrique cristallin.

Les séparations résultantes de la configuration $4f^N$ sont schématisées à la **Fig. 1**. L'interaction électrostatique donne des termes ^{2S+1}L avec des séparations de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . L'interaction spin-orbite puis divise ces termes en états J avec une division typique de 10^3 cm^{-1} . Enfin, la dégénérescence J des états d'ions libres est partiellement ou totalement éliminée par le champ cristallin de Stark, ce qui donne une variété de Stark s'étendant généralement sur plusieurs centaines de cm^{-1} .

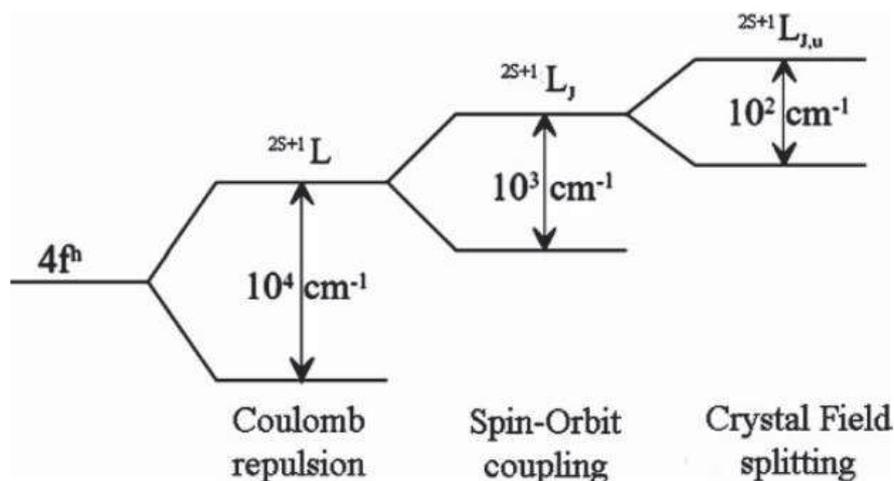


Figure 1 : Schéma de la division des niveaux d'énergie des terres rares due aux interactions électrostatiques, spin-orbite et champs cristallins.

4.1 Structure de niveau d'énergie de la configuration [Xe] 4f⁶ pour Eu³⁺

La figure 2 montre comment les six électrons 4f de l'ion europium Eu³⁺ trivalent se sont divisés en différents niveaux. Premièrement, les deux niveaux les plus bas sont indiqués en raison d'interactions coulombiques avec le niveau désigné par le symbole ^{2S+1}L . Après les interactions coulombiques, les niveaux d'énergie peuvent être divisés davantage par l'interaction d'échange ou la corrélation de spin.

Lorsque les électrons occupent les niveaux d'énergie disponibles, ils essaient de garder leurs spins identiques, tous les $+\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{2}$. Ceci est connu sous le nom de règle de Hund, et il est indiqué que pour des électrons équivalents ayant les mêmes valeurs n et l , l'énergie la plus basse se produit lorsque tous les électrons présentent le même spin. Cette interaction découle du couplage magnétique entre les moments magnétiques associés au spin et au mouvement orbital des électrons. Pour un électron situé au-dessus d'une couche fermée, cet effet est pris en compte en ajoutant l et m_s , les deux grandeurs vectorielles, pour donner le moment angulaire total, indiqué par le vecteur $j \cdot j = l + m_s$ ou $l - m_s$, puisque le spin de l'électron peut avoir $\pm \frac{1}{2}$ valeur. Pour plus d'un électron, le moment angulaire de spin total (S) et le couple moment cinétique total orbital (L) donnent un moment angulaire total de l'ion (J), où $J = |L + S|$. Le terme symbole qui peut être écrit $^{2S+1}L_J$. Ceci est connu sous le nom de schéma de couplage L-S ou Russell-Saunders [1] et permet de mieux approximer les états d'énergie réels de l'ion. La division des niveaux d'énergie due à l'interaction spin-orbite est illustrée à la

Figure. 1. Elle est étiquetée selon le schéma de couple L-S et est inférieure à l'interaction coulombique.

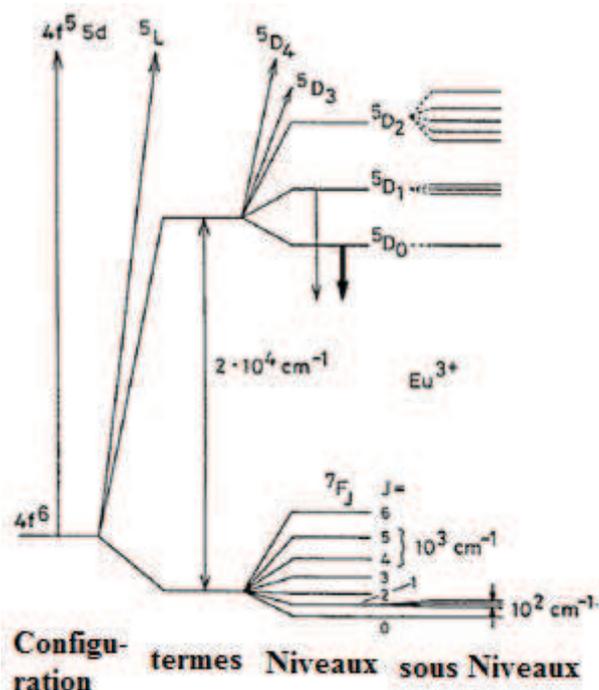


Figure 2 : Termes spectroscopiques et niveaux d'énergie d' Eu^{3+} .

Les règles de Hund expliquent pourquoi $7F^0$ est l'état fondamental de la configuration électronique $4f^6$: **Règle 1:** la multiplicité de spin doit être aussi grande que possible; **Règle 2:** dans le cas où il existe plus d'un terme avec la même multiplicité de spin, le terme avec le moment angulaire total orbital le plus élevé (ou valeur L) correspond à l'état fondamental; **Règle 3:** Pour les boîtiers électroniques moins remplis à moitié, l'état fondamental a la valeur J la plus basse possible. Pour les réservoirs électroniques remplis à plus de la moitié, l'état fondamental a la valeur J la plus élevée possible. La coque $4f^6$ est remplie à moins de la moitié et, comme expliqué ci-dessus, les valeurs possibles pour le terme 7F sont 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, de sorte que l'état fondamental de Eu^{3+} est $7F^0$. L'ordre des énergies des niveaux dans les limites 7F est donc: $7F^0 < 7F^1 < \dots < 7F^6$. Cependant, les positions relatives des niveaux d'énergie des états excités ne peuvent être déterminées que par des calculs.

4.2 Règles de sélection (Règles de Laporte)

Une transition entre deux niveaux d'énergie doit être considérée sous deux aspects: Les règles de sélection qui sont imposées par la symétrie dans laquelle se trouve l'ion terre rare ;

les règles sélection sont déterminées grâce à la théorie des groupes. L'intensité de la transitions peuvent être calculée par la théorie judd-ofelt. L'interaction d'électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à des types de transition :

- Les transitions dipolaires électriques.
- les transitions dipolaires magnétiques.
- Les transitions quadra polaires électriques.

* Les transitions dipolaires électriques qui vérifient la règle de parité de la porte $l = \pm 1$ ($f \rightarrow f$) sont les plus intenses. Elles ont une probabilité de transition de l'ordre de 10^8 cm^{-1} [2]. Lorsque l'ion de terre rare est incorporé dans une matrice il est soumis à l'effet d'un champ de celle-ci. Les états de la configuration $4f^n$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1} 5d$. Les transitions dipolaires qui étaient interdites deviennent permises et sont appelées transitions dipolaires forcées. Dans ce cas, les règles de sélection imposées (nous considérons les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin) sont [03]:

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta L \leq 2l$$

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta J| \leq 2l$$

Où $l = 3$ pour les lanthanides

En outre pour $J = 0$, seules les transitions pour les quelles $\Delta J = 2, 4$ et 6 sont permises.

Les transitions dipolaires magnétiques sont généralement beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques et peuvent être négligées [4, 5]. Elles peuvent avoir lieu entre états de même parité. Les mêmes règles de sélection pour un ion libre et ion incorporé dans une matrice sont appliquées.

$$\Delta l = \pm 1 \quad (\text{pas de changement de parité})$$

$$|\Delta J| \leq 2l$$

$$\Delta L \leq 2l$$

$$\Delta S = 0$$

Références

- [1] H.N. Russell, F.A Saunders. New regularities in the spectra of the alkaline earths. *Astrophys*, 61 (1925) 38.
- [2] P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press (1983).
- [3] F. Auzel, *Annales des télécommunications*, 199 (1969) 5.
- [4] M. J. F. Digonnet (Ed), *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, (1993).
- [5] M. Yamane and Y, Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2000).

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/323379510>

Charge compensation mechanisms in favor of the incorporation of the Eu 3+ ion into the ZnO host lattice

Article in *Physica B Condensed Matter* · February 2018

DOI: 10.1016/j.physb.2018.02.035

CITATIONS

0

READS

92

5 authors, including:



Melouka Baira

University Mustapha Stambouli of Mascara

5 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Amaria Bekhti-Siad

University Mustapha Stambouli of Mascara

8 PUBLICATIONS 10 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Mohammed Sahnoun

University Mustapha Stambouli of Mascara

45 PUBLICATIONS 896 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



electronic properties [View project](#)



ab initio calculations [View project](#)



Contents lists available at ScienceDirect

Physica B: Condensed Matter

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Charge compensation mechanisms in favor of the incorporation of the Eu^{3+} ion into the ZnO host lattice

M. Baira^a, A. Bekhti-Siad^b, K. Hebali^a, H. Bouhani-Benziane^a, M. Sahnoun^{a,*}^a *Laboratoire de Physique de la Matière et Modélisation Mathématique (LPQ3M), University of Mascara, Algeria*^b *Laboratoire de Matériaux Applications et Environnement (LMAE), University of Mascara, Algeria*

ARTICLE INFO

Keywords:

ZnO:Eu³⁺

Photoluminescence

Charge compensation

Electronic structure calculations

GGA+U

ABSTRACT

Eu^{3+} doped phosphors with charge compensation are potential candidates of red emitting phosphors for lamp applications. Charge compensation improves the luminescence performance of the material. The charge compensation can most probably be achieved by three possible mechanisms: (a) two Zn^{2+} ions are replaced by one Eu^{3+} ions and one monovalent cation, $2\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{Li}^+$, where Li^+ is acting as a charge compensator; (b) the charge compensation is provided by a zinc vacancy (V_{Zn}) defects, $3\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + V_{\text{Zn}}$, the subscript Zn denotes an ion in a normal zinc site in the lattice; (c) two Zn^{2+} ions are replaced by one Eu^{3+} ions with the presence of interstitial oxygen (O_i), $2\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{O}_i$. Electronic structures of the crystals corresponding to the three models are evaluated by the first-principles quantum mechanical calculations based on the density functional theory. It is found that the charge compensator defects make Eu^{3+} doping in ZnO energetically more favorable. They break the local symmetry around the Eu^{3+} ion and lead to deep states below the empty upper band, the conduction band that could facilitate intra-4f shell transitions, which can obviously improve the emission intensity of Eu^{3+} -doped ZnO. Therefore, the effect of these defects on the host crystals electronic band states relative to the Eu^{3+} states is reported, since both electron transfer and electronically energy transfer processes enhance the performance of optoelectronic devices based on this material. These theoretical insights are helpful for designing rare-earth doped oxide materials with high photoluminescence (PL) performance.

1. Introduction

Rare earth (RE) ions as the dopants in oxide materials have been extensively studied for their exceptional luminescence properties [1,2], and open up for new possibilities for extended functionality and larger optoelectronic integration. In view of these reasons, ZnO is used as host of Eu^{3+} for the use in visible photoluminescent materials [3–5]. ZnO has a large band gap of 3.37 eV and is stable in air up to very high temperatures [6]. This compound is also a potentially low-cost and nontoxic n-type semiconductor. Luminescent properties of red-light-emitting under UV–Vis excitation in ZnO were mainly discussed [7]. More recent photoluminescence investigations conducted on Eu-doped ZnO revealed sharp emission lines from Eu^{3+} , suggesting the emission arises from intra-4f transitions, in addition to the ZnO inter-band emission [8]. Theoretical investigations using density functional theory (DFT) have previously performed for Eu doped ZnO [9,10], but were not able to determine the origin of the experimentally observed emission in ZnO. The main task encountered is the correct description of

both ZnO band edges and defect states. Also, the problem of charge compensation mechanism as a result of the substitution with ions of different charge (Eu^{3+} and Zn^{2+} ions) needs to be considered [11]. Accordingly, the charge neutrality is preserved either by leaving out more cations than those that are replaced, by inserting more anions interstitially, or by substituting with cations not necessarily of same kind. The understanding of both doping and conduction mechanisms in this material are, however, still incomplete and challenging. Various additives such as Li^+ (0.68 Å) salts can act as charge compensators and favor the incorporation of the Eu^{3+} (0.95 Å) into the ZnO semiconductor lattice with respect of its ionic size equivalent with Zn^{2+} (0.74 Å). Furthermore, a small amount of co-activator Li^+ can induce on energy transfer from the ZnO semiconductor to the Eu^{3+} , which can result in an increase of the luminescence intensity of Eu^{3+} and a decrease of the intrinsic luminescence intensity [12]. In addition to the co-doping effect, experimentally, oxygen interstitial (O_i) which is an impurity that might easily be generated during various thin film growth processes owing to the vacuum environments. Oxygen interstitial has received

* Corresponding author.

E-mail address: msahnoun@univ-mascara.dz (M. Sahnoun).

much attention because of the important role played thereby in determining the physical properties of materials [13]. Moreover, a vacancy is also another type of point defect that should exist in every crystal at any temperature above absolute zero. Vacancies are formed during solidification due to vibration of atoms, local rearrangement of atoms, plastic deformation and ionic bombardments. While the detailed mechanisms for the formation of atomic vacancies in solids are still the subject of extensive research, the presence of a small amount of vacancies can significantly alter the physical properties of materials. Zinc vacancies were shown to be formed easily in as-grown ZnO bulk crystals. The isolated Zn vacancy was considered as a recombination center which play an important role in the luminescence in ZnO [14]. However, both oxygen interstitial and Zn vacancy can be associated with doped Europium.

In this work we present our first principles investigations related to the structural and electronic properties of Eu doped ZnO. These calculations are carried out using full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) with generalized gradient approximations approach as implemented in Wien2k code [15]. In this study, the effect of defects on the host crystal's electronic band structure relative to the Eu^{3+} states is reported and analyzed in detail.

2. Computational methods

The calculations were performed with the full potential linearized augmented plan-wave plus local orbital (FP-LAPW+lo) method with local orbitals [16] as implemented in the Wien2k package [15]. The spin-polarized calculations were carried out within the framework of the generalized gradient approximation (GGA) with the exchange-correlation potential of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17], and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ) [18]. For the Eu^{3+} doping, GGA+ U calculations have been done to allow for on-site Coulomb interaction on the localized $4f$ states of Eu [19]. The value of the effective on-site Coulomb interaction parameter U has been taken to be 7.0 eV [20,21]. We simulate the incorporation of impurities by using a $2 \times 2 \times 2$ supercell of the original wurtzite unit cell of ZnO. The ionic relaxations must always be included in calculations to obtain meaningful results.

3. Results and discussions

The calculated total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) are shown for pure ZnO in Fig. 1. The valence band (VB) is the lower band of allowed states. The lower valence band

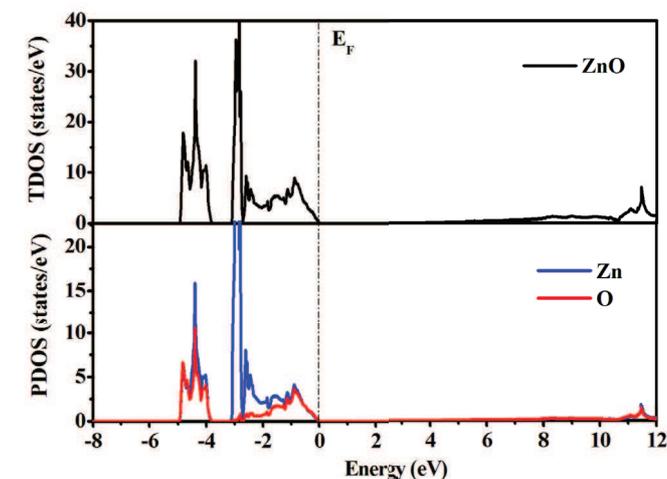


Fig. 1. Total density of states for ZnO using TB-mBJ.

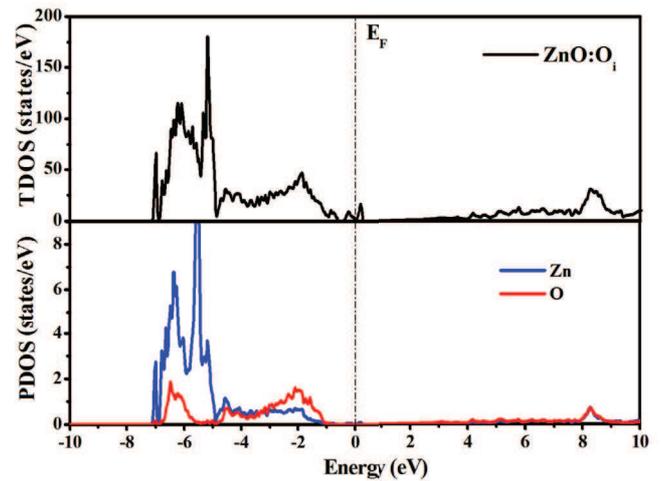


Fig. 2. Calculated total and partial DOS of ZnO with the defect O_i ($\text{ZnO}:\text{O}_i$).

essentially consists of the O 2s states and the upper valence band is mainly constructed from O 2p states and Zn 3d states (between -5 and 0 eV). The position of Zn 3d states plays an important role in the electronic structure of ZnO system. From PDOS of Zn, we can see that the upper valence band -5 eV to 0 eV is dominated by Zn 3d with high intensity. In addition, the lowest conduction band (CB) is primarily derived from O 2p and Zn 4s states. The calculated band gap, with the introduction of the correction of TB-mBJ to GGA, is found around 3.36 eV, which is in good agreement with experimental [6].

Understanding the behavior of point defects in ZnO is essential to its successful application in semiconductor devices [22,23]. The formation energy of a defect, in a supercell containing N atoms, is estimated as follows:

$$E_f = \frac{1}{N} \left(E_{(\text{defect})} - E_{(\text{perfect})} + \sum n_i E_i + \sum n_i \mu_i \right) \quad (1)$$

where $E(\text{defect})$ is the total energy of the system containing the defect, $E(\text{perfect})$ is the total energy of the perfect system, n_i is the number of the i^{th} atom added (negative) or reduced (positive) to the system, E_i and

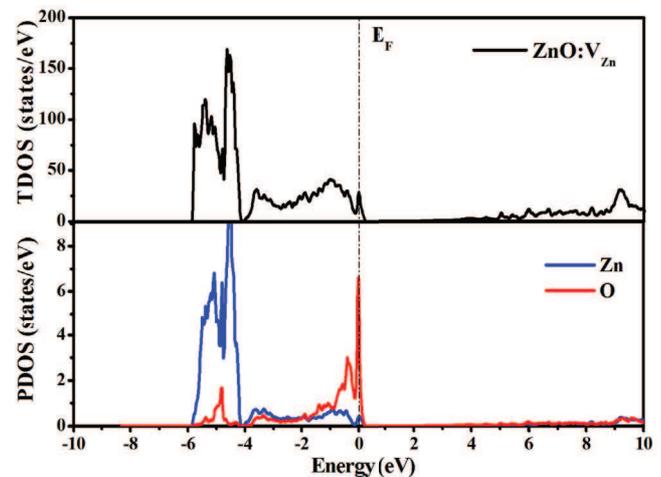


Fig. 3. Calculated total and partial densities of states of ZnO with the defect V_{Zn} ($\text{ZnO}:\text{V}_{\text{Zn}}$).

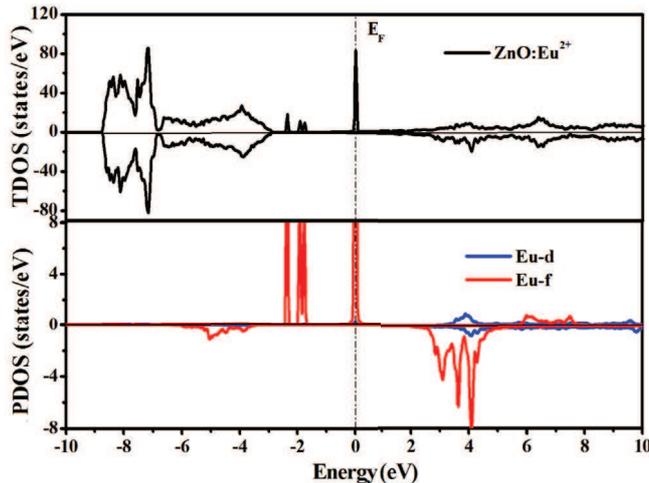


Fig. 4. Calculated total and partial densities of states of ZnO:Eu²⁺ with Eu at Zn sites.

μ_i are the total energy and the chemical potential of the i^{th} atom added or reduced to the system, respectively.

The calculated total and partial DOS of ZnO with the defect O_i (ZnO:O_i) are shown in Fig. 2. While introducing an oxygen interstitial, impurity states appear near the valence band edge, resulting to the band gap is much narrower. The impurity states become more delocalized overlap with the valence band edge and the band gap. The calculated energy formation of oxygen interstitial site is -2.762 eV. It may play an important role in p -type doping of ZnO [24]. This behavior was performed during the oxidation of ZnO [25].

The calculated total and partial DOS of ZnO with the defect V_{Zn} (ZnO:V_{Zn}) are shown in Fig. 3. Comparing with the DOS of intrinsic ZnO, Zn vacancy in ZnO introduces partially occupied states in the band gap derived from the broken bonds of oxygen neighbors, and a shift of the conduction band; the calculated band gap is found around 4.1 eV. The calculated energy formation of Zn vacancy in ZnO is -5.641 eV. Therefore, zinc vacancies have the lowest formation energy compared to oxygen interstitial (O_i). Zinc vacancies are easier to form in n -type samples, and are more favorable in oxygen-rich conditions [24].

From the optimized lattice parameters of ZnO, the supercell periodic model was also used to study the Eu doped ZnO. The most probable location for Europium is a substitutional zinc site [26]. However, Europium ions normally exist in a trivalent or divalent state in a crystalline solid, whereas multiple valence states of Europium ions could impose additional restrictions for incorporation of Eu³⁺ in the desired valence state [27]. The calculated total and partial DOS of Eu doped ZnO are shown in Fig. 4. The PDOS shows that 4f states remain non-bonding, exhibiting no hybridization with orbitals of atoms of the host framework. The position and shape of the band of 4f states is determined by the crystal field splitting of the ZnO host framework. A couple of 4f states are present in the valence band (VB). The position of one of the of 4f-like spin-up states coincides with the top edge of the VB. The separation of the two 4f states is approximately 1.7 eV. The position of the occupied 4f-like spin-up states at the top of VB represents an irregularity. The irregularity originates probably in the fact that 3+ is not the typical oxidation state of the Eu atom and the formation of Eu²⁺ is preferred. The 5d states are empty and extend over the whole width of the conduction band (CB). In order to incorporating trivalent Europium ions (Eu³⁺), oxidizing conditions are necessary [28], and the additional charge altering the neutrality of the unit cell can be solved by adding a charge compensator through defects. Various mechanisms can act as charge compensators and favor the insertion of the Eu³⁺ into the ZnO host framework. The lack of systematic study of these charge compensation mechanisms left many important questions unanswered, such as what is the role of the defect type associated with incorporation of Eu³⁺ ions, what are the correlations between the Eu³⁺ ion and the surrounding environment of ions (Fig. 5). The charge compensation can most probably be achieved by three possible mechanisms: (a) two Zn²⁺ ions are replaced by one Eu³⁺ ions and one monovalent cation, $2Zn^{2+} \rightarrow Eu^{3+} + Li^+$, where Li⁺ is acting as a charge compensator; (b) the charge compensation is provided by a zinc vacancy (V_{Zn}), $3Zn^{2+} \rightarrow 2Eu^{3+} + V_{Zn}$, the subscript Zn denotes an ion in a normal zinc site in the lattice; (c) two Zn²⁺ ions are replaced by one Eu³⁺ ions with the presence of interstitial oxygen (O_i). The defect calculations are performed by considering substitutional defects, i.e; replacing (i) two cations Zn with Eu and Li atoms and (ii) two cations Zn with two cations Eu accompanying one Zinc vacancy or (iii) two cations Zn with two cations Eu associated with Oxygen interstitial, in the pure ZnO system. From Table 1, one can see that the incorporation of Eu³⁺ ions will expand the ZnO lattice spacing, since Eu³⁺ ion has a larger radius (0.95 Å) than Zn²⁺ ion (0.74 Å), although the length of the Eu bonds are substantially

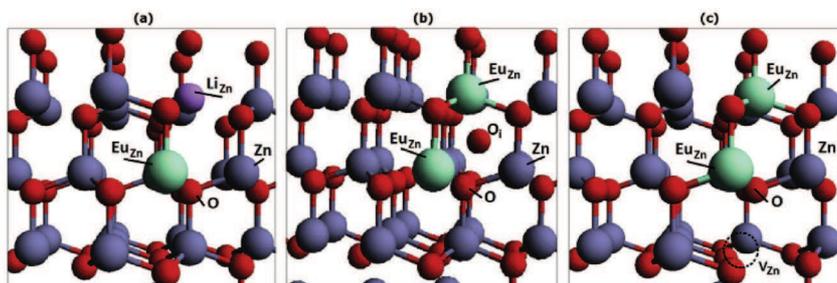


Fig. 5. Atomic structure environment around the Eu site.

Table 1

The Eu—O and Eu—Zn bond-lengths compared to the distances in ZnO host material (in Å), after lattice relaxation.

	ZnO	ZnO:Eu ³⁺ ,Li ⁺	ZnO:Eu ³⁺ ,O _i	ZnO:Eu ³⁺ ,V _{Zn}
Zn—O	2.004			
Zn—Zn	3.260			
Eu—O		2.127	2.083	2.136
Eu—Zn		3.285	3.251	3.204

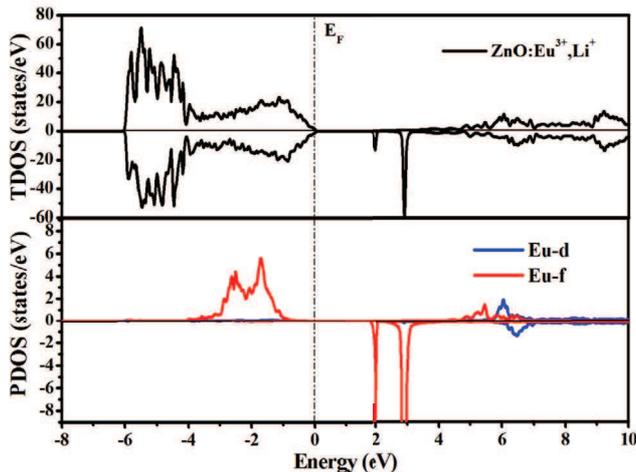


Fig. 6. Calculated total and partial densities of states for Li co-doped ZnO:Eu³⁺.

expanded, with respect to the Zn bond lengths in an undoped ZnO. It is also found that the defect formation energies of the three possible mechanisms of charge compensation: $\text{Eu}^{3+} + \text{Li}^+$, $2\text{Eu}^{3+} + \text{V}_{\text{Zn}}$, and $2\text{Eu}^{3+} + \text{O}_i$, are -6.346 eV, -2.733 eV and 0.0300 eV, respectively. Negative values mean that all proposed mechanisms are possible to form; however, the systems with Zn vacancy and with Li substitution as charge compensators are more favorable than that with Oxygen interstitial. Whereas Europium doped ZnO without any intentional charge compensator has a formation energy of -4.058 eV indicating that the Eu ions can also exist in a stabilized divalent state in ZnO.

The geometry of Li^+ co-doped ZnO:Eu³⁺ is shown in Fig. 5(a). Both Li and Eu atoms may occupy the substitutional Zn sites. After lattice relaxation, the Eu—O bond length slightly increased to 2.127 Å, and the Eu—Zn distance is also slightly increased to 3.285 Å, compared to ZnO host material (Table 1). The calculated total and partial DOS of Li^+ co-doped ZnO:Eu³⁺ are shown in Fig. 6. Compared to the pure host material, when both Li and Eu are introduced in ZnO, two sharp lines of the unoccupied 4f-like spin-down states are located in the range from around 2.0 to 3.0 eV above the Fermi level, which are typical features of the Eu^{3+} ion. They interact with delocalized states that define the bottom of conduction band. The band gap is decreased to 2.0 eV compared with 3.36 eV of the undoped ZnO. We can also see that the DOS of 4f-like spin-up and spin-down states are not symmetrical; thus there is an evidence of spin polarization for Li^+ co-doped ZnO:Eu³⁺ as shown in Fig. 6. Furthermore, Eu^{3+} ion introduce spin polarized localized states in the band gap.

The geometry of ZnO:Eu³⁺ associated with oxygen interstitial is shown in Fig. 5(b). After lattice relaxation, the Eu—O bond length slightly increased to 2.083 Å, and the Eu—Zn distance is also slightly decreased to 3.251 Å, compared to ZnO host material (Table 1). The calculated total and partial DOS of ZnO:Eu³⁺ associated with oxygen interstitial are shown in Fig. 7, demonstrating the effect of O interstitials (O_i) on the electronic interactions. The PDOS indicates the O_i -2p states overlap in energy with the Eu 4f-like spin-up states, causing them to hybridize strongly and participating in bonding and electronic conduction. We can also observe that four pronounced sharp lines of the unoccupied 4f-like spin-down states are located within Fermi level to approximately 3.8 eV, and interact with the conduction band through a mixing interaction. Therefore, we are convinced that the intra-4f luminescence of ZnO:Eu³⁺ is due to $\text{Eu}_{\text{Zn}} + \text{O}_i$ complexes formed during ion implantation.

The geometry of Eu doped ZnO in the presence of a neutral Zn vacancy (V_{Zn}) is shown in Fig. 5(c). For the zinc vacancy plus Eu

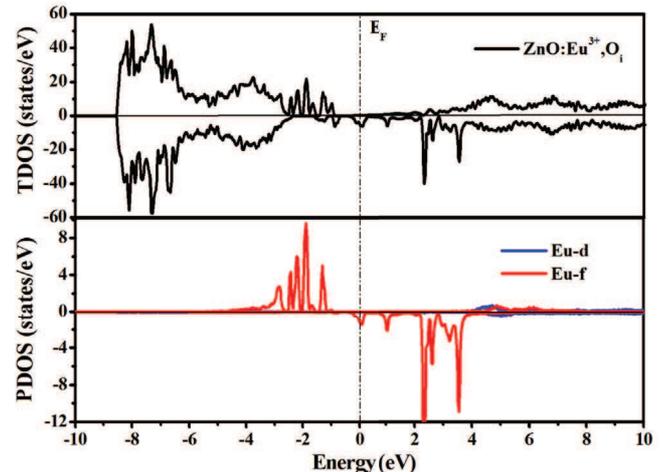


Fig. 7. Calculated total and partial densities of states for ZnO:Eu³⁺, O_i .

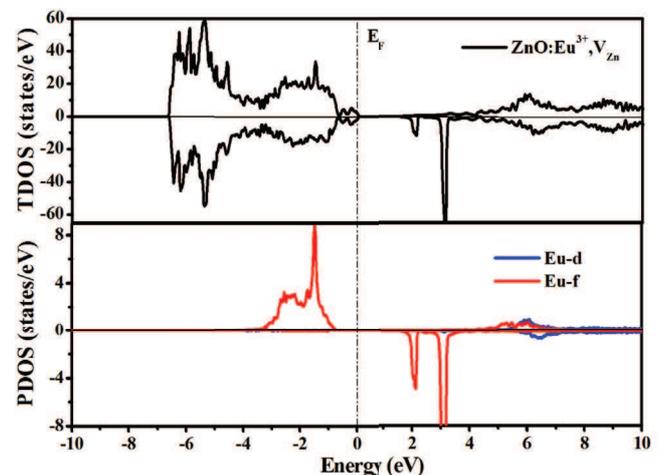


Fig. 8. Calculated total and partial densities of states for ZnO:Eu³⁺, V_{Zn} .

defect, the Eu atom may occupy the substitutional Zn site not far to the zinc vacancy site. After lattice relaxation, the Eu—O bond length slightly increased to 2.136 Å, and the Eu—Zn distance oppositely is slightly decreased to 3.204 Å, compared to ZnO host material (Table 1). The calculated total and partial DOS of ZnO:Eu³⁺ associated with zinc vacancy are shown in Fig. 8, demonstrating the effect of Zn vacancy (V_{Zn}) on the electronic interactions. Therefore, two positive defects of Eu_{Zn} and one negative Zn^{2+} vacancy of Zn (V_{Zn}) for this approach would form. The peaks located between valence band and Fermi level are attributed to the zinc vacancy. We can also see that the DOS of occupied 4f-like spin-up states lie inside the valence band (VB), whereas a splitting in the unoccupied Eu-4f states centered around 2.0 and 3.1 eV in the band gap. In order to summarize the results discussed above we show the position of the defect levels with respect to the band edges of ZnO. The relative positions of the Eu-4f states are indicated with respect to the top of the valence band of ZnO.

4. Conclusion

We have investigated systematic calculations using the supercell approach for the ZnO:Eu system. We have shown that various mechanisms can act as charge compensators and favor the insertion of the Eu^{3+} into the ZnO host framework. It is also found that the charge compensator defects make Eu^{3+} doping in ZnO energetically more favorable, and all of the results indicate that charge compensation approach can greatly improve the photoluminescence properties of Eu^{3+} doped ZnO phosphors, which will further promote their applications in solid state lighting.

Acknowledgments

The computational resources and services used in this work were provided by the HPC-Emir (High Performance Computing HPC), funded by Mascara University.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.035>.

References

- [1] A. Lauria, I. Villa, M. Fasoli, M. Niederberger, A. Vedita, Multifunctional role of rare earth doping in optical materials: nonaqueous sol-gel synthesis of stabilized cubic HfO_2 luminescent nanoparticles, *ACS Nano* 7 (2013) 7041–7052.
- [2] T.S. Atabaev, Y.-H. Hwang, H.-K. Kim, Color-tunable properties of Eu^{3+} - and Dy^{3+} -codoped Y_2O_3 phosphor particles, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 556.
- [3] B.-M. Cheng, L. Yu, C. kui Duan, H. Wang, P.A. Tanner, Vacuum ultraviolet and visible spectra of ZnO:Eu $^{3+}$ prepared by combustion synthesis, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 345231.
- [4] Y. Zhang, Y. Liu, L. Wu, E. Xie, J. Chen, Photoluminescence and ZnO:Eu $^{3+}$ energy transfer in Eu^{3+} -doped ZnO nanospheres, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 085106.
- [5] S. Lima, F. Sigoli, M. Davolos, M. Jafelicci, Europium(iii)-containing zinc oxide from Pechini method, *J. Alloy. Comp.* 344 (2002) 280–284, Proceedings of the Rare Earths' 2001 Conference.
- [6] A. Mang, K. Reimann, S. Rbenacke, Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Commun.* 94 (1995) 251–254.
- [7] R.S. Ningthoujam, N.S. Gajbhiye, A. Ahmed, S.S. Umre, S.J. Sharma, Re-dispersible Li^+ and Eu^{3+} co-doped nanocrystalline ZnO: luminescence and EPR studies, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 3059–3062.
- [8] P. Pandey, R. Kurchania, F.Z. Haque, Optical studies of europium-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel technique, *J. Adv. Phys.* 3 (2014) 104–110.
- [9] M. Lorke, T. Frauenheim, A.L. da Rosa, "Many-body electronic structure calculations of Eu-doped ZnO, *J. Phys. Rev. B* 93 (2016) 115132.
- [10] J. Rivas-Silva, A. Blanca-Romero, A. Flores-Riveros, Structure study of ZnO:Eu with the supercell method, *J. Nano Res.* 9 (2010) 25–30.
- [11] Z. Lu, F. He, P. Xu, Y. Teng, B. Wang, Effects of heat-treatment temperature on Eu^{3+} and Li^+ co-doped ZnO photoluminescence by sol-gel process, *J. Wuhan Univ. Technol.-Materials Sci. Ed.* 23 (2008) 20–23.
- [12] D.M. Cabe, K. Johnston, M.O. Henry, E.M. Glynn, E. Alves, J. Davies, Optical absorption of a Li-related impurity in ZnO, *J. Phys. B: Condensed Matter* 340 (2003) 225–229, Proceedings of the 22nd International Conference on Defects in Semiconductors.
- [13] S. Geburt, M. Lorke, A.L. da Rosa, T. Frauenheim, R. Rder, T. Voss, U. Kaiser, W. Heimbrodt, C. Ronning, Intense intrashell luminescence of Eu-doped single ZnO nanowires at room temperature by implantation created Eu-Oi complexes, *Nano Lett.* 14 (2014) 4523–4528.
- [14] X.J. Wang, L.S. Vlasenko, S.J. Pearton, W.M. Chen, I.A. Buyanova, Oxygen and zinc vacancies in as-grown ZnO single crystals, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 175411.
- [15] K. Schwarz, DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k, *J. Solid State Chem. Fr.* 176 (2003) 319–328.
- [16] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *J. Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *J. Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [18] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (22) (2009) 226401.
- [19] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, C. Reghukumar, N. Pathak, R.M. Kadam, Experimental and theoretical approach to account for green luminescence from $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: exploring the site occupancy and origin of host-dopant energy transfer in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, *J. RSC Adv.* 6 (2016) 44908–44920.
- [20] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.-J. Huang, Exchange splitting and charge Carrier spin polarization in EuO, *J. Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 047201.
- [21] V.N. Antonov, B.N. Harmon, A.N. Yaresko, Electronic structure of mixed-valence and charge-ordered Sm and Eu pnictides and chalcogenides, *J. Phys. Rev. B* 72 (2005) 085119.
- [22] P. Wang, J. He, L. Guo, Y. Yang, S. Zheng, "The electronic structures and optical properties of yttrium-doped zinc oxide with zinc interstitial defects calculated by first-principles, *J. Mater. Sci. Semicond. Process.* 36 (2015) 36–42.
- [23] Y. Xue, X. Yang, L. Li, Q. Song, First-principles calculations of electronic structure and optical properties of boronphosphorus co-doped zinc oxide, *J. Mater. Sci. Semicond. Process.* 30 (2015) 406–412.
- [24] A. Janotti, C.G.V. de Walle, New insights into the role of native point defects in ZnO, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 58–65.
- [25] K. Hagemark, Defect structure of Zn-doped ZnO, *J. Solid State Chem.* 16 (1976) 293–299.
- [26] A. Nouri, A. Beniaiche, B.M. Soucase, H. Guessas, A. Azizi, Photoluminescence study of Eu^{3+} doped ZnO nanocolumns prepared by electrodeposition method, *Optik - Int. J. Light Electron Optic.* 139 (2017) 104–110.
- [27] M. Shang, G. Li, X. Kang, D. Yang, D. Geng, J. Lin, Tunable luminescence and energy transfer properties of $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F:RE}^{3+}$ (RE = Tm/Tb, Eu, Ce) phosphors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2738–2746.
- [28] H. Xie, J. Lu, Y. Guan, Y. Huang, D. Wei, H.J. Seo, Abnormal reduction, $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, and defect centers in Eu^{3+} -doped pollucite, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, prepared in an oxidizing atmosphere, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 827–834.



Abstract

We have investigated systematic calculations using the supercell approach for the ZnO:Eu, GaN:Eu, BaZrO₃:Eu and SrZrO₃:Eu system. We have shown that various mechanisms can act as charge compensators and favor the insertion of the Eu³⁺ into the ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃ host framework. It is also found that the charge compensator defects make Eu³⁺ doping in ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃ energetically more favorable, and all of the results indicate that charge compensation approach can greatly improve the photoluminescence properties of Eu³⁺ doped (ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃) phosphors which will further promote their applications in solid state lighting.

Keywords: Eu³⁺, Photoluminescence, Charge compensation, Electronic structure calculations, GGA+U

Résumé

Nous avons étudié les calculs systématiques en utilisant l'approche supercellulaire pour les systèmes ZnO:Eu, GaN:Eu, BaZrO₃:Eu et SrZrO₃:Eu. Nous avons montré que divers mécanismes peuvent agir en tant que compensateurs de charge et favoriser l'insertion de l'Eu³⁺ dans les matrices hôtes ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃. On constate également que les défauts compensateurs de charge rendent le dopage Eu³⁺ dans ZnO, GaN, BaZrO₃, SrZrO₃ plus favorable sur le plan énergétique, et tous les résultats indiquent que la compensation de charge peut grandement améliorer les propriétés de photoluminescence de phosphores qui vont promouvoir davantage leurs applications dans l'éclairage à l'état solide.

Mots-clés: Eu³⁺, photoluminescence, compensation de charge, calcul de structure électronique, GGA + U.