

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « *Chimie physique, Chimie théorique* »

Par

Théo CAVIGNAC

Simulation *ab initio* de propriétés de luminescence de matériaux inorganiques solides

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 19/01/2024

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), UMR-CNRS 6502

Rapporteurs avant soutenance :

Aurélie Perrier
Silvana Botti

Professeure des Universités, Université Paris Cité, Paris
Professeure des Universités, Friedrich Schiller University, Jena, Allemagne

Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (8) (<i>à préciser après la soutenance</i>)
Examineurs :	Jean-François Halet	Directeur de Recherche, CNRS, ENSC Rennes, Rennes
	Geneviève Chadeyron	Professeure des Universités, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand
	Florent Boucher	Directeur de Recherche, CNRS, IMN, Nantes
Dir. de thèse :	Camille Latouche	Maitre de conférence, Nantes Université, Nantes
Co-dir. de thèse :	Stéphane Jobic	Directeur de Recherche, CNRS, IMN, Nantes

Invité

Philippe Jund Professeur des Universités, Université de Montpellier

Titre : Simulation *ab initio* de propriétés de luminescence de matériaux inorganiques solides

Mots clés : Luminescence, DFT, Simulation, Etat excité, Matériaux inorganiques

Résumé : La luminescence, c'est-à-dire la capacité d'un matériau à émettre de la lumière sous l'effet d'une excitation, est une propriété qui présente autant d'intérêts applicatifs que d'intérêts théoriques. D'une part, elle est utile dans de nombreux domaines technologiques, de l'éclairage aux télécommunications, en passant par les applications médicales. D'autre part, elle nous renseigne sur des états excités de la matière, qui, par leurs temps de vie court, sont difficiles à sonder par d'autres techniques. Ainsi, notre capacité à comprendre et à prédire les propriétés de luminescence d'un matériau se révèle tout aussi passionnante qu'utile. Dans les matériaux cristallins, la luminescence est communément le résultat de la présence de défauts intrinsèques ou extrinsèques, qui sont eux-mêmes naturellement difficile à caractériser par leur faible concentration au sein du matériau. Là où les mesures expérimentales atteignent leurs limites,

les simulations témoignent de toute leur efficacité et révèlent le comportement des défauts à l'échelle atomique. Dans ces travaux, nous présentons un ensemble de méthodes utilisées pour caractériser et comprendre les mécanismes de luminescence observés dans divers matériaux. Tout d'abord, une méthode de prédiction de la stabilité des défauts est utilisée pour identifier les défauts formés dans KCl:S et KCl:O, et la luminescence des entités $(S_2)^-$ et $(O_2)^-$ présentes dans ces matériaux est simulée par une approche moléculaire. Une méthode de simulation de la luminescence « tout solide » est également détaillée et appliquée à la compréhension de la luminescence bleue observée dans le matériau BaZrO₃:Ti. Enfin, cette méthode est utilisée pour comprendre la nature de la luminescence bleue observée dans certains corindons naturels et synthétiques de type Al₂O₃:Ti.

Title: *Ab initio* simulation of luminescence properties in inorganic solids

Keywords: Luminescence, DFT, Simulation, Excited state, Inorganic materials

Abstract: Luminescence, the ability of a material to emit light under excitation, is a property of equal interest in both application and theory. On the one hand, it is useful in many fields of technology, from lighting to telecommunications and medical applications. On the other hand, it provides us with information on excited states of matter, which, because of their short lifetimes, are difficult to probe using other techniques. As a result, our ability to understand and predict the luminescence properties of a material is proving as exciting as it is useful. In crystalline materials, luminescence is often the result of the presence of intrinsic or extrinsic defects, which are themselves naturally difficult to characterize due to their low concentration within the material. Where experimental measurements reach their limits, simulations prove their worth, revealing the behavior of defects at the atomic scale.

In this work, we present a set of methods used to characterize and understand the luminescence mechanisms observed in various materials. First, a defect stability prediction method is used to identify defects formed in KCl:S and KCl:O, and the luminescence of $(S_2)^-$ and $(O_2)^-$ entities present in these materials is simulated using a molecular approach. An “all-solid” luminescence simulation method is also detailed and applied to understanding the blue luminescence observed in the material BaZrO₃:Ti. Finally, this method is used to understand the nature of the blue luminescence observed in certain natural and synthetic Al₂O₃:Ti corundum samples.