

Synthèse et étude des propriétés luminescentes de composés carbodiimides en vue d'application comme luminophores pour diodes blanches

E. Leysour de Rohello

*Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes- UMR 6226
F-35000 Rennes, France*

Les diodes électroluminescentes (ou LEDs pour Light Emitting Diodes) s'imposent aujourd'hui comme la nouvelle source d'éclairage du XXI^{ème} siècle [1, 2]. Cette technologie en plein essor depuis le début des années 2000 a révélé un potentiel décisif dans le remplacement des sources d'éclairage conventionnelles. A l'heure de l'économie d'énergie et du développement durable, les luminaires à LEDs représentent une alternative écologique aux autres systèmes utilisés tels que les lampes fluorescentes ou les lampes à incandescence. Les LEDs disposent en effet de nombreux atouts comme une très bonne efficacité énergétique, une durée de vie inégalée, l'absence de mercure ou de plomb, des dimensions réduites permettant l'obtention de nombreux designs ou encore une recyclabilité à 98%. Les LEDs blanches commercialisées actuellement utilisent des LEDs bleues associées au luminophore jaune YAG:Ce ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$). La combinaison des deux couleurs permet d'obtenir du blanc. Cependant, cette couleur blanche n'est pas de bonne qualité par manque de composante rouge. Il en résulte une mauvaise appréciation des couleurs des objets éclairés par ces sources lumineuses. De plus, ce dispositif présente une température de couleur jugée un peu trop « froide » avec une proportion de lumière bleue émise jugée dangereuse par l'Anses pour certaines populations à risque (enfants, personnes âgées). L'un des enjeux actuels est donc d'améliorer les rendements visuels des diodes blanches en combinant des luminophores rouge et vert pouvant être excités par des diodes électroluminescentes bleues ou ultraviolettes. La recherche s'oriente ainsi vers de nouveaux matériaux présentant un décalage important entre longueurs d'ondes d'excitation et d'émission. Dans ce contexte, les matériaux luminophores à base de nitrures et oxynitrures ont connu, récemment, un développement très rapide. Outre leurs très bonnes stabilités thermique et chimique, ils présentent également des propriétés luminescentes remarquables.

Ce travail de thèse propose d'étudier le potentiel comme matériaux luminophores d'une autre famille de composés azotés : les carbodiimides inorganiques et plus particulièrement les composés $SrCN_2$, $CaCN_2$ et $ZnCN_2$ qui présentent une stabilité thermique compatible avec l'application visée (> 500°C sous air). Les travaux portent sur le rôle que jouent l'azote et la structure cristalline sur la luminescence des ions terres rares Eu^{2+} , Ce^{3+} et de métaux de transition tels que Mn^{2+} . L'origine de la luminescence de ces ions se trouve, pour les ions terres rares, dans des transitions électroniques de type $4f-5d$, permises par les règles de parité, générant de larges bandes d'émission, et dans des transitions $d-d$ pour le métal de transition Mn^{2+} . Les orbitales d intervenant directement dans les transitions électroniques mises en jeu, l'absorption et l'émission de ces ions terres rares et métaux de transition sont fortement dépendantes de leur environnement dans la matrice hôte tant au niveau de la nature des ligands (force du champ cristallin, covalence) que des sites cristallographiques (symétrie, coordinence). Ainsi, il est possible de moduler l'absorption des matériaux carbodiimides mais également d'ajuster leur émission par l'effet du champ cristallin permettant un décalage significatif de l'émission vers les grandes longueurs d'ondes pour l'obtention de luminophore rouge.

Dans la littérature, les matériaux carbodiimides sont généralement synthétisés par différentes voies de synthèse en fonction du système étudié. Certains systèmes, instables à haute température, ne peuvent être synthétisés que par des techniques de co-précipitation [3, 4]. Pour les systèmes nécessitant de hautes températures de réaction, des techniques de nitruration, impliquant des temps de réaction très longs, sont privilégiées [5, 6, 7]. Nous avons développé une méthode alternative permettant d'obtenir, à partir d'un mélange de nitrure de carbone (C_3N_4) et de carbonate ou d'oxalate

(en fonction du système étudié) des matériaux carbodiimides dopés, en seulement 1h, à des températures modérées sous NH_3 . Le nitrure de carbone est obtenu par simple traitement thermique du composé mélamine ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) tandis que le carbonate ou l'oxalate sont synthétisés par co-précipitation, méthode qui permet un meilleur contrôle des paramètres de synthèse mais surtout un dopage *in situ* homogène du précurseur [8].

Cette nouvelle méthode de synthèse a été appliquée à l'étude du composé SrCN_2 dopé Eu^{2+} . Les matrices à base de strontium sont généralement idéales pour les ions Eu^{2+} qui possèdent un rayon ionique comparable et une charge identique aux ions Sr^{2+} . L'objectif était ici d'étudier l'influence de la structure cristalline sur les propriétés de photoluminescence de SrCN_2 dopé Eu^{2+} . Les propriétés luminescentes de la phase haute température $\alpha\text{-SrCN}_2\text{:Eu}^{2+}$, récemment reportées, montrent une émission à 610 nm à basse température (77 K) avec une bande d'excitation s'étendant de 350 à 500 nm [6]. La phase basse température $\beta\text{-SrCN}_2\text{:Eu}^{2+}$ n'a quant à elle jamais été étudiée. En tenant compte de l'encombrement stérique de l'alcalino-terreux dans ces deux types structuraux, il a été possible d'isoler les deux phases en adaptant le rayon moyen du cation à travers la substitution du strontium par du calcium ou du baryum. Les composés $\alpha\text{-Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{CN}_2$, $\alpha\text{-Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}\text{CN}_2$ et $\beta\text{-Sr}_{0.93}\text{Ca}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}\text{CN}_2$ ont ainsi pu être préparés dans des conditions identiques à partir de la voie de synthèse développée. Les deux phases présentent une émission orange/rouge avec des pics à 620 nm pour $\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{CN}_2$ et $\text{Sr}_{0.93}\text{Ca}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}\text{CN}_2$ et 630 nm pour $\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}\text{CN}_2$ à 77 K sous une excitation lumineuse de 440 nm. Cependant, une extinction très rapide des propriétés luminescentes a été observée avec l'augmentation de la température pour les deux structures α et β rendant ces matériaux incompatibles avec l'application visée.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés luminescentes et structurales des systèmes $\text{Ca}_{(1-x)}\text{CN}_2\text{:Mn}_x$ et $\text{Zn}_{(1-x)}\text{CN}_2\text{:Mn}_x$ ($x = 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05$ et $0,1$).

La série d'échantillons $\text{Ca}_{(1-x)}\text{CN}_2\text{:Mn}_x$ a été synthétisée à partir d'un mélange de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ et de C_3N_4 à 700 °C pendant 1h sous NH_3 . La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X (DRX) et affinements Rietveld a permis, par suivi de l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage, de confirmer la substitution des cations Ca^{2+} par Mn^{2+} au sein de la structure de CaCN_2 (maille rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}m$). Le système $\text{Ca}_{(1-x)}\text{CN}_2\text{:Mn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,1$) présente une émission rouge centrée autour de 680nm à température ambiante avec une bande d'excitation en deçà de 270 nm. Le maximum d'émission est atteint pour 4 % de Mn^{2+} . Des mesures de luminescence en température ont été réalisées entre 296 et 396K et mettent en évidence la bonne stabilité de l'émission jusqu'à 343 K, puis une perte de l'ordre de 20% jusqu'à 393 K de manière complètement réversible.

Dans le cas des composés $\text{Zn}_{(1-x)}\text{CN}_2\text{:Mn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,1$), la caractérisation des poudres par DRX montre une augmentation linéaire des paramètres de maille jusqu'à un taux de dopage de 4 % Mn^{2+} confirmant la substitution des cations Zn^{2+} par Mn^{2+} au sein de la matrice ZnCN_2 (maille tétragonale, groupe d'espace $I\bar{4}2d$). Ces échantillons présentent une émission orange centrée autour de 585 nm à température ambiante avec une bande d'excitation en deçà de 270 nm. Le maximum d'émission est atteint pour 2 % de Mn^{2+} et des mesures de luminescence en température entre 296 et 396 K indiquent une décroissance de l'ordre de 80 % jusqu'à 393 K de manière complètement réversible.

Bien que ces deux luminophores présentent des propriétés d'émission intéressantes, leur domaine d'excitation ($\lambda_{\text{ex}} < 270$ nm) est incompatible avec celui des LEDs bleue ($\lambda_{\text{ex}} : 450 - 480$ nm) ou proche UV ($\lambda_{\text{ex}} : 365 - 390$ nm).

Dans un troisième temps, l'étude des propriétés luminescentes et structurales du système $\text{Ca}_{(1-x)}\text{CN}_2\text{:Ce}_x$ ($x = 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) a été menée. Le même protocole de synthèse que dans le cas de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{CN}_2\text{:Mn}_x$ a été appliqué. La diffraction des rayons X indique une faible solubilité du cérium dans la structure de CaCN_2 ($< 1,5\%$ Ce^{3+}). Toutefois, la série d'échantillons présente une émission intense blanche-bleutée centrée autour de 462 nm avec un épaulement à 520 nm à température ambiante avec une bande d'excitation située entre 350 et 450 nm. Le maximum

d'émission est atteint pour un taux de 0,5% Ce^{3+} . Des mesures de luminescence en température ont montré que l'intensité de luminescence décroît de l'ordre de 80 % jusqu'à 393 K de manière complètement réversible. En plus de présenter des propriétés d'émission intéressantes, ce luminophore présente un domaine d'excitation compatible avec celui des LEDs émettant dans le proche UV.

Fort de ces résultats encourageants, une étude de l'influence sur la luminescence d'un co-dopage $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ au sein de la matrice CaCN_2 a été entreprise, l'intérêt étant de pouvoir moduler les propriétés luminescentes du système en fonction du ratio entre les ions dopants. Les premiers résultats obtenus sur ce système $\text{Ca}_{(1-x-y)}\text{CN}_2:\text{Ce}_x\text{Mn}_y$ ($x = 0,005 : y = 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$) ont montré un transfert effectif de l'énergie absorbée par Ce^{3+} à Mn^{2+} . En affinant le ratio entre les ions dopants, il a été possible de moduler les propriétés d'émission du matériau permettant l'obtention de luminophores blanc et rouge, excitables entre 350 et 450 nm, par LEDs proche UV.

- [1] P. Pust, P.J. Schmidt, W. Schnick, A revolution in lighting, *Nat. Mater.* 14 (2015) 454–458.
- [2] S. Pimputkar, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura, Prospects for LED lighting, *Nat. Photon.* 3 (2009) 180–182.
- [3] M. Becker, M. Jansen, Zinc cyanamide, $\text{Zn}(\text{CN}_2)$, *Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun.* 57 (2001) 347–348.
- [4] X. Liu, M. A. Wankeu, H. Lueken, R. Dronskowski, A Novel Method for Synthesizing Crystalline Copper Carbodiimide, CuNCN . Structure Determination by X-Ray Rietveld Refinement, *Zeitschrift Für Naturforschung B.* 60 (2014) 593–596
- [5] U. Berger, W. Schnick, Syntheses, crystal structures, and vibrational spectroscopic properties of MgCN_2 , SrCN_2 , and BaCN_2 , *J. Alloys Compd.* 206 (1994) 179–184.
- [6] S. Yuan, Y. Yang, F. Chevire, F. Tessier, X. Zhang, G. Chen, Photoluminescence of Eu^{2+} -Doped Strontium Cyanamide: A Novel Host Lattice for Eu^{2+} , *J. Amer. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3052–3055.
- [7] M. Kubus, C. Castro, D. Enseling, T. Jüstel, Room temperature red emitting carbodiimide compound $\text{Ca}(\text{CN}_2):\text{Mn}^{2+}$, *Opt. Mater.* 59 (2016) 126–129.
- [8] E. Leysour de Rohello, Y. Suffren, O. Merdrignac-Conanec, O. Guillou, F. Cheviré, *J. Eur. Ceram.* (2019) In press.