

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

Erwan Leysour de Rohello

### ▶ To cite this version:

Erwan Leysour de Rohello. Synthèse et étude des propriétés luminescentes de composés carbodiimides en vue d'application comme luminophores pour diodes blanches. Matériaux. Université Rennes 1, 2020. Français. NNT: 2020REN1S062. tel-03203071

# HAL Id: tel-03203071 https://theses.hal.science/tel-03203071

Submitted on 20 Apr 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THESE DE DOCTORAT DE

#### L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité: Sciences des matériaux

Par

# **Erwan LEYSOUR DE ROHELLO**

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

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 14 décembre 2020 Unité de recherche : UMR CNRS 6226

## Rapporteurs avant soutenance :

Manuel **Gaudon** Maître de Conférences, ICMCB, Bordeaux

Isabelle Gautier-Luneau Professeur des Universités, Institut Néel, Grenoble

#### **Composition du Jury:**

Examinateurs: Mathieu Allix Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI, Université d'Orléans

Stéphane **Jobic** Directeur de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes

Dir. de thèse : François **Cheviré** Chargé de Recherche CNRS, ISCR, Université de Rennes 1

Co-dir. de thèse : Odile Merdrignac-Conanec Maître de Conférences, ISCR, Université de Rennes 1

Invité(s)

Yan **Suffren** Maître de Conférences, ISCR-INSA Rennes

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, UMR CNRS 6226).

En tout premier lieu, je tiens à remercier sincèrement mon Directeur de thèse, François CHEVIRE, Chargé de recherche CNRS à l'ISCR pour ses précieux conseils, sa bienveillance et son écoute. J'associe évidemment à ces remerciements ma co-directrice de thèse, Odile MERDRIGNAC-CONANEC, Maître de Conférences à l'Université de Rennes 1 pour son investissement dans mes travaux de recherche, ses encouragements et sa disponibilité.

Merci à tous les deux pour votre confiance et la grande autonomie que vous m'avez accordé pour mener à bien mes travaux de recherche durant ces 3 années. Travailler sous votre direction est une chance que je souhaite à chaque étudiant.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude envers Isabelle GAUTIER-LUNEAU, Professeur des Universités à l'Institut Néel à Grenoble, et Manuel GAUDON, Maître de Conférences à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Mathieu ALLIX, Directeur de recherche CNRS au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation à Orléans, de m'avoir fait bénéficier de son expertise en acceptant de juger ce travail.

Une gratitude particulière à Stéphane JOBIC, Directeur de recherche CNRS à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Stéphane, je te suis reconnaissant de m'avoir accompagné dans mes premiers pas de jeune chercheur.

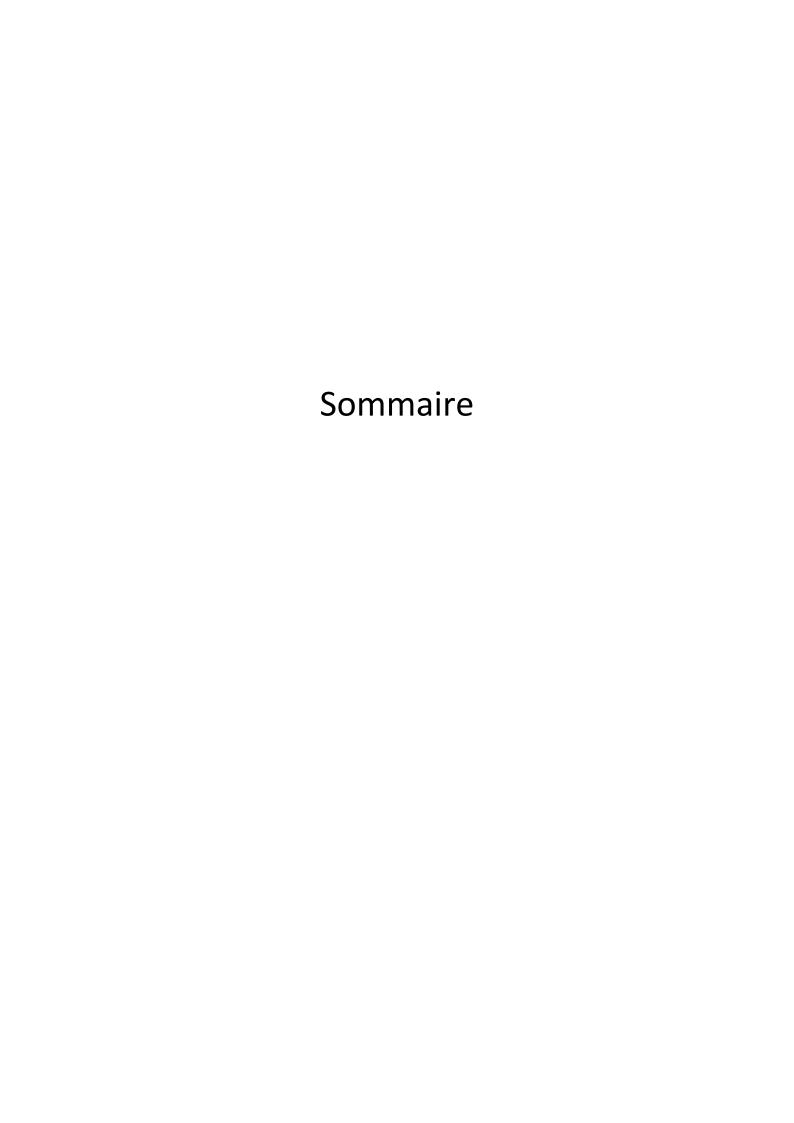
Je remercie également chaleureusement Olivier GUILLOU, Professeur des Universités à l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes de m'avoir donné l'opportunité de réaliser des caractérisations optiques au sein de son équipe. Ce travail de thèse n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration de Yan SUFFREN, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, que ce soit pour sa disponibilité, les mesures de photoluminescence ou encore pour nos nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis d'y voir plus clair lorsque j'en avais besoin.

Merci également à Francis GOUTTEFANGEAS, Ingénieur d'étude au CMEBA (Centre de Microscopie à Balayage et micro-Analyse) et Christophe CALERS, Ingénieur d'étude au sein de l'équipe V&C, pour les analyses MEB et EDS.

Un grand merci à l'ensemble des membres du groupe Verres & Céramiques pour leurs sympathie et tous les bons moments passés ensemble au cours de ces 3 années de doctorat.

Merci particulièrement à François, Odile, Ronan, Jean, Franck, Nathalie, pour l'ambiance sympathique et animée du laboratoire! Une pensée particulière à mes acolytes de bureau, Kévin et Louis, pour leur bonne humeur. Un grand merci à Guillaume pour son soutien, ses conseils et pour m'avoir fait découvrir les joies de l'escalade! J'aimerais également souhaiter un bon déroulement de thèse à Killian, Julie, Claire, Valentin et Alexandre.

En guise de conclusion, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille et plus particulièrement mes parents, mes frères François et Ronan et mes grands-parents pour leur soutien inconditionnel. Je tiens également à exprimer un tendre remerciement à Marion qui me supporte et soutient au quotidien depuis quelques années maintenant. Enfin, un immense merci à l'ensemble de mes amis!



Introduction générale
Chapitre I : Etude bibliographique
I.1. Contexte historique et économique
I.1.1. Paramètres photométriques
I.1.1.1 Indice de rendu de couleur
I.1.1.2 Efficacité lumineuse
I.1.1.3 Température de couleur
I.1.1.4 Coordonnées colorimétriques
I.1.2. Evolution des technologies de l'éclairage électrique
I.1.2.1 De la lampe à arc aux diodes électroluminescentes
I.1.2.2 Les diodes électroluminescentes (LEDs)
I.2. Génération de lumière blanche à partir de LEDs
I.2.1. Dispositifs associant plusieurs LEDs
I.2.2. Dispositifs associant une LED et un ou plusieurs luminophores (pc-LED)
I.2.2.1 Définition d'un luminophore
I.2.2.2 Dispositifs basés sur une LED bleue (domaine d'émission : 450 à 480 nm) recouverte d'u
ou plusieurs luminophores
I.2.2.3 Dispositifs basés sur une LED proche UV (domaine d'émission : 365 à 410 nm) recouvert
de plusieurs luminophores4
I.2.3. Caractéristiques attendues d'un luminophore pour l'éclairage LED 4
I.3. Les luminophores et leurs propriétés optiques 4
I.3.1. Processus de photoluminescence
I.3.1.1 Généralités
I.3.1.2 Règles de sélection et transitions radiatives4
I.3.2. Les ions luminescents à large bande et à raies fines4

I.3.2.1 Modèle du diagramme de configuration	44
I.3.2.2 lons émetteurs à large bande	45
I.3.2.3 lons émetteurs à raies fines	46
I.3.3. Paramètres influençant la luminescence des ions Eu <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> et Mn <sup>2+</sup>	47
I.3.3.1 Influence de l'environnement cristallin	47
I.3.3.2 Extinction de la luminescence	49
I.3.3.3 Notion de co-dopage et transfert d'énergie	50
I.3.3.4 Rappel des propriétés optiques des ions Eu <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> et Mn <sup>2+</sup>	51
I.4. Matériaux azotés : des luminophores efficaces	54
I.4.1. Intérêt des (oxy)nitrures	54
I.4.2. Une nouvelle famille de luminophores : les carbodiimides inorganiques	56
I.4.2.1 Généralités	56
I.4.2.2 Carbodiimides comme luminophores	57
I.4.2.3 Démarche envisagée	58
Références	59
Chapitre II : Elaboration d'une nouvelle voie de synthèse de matériaux ca	rbodiimides
inorganiques	67
II.1. Les différentes voies de synthèse répertoriées dans la littérature	69
II.1.1. Synthèse par voie en solution	70
II.1.2. Synthèse par voie solide	71
II.1.2.1 La voie solide-gaz	71
II.1.2.2 La voie solide-solide	72
II.2. Elaboration d'une nouvelle voie de synthèse solide-gaz à partir de nitrure de carb	one : étude du
cas SrCN₂	73
II.2.1. Description structurale de SrCN <sub>2</sub>	74
II.2.1.1 Structure de α-SrCN <sub>2</sub>	74
II.2.1.2 Structure de β-SrCN <sub>2</sub>	74

II.2.2. Synthèse de SrCN₂ par voie solide-gaz à partir de cyanamide	75
II.2.2.1 Mode opératoire	75
II.2.2.2 Etude par diffraction des rayons X	76
II.2.2.3 Discussion	77
II.2.3. Synthèse de SrCN₂ par voie solide-gaz à partir de nitrure de carbone	79
II.2.3.1 Synthèse des précurseurs	79
II.2.3.2 Synthèse de SrCN₂ à partir de nitrure de carbone	81
II.2.3.3 Etude par diffraction des rayons X	81
II.2.3.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques	83
II.3. Impact de la substitution cationique sur la stabilité des deux structures $\alpha$ -SrCN $_2$ et $\beta$ -S	rCN₂ 84
II.3.1. Synthèse des composés Sr <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub> et Sr <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub>	84
II.3.2. Caractérisations physico-chimiques	85
II.3.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	85
II.3.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayag	e 86
II.4. Conclusion	87
II.4. Conclusion	
	88
Références	88 CN <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup> ,
Références	88 CN <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup> , 93
Références	88 CN <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup> , 93
Références	88 CN <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup> , 93 95
Références  Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : Src  CaCN <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup> et ZnCN <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup> III.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore SrCN <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup> III.1. Synthèse des poudres SrCN <sub>2</sub> dopées Eu <sup>2+</sup>	88 CN <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup> , 93 95 96
Références  Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : SrC  CaCN <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup> et ZnCN <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup> III.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore SrCN <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup> III.1.1. Synthèse des poudres SrCN <sub>2</sub> dopées Eu <sup>2+</sup> III.1.2. Caractérisations physico-chimiques	88 CN <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup> , 93 95 96 96
Références	
Références  Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : Sro  CaCN2:Mn²+ et ZnCN2:Mn²+  III.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore SrCN2 : Eu²+  III.1.1. Synthèse des poudres SrCN2 dopées Eu²+  III.1.2. Caractérisations physico-chimiques  III.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X  III.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	
Références  Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : SrCCaCN2:Mn²+ et ZnCN2:Mn²+  III.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore SrCN2 : Eu²+  III.1.1. Synthèse des poudres SrCN2 dopées Eu²+  III.1.2. Caractérisations physico-chimiques  III.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X  III.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage III.1.2.3 Analyses élémentaires	
Références  Chapitre III: Les luminophores émettant de l'orange au rouge: SrC  CaCN <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup> et ZnCN <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup> III.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore SrCN <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup> III.1.1. Synthèse des poudres SrCN <sub>2</sub> dopées Eu <sup>2+</sup> III.1.2. Caractérisations physico-chimiques  III.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X  III.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayag  III.1.2.3 Analyses élémentaires  III.1.3. Caractérisations optiques	

III.2. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>	106
III.2.1. Synthèse des poudres CaCN <sub>2</sub> dopées Mn <sup>2+</sup>	107
III.2.2. Caractérisations physico-chimiques	108
III.2.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	108
III.2.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	111
III.2.2.3 Analyses élémentaires	111
III.2.2.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques	113
III.2.3. Caractérisations optiques	114
III.2.3.1 Spectroscopie UV-Vis	114
III.2.3.2 Propriétés de photoluminescence	115
III.2.4. Effet de la substitution du calcium par du strontium sur les propriéte	és de
photoluminescence	120
III.2.4.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	121
III.2.4.2 Propriétés de photoluminescence	123
III.2.5. Conclusion	124
III.3. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore ZnCN <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>	124
III.3.1. Synthèse des poudres ZnCN <sub>2</sub> dopées Mn <sup>2+</sup>	124
III.3.2. Caractérisations physico-chimiques	125
III.3.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	125
III.3.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	128
III.3.2.3 Analyses élémentaires	129
III.3.2.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques	129
III.3.3. Caractérisations optiques	131
III.3.3.1 Spectroscopie UV-Vis	131
III.3.3.2 Propriétés de photoluminescence	132
III.3.4. Conclusion	137
III.4. Conclusion Chapitre III	137
Références	139

Chapitre IV : Les luminophores émettant du bleu au rouge : CaCN <sub>2</sub>	::Ce³+,
CaCN <sub>2</sub> :Ce <sup>3+</sup> ,Mn <sup>2+</sup> et ZnCN <sub>2</sub>	145
IV.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN₂ : Ce³+	148
IV.1.1. Synthèse des poudres CaCN <sub>2</sub> dopées Ce <sup>3+</sup>	148
IV.1.2. Caractérisations physico-chimiques	149
IV.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	149
IV.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	151
IV.1.2.3 Analyses élémentaires	152
IV.1.3. Caractérisations optiques	153
IV.1.3.1 Spectroscopie UV-Vis	153
IV.1.3.2 Propriétés de photoluminescence	154
IV.1.4. Conclusion	160
IV.2. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN <sub>2</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	160
IV.2.1. Synthèse des poudres CaCN <sub>2</sub> co-dopées Ce <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	161
IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques	161
IV.2.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	161
IV.2.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	163
IV.2.2.3 Analyses élémentaires	164
IV.2.3. Caractérisations optiques	165
IV.2.3.1 Spectroscopie UV-Vis	165
IV.2.3.2 Propriétés de photoluminescence	166
IV.2.4. Conclusion	171
IV.3. Etude de la luminescence intrinsèque de ZnCN₂ préparé à partir de la voie C₃N₄	172
IV.3.1. Caractérisations physico-chimiques	172
IV.3.1.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	172
IV.3.1.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	174
IV.3.1.3 Analyses élémentaires	175
IV.3.2. Caractérisations optiques	176

IV.3.2.1 Spectroscopie UV-Vis	176
IV.3.2.2 Propriétés de photoluminescence	177
IV.3.3. Conclusion	181
IV.4. Conclusion Chapitre IV	181
Références	183
Conclusions	187
Perspectives	190
Annexe A Techniques expérimentales de caractérisations	i
A.1. Caractérisations structurales – Diffraction des rayons X (DRX)	i
A.1.1. Principe	i
A.1.2. Mesures et appareillage	i
A.1.3. Affinements structuraux	ii
A.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	ii
A.2.1. Principe	ii
A.2.2. Appareillage	iv
A.3. Analyses élémentaires	v
A.3.1. Analyse élémentaire : dosage oxygène/azote	v
A.3.1.1 Principe	v
A.3.1.2 Appareillage et mode opératoire	v
A.3.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS	vi
A.3.2.1 Principe	vi
A.1.1.1 Appareillage	vi
A.1.2. Analyse thermique (DSC – ATG)	vii
A.1.2.1 Principe	vii
A.1.2.2 Appareillage	vii
A.4. Méthodes de caractérisations optiques	viii
A.4.1. Spectroscopie Ultra-Violet-Visible (UV–Vis)	viii

A.4.1.1 Principeviii
A.4.1.2 Allure des spectresviii
A.4.1.3 Appareillagex
A.4.2. Spectroscopie de fluorescencexi
A.4.2.1 Principexi
A.4.2.2 Appareillagexii
Référencesxv
Annexe B Données complémentaires du Chapitre IIxvi
B.1. Diagramme de diffraction X des précurseurs Sr <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> CO <sub>3</sub> et Sr <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> CO <sub>3</sub> xvi
B.2. Affinement Rietveld des échantillons Sr <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub> et Sr <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub> xvi
B.2.1. Figures des affinements Rietveldxvi
B.2.2. Paramètres structurauxxvii
Annexe C Données complémentaires du Chapitre IIIxviii
C.1. Spectres d'émission en fonction de la température des échantillons Sr <sub>0,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub> ,
$Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2 \ et \ Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2 \ldots xviii$
C.2. Affinement Rietveld des échantillons Ca <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> CN <sub>2</sub> (x = 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05 et 0,1).xix
C.2.1. Figures des affinements Rietveldxix
C.2.2. Paramètres structurauxxxii
C.3. Affinement Rietveld des échantillons Ca <sub>0,96-x</sub> Sr <sub>x</sub> Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub> (x = 0,10, 0,30 et 0,50)xxiii
C.3.1. Figures des affinements Rietveldxxiii
C.3.2. Paramètres structurauxxxiv
C.4. Affinement Rietveld des échantillons Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> CN <sub>2</sub> (x = 0, 0,005, 0,01, 0,03, 0,04, 0,05 et 0,1) xxv
C.4.1. Figures des affinements Rietveldxxv
C.4.3. Paramètres structuraux xxviii
Annexe D Données complémentaires du Chapitre IVxxix
D.1. Affinement Rietveld des échantillons Ca <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> CN <sub>2</sub> (x = 0, 0,003, 0,01, 0,015, 0,02, 0,3 et 0,4) xxix
D.1.1. Figures des affinements Rietveldxxix
D.1.2. Paramètres structuraux xxxii

D.2. Déconvolution de la double bande d'émission de Ca <sub>0,995</sub> Ce <sub>0,005</sub> CN <sub>2</sub> xxxi	iii
D.3. Affinement Rietveld des échantillons $Ca_{1-x-y}Ce_xMn_yCN_2$ (x = 0,003 ; y = 0,003, 0,005, 0,01, 0,03)	2,
0,03 et 0,04)xxxi	iv
D.3.1. Figures des affinements Rietveldxxx	iv
D.3.2. Paramètres structuraux xxx	vi



# Introduction générale

Les diodes électroluminescentes (LED pour Light Emitting Diode) s'imposent aujourd'hui comme la nouvelle source d'éclairage du XXIème 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. Elles disposent en effet de nombreux atouts comme une très bonne efficacité énergétique, une durée de vie inégalée, l'absence de mercure, 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 à un luminophore jaune : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> (YAG:Ce). 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'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) pour certaines populations à risque (enfants, personnes âgées). L'un des enjeux actuels est donc d'améliorer les rendements visuels des diodes blanches. Le développement de dispositifs combinant des luminophores rouge et vert pouvant être excités par des diodes électroluminescentes bleues ou ultraviolettes profite d'un véritable engouement ces dernières années dans le milieu de la recherche. Le domaine est par conséquent très demandeur de nouveaux matériaux permettant un décalage important entre longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Dans ce contexte, les matériaux luminophores à base de nitrures et oxynitrures ont connu un développement très rapide ces dernières années. En plus de présenter une très bonne stabilité thermique et chimique, ils présentent également des propriétés luminescentes remarquables.

Ce travail de thèse propose d'étudier le potentiel comme matériaux luminophores d'une famille de composés azotés encore très peu étudiée : les carbodiimides inorganiques et plus particulièrement les matrices SrCN<sub>2</sub>. CaCN<sub>2</sub> et ZnCN<sub>2</sub> qui présentent une stabilité thermique compatible pour une application LED. Un intérêt particulier sera porté sur le rôle que jouent l'azote et la structure cristalline sur la luminescence des ions terres rares Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et de métaux de transition tels que Mn<sup>2+</sup>. L'origine de la luminescence de ces ions se trouve, pour les ions terres rares, dans des transitions

<sup>[1]</sup> P. Pust, P.J. Schmidt, W. Schnick, A revolution in lighting, Nat. Mater. 14 (2015) 454–458.

<sup>[2]</sup> S. Pimputkar, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura, Prospects for LED lighting, Nat. Photon. 3 (2009) 180–182.

## Introduction générale

électroniques de type 4*f*-5*d*, permises par les règles de parité générant de larges bandes d'émission et dans des transitions *d*-*d* pour le métal de transition Mn<sup>2+</sup>. 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 seront 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). De plus, en fonction des dopants envisagés, plusieurs mécanismes d'excitation seront abordés tels que le transfert d'énergie de la matrice vers l'ion luminescent ou encore la sensibilisation de la luminescence à travers un co-dopage.

Ce manuscrit se divisera en 4 chapitres, le premier permet d'exposer le contexte de l'étude. Nous commencerons par rappeler les principaux paramètres photométriques. Ensuite, nous aborderons un historique sur l'évolution des technologies de l'éclairage électrique avant de s'intéresser plus particulièrement à la technologie LED. Par la suite, les notions fondamentales des mécanismes de luminescence mis en jeu dans ces travaux seront introduites. Enfin, nous présenterons un bref état de l'art sur les matériaux azotés actuellement utilisés comme luminophores dans les dispositifs LEDs avant de nous focaliser sur les matériaux carbodiimides inorganiques.

Le deuxième chapitre proposera, dans une première partie, un rappel sur les principales voies de synthèse de matériaux carbodiimides répertoriées dans la littérature ainsi que leurs limitations au vu de la problématique du dopage par les centres luminescents envisagés dans cette étude. En seconde partie, nous aborderons la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse polyvalente à partir de nitrure de carbone  $(C_3N_4)$  de matériaux carbodiimides inorganiques permettant l'obtention de différentes compositions et qui sera illustrée par l'étude du composé  $SrCN_2$ . Enfin, ce chapitre conclura sur l'impact de la taille moyenne du cation sur la stabilité des deux polymorphes  $\alpha$ - $SrCN_2$  et  $\beta$ - $SrCN_2$ .

Dans le troisième chapitre, seront présentées les propriétés structurales et optiques des luminophores carbodiimides  $SrCN_2$ :  $Eu^{2+}$ ,  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  et  $ZnCN_2$ :  $Mn^{2+}$  obtenus à partir de la voie de synthèse développée dans le second chapitre et dont la gamme de longueurs d'onde d'émission varie entre 580 et 690 nm (orange-rouge).

Le dernier chapitre porte sur la modification des propriétés d'absorption de CaCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> à partir d'un co-dopage avec l'ion Ce<sup>3+</sup> afin de rendre compatible le luminophore avec une application diode blanche. Nous présenterons dans un premier temps les propriétés structurales et optiques du composé CaCN<sub>2</sub> uniquement dopé Ce<sup>3+</sup> émettant dans le bleu avant de s'intéresser, dans un second temps, à l'influence d'un co-dopage Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> sur les propriétés de photoluminescence du composé CaCN<sub>2</sub>. Enfin, la dernière partie portera sur la luminescence bleue intrinsèque du composé ZnCN<sub>2</sub>.

Le manuscrit s'achève par les conclusions de ces travaux de thèse et leurs perspectives.

I.1. Contexte historique et économique	23
I.1.1. Paramètres photométriques	23
I.1.1.1 Indice de rendu de couleur	23
I.1.1.2 Efficacité lumineuse	24
I.1.1.3 Température de couleur	25
I.1.1.4 Coordonnées colorimétriques	25
I.1.2. Evolution des technologies de l'éclairage électrique	26
I.1.2.1 De la lampe à arc aux diodes électroluminescentes	26
I.1.2.2 Les diodes électroluminescentes (LEDs)	32
I.2. Génération de lumière blanche à partir de LEDs	36
I.2.1. Dispositifs associant plusieurs LEDs	37
I.2.2. Dispositifs associant une LED et un ou plusieurs luminophores (pc-LED)	37
I.2.2.1 Définition d'un luminophore	37
I.2.2.2 Dispositifs basés sur une LED bleue (domaine d'émission : 450 à 480 nm) recouver	te d'un
ou plusieurs luminophores	38
I.2.2.3 Dispositifs basés sur une LED proche UV (domaine d'émission : 365 à 410 nm) reco	
de plusieurs luminophores	40
I.2.3. Caractéristiques attendues d'un luminophore pour l'éclairage LED	41
I.3. Les luminophores et leurs propriétés optiques	41
I.3.1. Processus de photoluminescence	42
I.3.1.1 Généralités	42
I.3.1.2 Règles de sélection et transitions radiatives	43
I.3.2. Les ions luminescents à large bande et à raies fines	44
I.3.2.1 Modèle du diagramme de configuration	44
I.3.2.2 Ions émetteurs à large bande	45
I.3.2.3 lons émetteurs à raies fines	46

I.3.3. Paramètres influençant la luminescence des ions Eu <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> et Mn <sup>2+</sup>	47
I.3.3.1 Influence de l'environnement cristallin	47
I.3.3.2 Extinction de la luminescence	49
I.3.3.3 Notion de co-dopage et transfert d'énergie	50
I.3.3.4 Rappel des propriétés optiques des ions Eu <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> et Mn <sup>2+</sup>	51
I.4. Matériaux azotés : des luminophores efficaces	54
I.4.1. Intérêt des (oxy)nitrures	54
I.4.2. Une nouvelle famille de luminophores : les carbodiimides inorganiques	56
I.4.2.1 Généralités	56
I.4.2.2 Carbodiimides comme luminophores	57
I.4.2.3 Démarche envisagée	58
Références	59

Ce premier chapitre présente le contexte de ce travail de thèse qui propose d'étudier le potentiel de matériaux carbodiimides inorganiques comme matériaux luminophores.

Nous rappelons d'abord les paramètres photométriques permettant de caractériser l'émission d'une source lumineuse puis nous présenterons un bref historique de l'évolution des technologies de l'éclairage électrique avant de s'intéresser plus particulièrement à la technologie LED.

En seconde partie, nous présenterons les différentes approches permettant d'obtenir un éclairage blanc à partir de dispositifs LEDs, puis nous aborderons les caractéristiques attendues d'un luminophore pour l'éclairage LED.

Les notions fondamentales de la photoluminescence qui nous seront utiles à la compréhension des résultats présentés dans ces travaux seront décrites dans la troisième partie. Une attention particulière sera portée sur les propriétés optiques des ions luminescents Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup> et les paramètres pouvant influencer leurs propriétés de photoluminescence.

Enfin la dernière partie sera consacrée aux matériaux azotés et à leurs propriétés optiques. Nous verrons d'abord pourquoi les composés (oxy)nitrures s'imposent aujourd'hui comme les meilleurs luminophores rouges, puis nous nous focaliserons sur les matériaux carbodiimides inorganiques.

## I.1. Contexte historique et économique

## I.1.1. Paramètres photométriques

Les dispositifs d'éclairage conduisant à l'émission de lumière sont caractérisés par des paramètres photométriques. Dans cette partie sont introduites les notions d'indice de rendu de couleur, d'efficacité lumineuse, de coordonnées colorimétriques et de température de couleur permettant de qualifier et quantifier la lumière mais aussi de rendre compte de la qualité d'une source lumineuse.

## I.1.1.1 <u>Indice de rendu de couleur</u>

L'Indice de Rendu des Couleurs (IRC), introduit par la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) en 1965 et révisé en 1974 puis 1995 [1], rend compte de l'aptitude d'une source de lumière

à bien rendre les couleurs. L'indice maximum, IRC = 100, correspond à une lumière blanche avec un spectre continu et relativement homogène sur l'ensemble du domaine visible. Cependant, dans le cas des sources lumineuses discontinues telles que les LEDs, l'IRC peut ne pas correspondre à la perception visuelle. Ainsi, si la source étudiée présente un spectre discontinu dont les valeurs les plus intenses ne correspondent pas aux couleurs références disponibles, l'IRC pourra être sous-évalué alors que globalement la perception visuelle des couleurs sera correcte et inversement [2]. La Figure I-1 illustre cette notion.

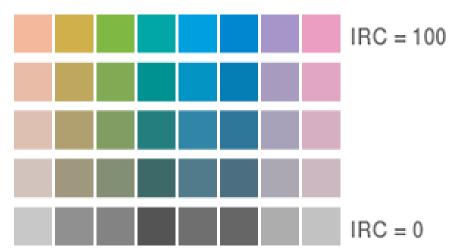


Figure I-1: Illustration de la notion d'indice de rendu de couleur

#### *I.1.1.2 Efficacité lumineuse*

L'efficacité lumineuse, aussi appelée rendement lumineux, est un paramètre important permettant de comparer différentes sources d'éclairage. Exprimée en lumens par watt (lm.W<sup>-1</sup>), cette grandeur est le rapport entre le flux lumineux perçu par l'œil humain et la puissance électrique consommée pour produire cette lumière. Elle permet de quantifier l'efficacité de la conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Le lumen est défini comme étant équivalent à 1/683<sup>e</sup> W, soit 1,464 mW, pour une source monochromatique verte de 555 nm (540.10<sup>12</sup> Hz) correspondant au domaine de longueurs d'onde pour lequel l'œil humain est le plus sensible. Cela signifie que la valeur maximale de l'efficacité lumineuse théoriquement atteignable en supposant une conversion complète de l'énergie à 555 nm est de 683 lm.W<sup>-1</sup>.

L'efficacité lumineuse est également toujours en contradiction avec l'indice de rendu de couleur, car une valeur élevée de l'IRC nécessite une large dispersion spectrale sur tout le domaine du visible, ce qui rendrait l'efficacité lumineuse bien inférieure à 683 lm.W<sup>-1</sup>.

#### I.1.1.3 <u>Température de couleur</u>

La température de couleur caractérise la teinte d'une source de lumière artificielle par rapport à la température à laquelle il faudrait chauffer un corps noir pour obtenir la même teinte de blanc [3]. La température de couleur exprimée en Kelvin (K) a été initialement utilisée pour caractériser la couleur des ampoules à incandescence dont l'émission est très proche de celle du corps noir. Dans le cas de sources non thermiques (tubes fluorescents et LEDs), on utilise la notion de température de couleur proximale (CCT pour Correlated Color Temperature) qui est définie comme celle du corps noir dont la couleur perçue ressemble le plus à la lumière observée [4]. De manière générale, un blanc chaud est obtenu pour des températures de couleur inférieures à 3500 K et un blanc froid pour des températures de couleur supérieures à 5000 K. Cette notion de blanc chaud/blanc froid est très importante car elle est liée à un ressenti de confort et une perception d'ambiance. De manière générale, un blanc chaud est idéal pour créer des ambiances confortables et feutrées tandis que le blanc froid est utilisé pour des ambiances stimulantes et des zones de travail. La Figure I-2 montre des sources lumineuses de différentes températures de couleur.

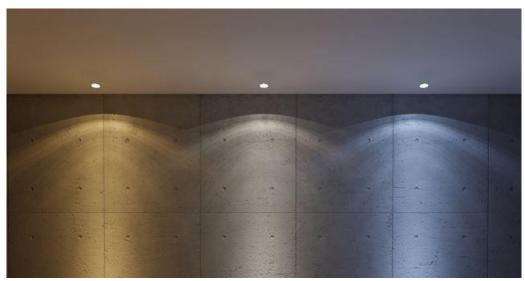


Figure I-2 : Teinte de différentes sources lumineuses blanches, de gauche à droite, respectivement à 2800 K, 4000 K et 7000K

## I.1.1.4 Coordonnées colorimétriques

En 1931, la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E) a édité un diagramme trichromatique permettant de définir, pour chaque couleur, un point repéré par des coordonnées x et y dans un plan à deux dimensions (Figure I-3). Ce diagramme de chromaticité permet de qualifier la couleur globale d'une source de lumière.

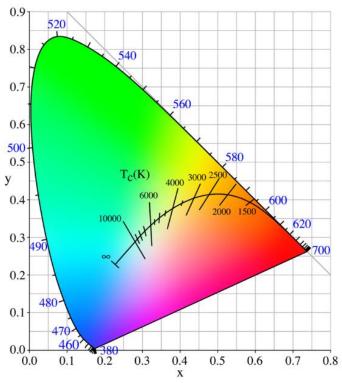


Figure I-3 : Diagramme de chromaticité C.I.E. 1931 [5]

Sur le contour du diagramme, aussi appelé *sprectum locus*, on retrouve les couleurs monochromatiques du spectre visible et leur longueur d'onde associée. La surface délimitée par ce contour présente les couleurs qui résultent des différentes combinaisons de longueurs d'onde. Le point de coordonnées (x = 1/3, y = 1/3) représente le blanc. Au centre du diagramme, le tracé du corps noir permet le positionnement des températures de couleur.

## I.1.2. Evolution des technologies de l'éclairage électrique

## I.1.2.1 <u>De la lampe à arc aux diodes électroluminescentes</u>

## I.1.2.1.1 Lampes à arc

Le premier phénomène de production de lumière par décharge électrique sera observé au tout début des années 1800 par Humphry Davy. Ce dernier produit pour la première fois un arc électrique à l'aide de deux électrodes en charbon reliées aux deux pôles d'une batterie d'élément Volta [6]. Ces lampes ont été utilisées pour l'éclairage public dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, la lumière émise par ces dispositifs étant trop intense pour une utilisation comme éclairage domestique.

#### I.1.2.1.2 Lampes à incandescence

En 1875, les inventeurs canadiens Henri Woodward et Matthew Evans déposèrent un brevet pour une lampe électrique avec des tiges de carbone de différentes tailles maintenues entre des

électrodes dans un cylindre de verre rempli d'azote [7], l'ampoule électrique était née. Puis en 1880, Sir Joseph Wilson Swan déposa à son tour un brevet pour une lampe du même type utilisant un filament en carbone dans une ampoule remplie d'un vide partiel mais dont les performances étaient très moyennes [8]. Vers 1879, Thomas Edison acheta le brevet de H. Woodward et M. Evans et se lança dans une vaste campagne de tests (différents filaments, dans différents environnements gazeux), ce qui lui permit d'améliorer grandement les performances du procédé. Puis vinrent bon nombre d'améliorations de ce principe avec notamment l'utilisation de filament en tungstène et un vide d'air un peu plus poussé dans le bulbe de verre. En 1920, les ampoules à incandescence avaient une durée de vie d'environ 1000 heures avec des efficacités lumineuses proches de 15 lm.W<sup>-1</sup> [9].

En 1959, Edward G. Zubler et Frederick Mosby, employés de General Electric, inventent la lampe à incandescence halogène (Figure I-4). Celle-ci fonctionne sur le même principe qu'une lampe à incandescence, cependant pour éviter une usure rapide du filament de tungstène, celui-ci est placé dans une ampoule de verre de quartz, supportant de hautes températures, dans laquelle sont introduits des gaz halogénés à haute pression [10]. Ce procédé permet notamment de porter le filament à plus haute température et donc de produire une lumière plus éclatante, tout en assurant à l'ampoule halogène une durée de vie plus importante en limitant l'évaporation du métal. L'efficacité lumineuse de ce type d'ampoule est, pour les dernières générations, d'environ 25 lm.W<sup>-1</sup> pour une durée de vie d'environ 2000 heures [3]. La lumière émise par les lampes à incandescence possède un spectre continu permettant l'obtention d'une lumière d'excellente qualité avec un IRC de 100. Cependant, son spectre étant en grande partie constituée d'infrarouge (IR), son efficacité énergétique dans le visible est médiocre avec seulement 5 % de l'énergie électrique convertie en lumière, l'autre part étant dissipée sous forme de chaleur.

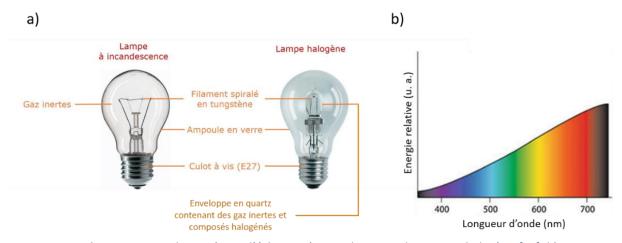


Figure I-4 : a) Comparaison des systèmes d'éclairage à incandescence classique et halogène [11]. b) Spectre d'une lampe à incandescence [12]

#### I.1.2.1.3 Lampes à décharge

La technologie des tubes fluorescents fait son apparition au début du XX<sup>e</sup> siècle. Peter Cooper Hewitt inventa en 1901 la lampe à vapeur de mercure basse pression [13]. Ce type de lampe affichait une efficacité lumineuse beaucoup plus importante que les lampes à incandescence de l'époque mais générait une lumière de mauvaise qualité à la teinte bleu-verdâtre limitant son utilisation au domaine de la photographie. En 1926, les ingénieurs Edmund Germer, Friedrich Meyer et Hans Spanner améliorent la couleur de la lumière en tapissant la face interne du tube d'une fine couche de poudre fluorescente (luminophore) [14]. Le fonctionnement est basé sur le principe d'une décharge électrique entre deux électrodes qui ionise l'atmosphère du tube composée du mélange d'un gaz argon et de vapeurs de mercure. Lors de leur désexcitation, les atomes de mercure émettent un rayonnement ultraviolet (UV) à une longueur d'onde de 254 nm. L'énergie émise est alors absorbée par un ou plusieurs luminophores disposés sur la paroi interne du tube, lesquels émettent à leur tour de la lumière qui cette fois est blanche. Ce dispositif est donc basé sur le principe de la photoluminescence qui sera abordé plus en détail dans la partie I.3.

La première génération de luminophores utilisait un silicate de zinc et de béryllium dopé Mn<sup>2+</sup> (35 lm.W<sup>-1</sup>) [15]. En 1940, les performances du système ont été améliorées grâce à l'utilisation d'un halophosphate de calcium de formulation  $Ca_5(PO_4)_3(F,CI)$ :  $Sb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  (80 lm.W<sup>-1</sup>, IRC = 60) [16]. Depuis les années 70, les matériaux dopés par des ions terres rares sont préférés avec l'apparition des systèmes dits « trichromatiques » qui permettent d'améliorer le rendement lumineux jusqu'à 100 lm.W<sup>-1</sup> pour un IRC d'environ 85. Notons également une nette amélioration des rendements énergétiques (env. 30%, soit 8 fois plus que les lampes à incandescence) et des durées de vie jusqu'à 15000 heures [3,17]. Ces systèmes trichromatiques associent trois luminophores émettant l'une des trois couleurs primaires (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> pour le rouge, LaPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> et Ce<sub>0.65</sub>Tb<sub>0.35</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> pour le vert et BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sup>2+</sup> pour le bleu) [11]. L'émission simultanée des trois couleurs permet ainsi d'obtenir une lumière blanche. Initialement, les tubes fluorescents furent majoritairement utilisés par les industriels. En 1976, Edward Hammer, ingénieur chez General Electric, invente la première lampe fluocompacte (LFC ou CFL, en anglais, pour Compact Fluorescent Lamp) en trouvant le moyen de façonner le tube en forme de spirale (Figure I-5) [19], son fonctionnement restant similaire à celui des tubes fluorescents. Les premières lampes fluocompactes à alimentation électronique seront mises sur le marché au début des années 1990. Avec un meilleur rendement (50 à 60 lm.W<sup>-1</sup>), une durée de vie plus longue (environ 7000 heures), une consommation d'énergie réduite, ces lampes ont été de plus en plus utilisées pour l'éclairage domestique au détriment des lampes à incandescence [3]. Néanmoins, cette technologie présente comme inconvénients une durée d'allumage importante

(plusieurs dizaines de secondes) et l'utilisation de mercure gazeux comme source excitatrice induisant des contraintes environnementales, notamment en fin de vie des lampes.

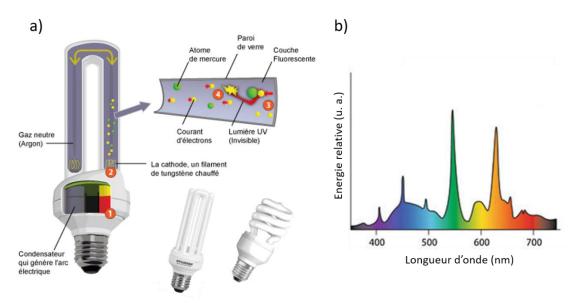


Figure I-5 : a) Schéma du fonctionnement d'une lampe fluocompacte. b) Spectre d'une lampe fluorescente [12]

A partir des années 1970, les lampes à vapeur de mercure basse pression ont été progressivement remplacées, pour l'éclairage public, par des lampes à vapeur de sodium, nettement plus intéressantes en termes d'efficacité lumineuse. Celles-ci fonctionnent sur le même principe que les sources à vapeur de mercure et peuvent être divisées en deux sous-catégories, les lampes à basse pression et celles à haute pression. Les lampes à basse pression ont généralement une efficacité lumineuse supérieure à 100 lm.W<sup>-1</sup>. Leur fonctionnement est initié par une décharge amorcée grâce à un mélange de néon et d'argon, qui permet de vaporiser peu à peu le sodium dans le tube. En quelques minutes, la lampe passe doucement d'un aspect rouge à une émission jaune-orangé caractéristique des raies du doublet du sodium autour de 590 nm (Figure I-6). Cette faible largeur spectrale conduit à un indice de rendu des couleurs médiocre de l'ordre de 20 à 30.

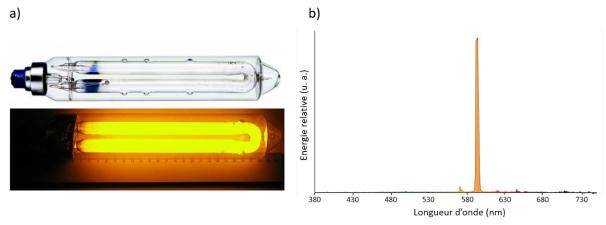


Figure I-6: a) Lampes à vapeur de sodium basse pression. b) Spectre d'une lampe sodium basse pression

A la différence des sources basse pression, les lampes à vapeur de sodium haute pression contiennent trois gaz : du xénon, des vapeurs de mercure et des vapeurs de sodium. Chacun contribue au fonctionnement de la lampe d'une manière différente. Lors de l'allumage, le xénon va permettre l'amorçage de la décharge. Ensuite, avec l'augmentation de la température, le mercure va commencer à se vaporiser en faisant augmenter la pression à l'intérieur du brûleur en alumine polycristalline. Enfin, le sodium commence à son tour à se vaporiser et émettre son rayonnement jaune-orangé caractéristique. La largeur spectrale du doublet du sodium augmente avec la pression, couvrant une bande spectrale de plus en plus large. Cela permet l'obtention d'une émission polychromatique, bien que les raies entre 550 et 600 nm restent majoritaires. Malgré une bonne efficacité lumineuse (100 à 130 lm.W<sup>-1</sup>) et une bonne durée de vie (12 000 à 22 000 heures) [3], le principal inconvénient des lampes à vapeur de sodium est la qualité de lumière qu'elles produisent.

Sous l'impulsion de l'invention du brûleur en céramique au milieu des années 1990 permettant d'atteindre des températures plus importantes, les lampes à halogénures métalliques ont pu se développer (Figure I-7). L'ajout d'halogénures de terres rares, telles que le dysprosium, l'holmium, le thulium ou encore le praséodyme, permet d'améliorer considérablement la qualité spectrale de la lumière émise. En fonction des mélanges d'halogénures et de leurs contributions spectrales, il devient alors possible d'obtenir une lumière proche de celle du jour. Bien qu'elles aient une plus faible efficacité lumineuse (70 à 90 lm.W<sup>-1</sup>) et durée de vie (4000 à 10 000 heures) par rapport aux lampes à vapeur de sodium haute pression, leur indice de rendu de couleur plaît [3]. Elles envahissent l'éclairage public à partir du début des années 2000 au détriment des lampes à vapeur de sodium.

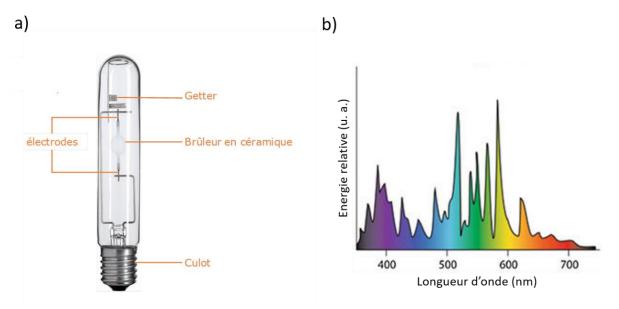


Figure I-7 : Lampe à décharge à halogénures métalliques [20]. b) Spectre d'une lampe à halogénures métalliques [12]

Bien que l'efficacité des lampes à décharge ait tout de suite surpassé celle des lampes à incandescence, le développement de ces deux technologies a aujourd'hui atteint ses limites. Utilisées tout au long du XX°, les lampes à incandescence ont été, par la suite, controversées en raison de leur consommation énergétique très élevée émettant une grande majorité de radiations dans l'infrarouge. Avec la prise de conscience écologique collective, l'ampoule à incandescence et la lampe halogène ont été respectivement interdites à la production et à la vente sur le marché européen à partir de janvier 2013 et septembre 2018. De leur côté, les lampes à décharge utilisent du mercure, métal lourd nocif pour l'homme et l'environnement. En 2015, la Commission Européenne annonçait le retrait du marché des lampes à vapeur de mercure (ou « ballons fluorescents »), des lampes mixtes et de certaines lampes sodium haute pression de 1<sup>re</sup> génération et de faible efficacité [21]. A l'aube du XXIe siècle, le monde de l'éclairage électrique s'apprête à vivre une nouvelle révolution technologique grâce à l'arrivée de la diode électroluminescente issue du monde des semi-conducteurs.

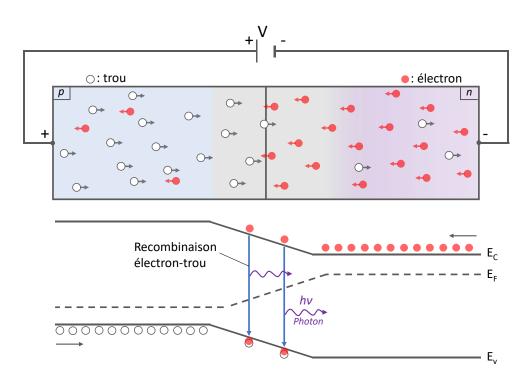
#### I.1.2.1.4 Les diodes électroluminescentes (LEDs)

En 1907, Joseph Henry Round rapporte pour la première fois, sans en comprendre le principe physique, l'émission de lumière lors du passage d'un courant asymétrique aux travers de cristaux de caborundum (SiC) utilisés pour amplifier les signaux radio [22]. En 1929, lors de ses recherches sur les amplificateurs, Oleg Losev redécouvre le phénomène dans des cristaux de SiC et ZnO [23]. Il publie 43 articles, dépose 16 brevets sur les LEDs et donne le juste principe physique en se basant sur les travaux d'Einstein sur l'effet photoélectrique. En 1955, Rubin Braunstein découvre l'émission infrarouge des LEDs à arséniure de gallium (AsGa). Puis en 1962, Nick Holonyak invente la première LED émettant dans le rouge à base du phospho-arséniure de gallium (GaP<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>) [24]. George Craford mit au point la première LED jaune en 1969. Dans les années qui suivirent, les progrès réalisés dans la technologie des semi-conducteurs permirent le développement d'une LED verte de faible efficacité par un dopage de phosphure de gallium (GaP) avec de l'azote. Au début des années 1990, Shuji Nakamura développe une technique de croissance de cristaux par épitaxie en phase vapeur, appelée « two flow » MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), lui permettant de fabriquer une hétérojonction efficace InGaN/AlGaN [25]. En novembre 1993, la société Nichia annonça la création de la première LED bleue haute luminosité au cours d'une conférence de presse à Tokyo [26,27]. Cette découverte ouvrira la voie à la production de composants de puissance et de lumière blanche et sera récompensée par le prix Nobel de physique en 2014. Aujourd'hui, la technologie LED a envahi notre quotidien et s'impose comme la source d'éclairage du XXI<sup>e</sup> siècle.

### I.1.2.2 <u>Les diodes électroluminescentes (LEDs)</u>

#### I.1.2.2.1 Principe de fonctionnement

Une diode électroluminescente juxtapose un semi-conducteur de type p (comportant un excès de trous d'électrons) et un semi-conducteur de type n (possédant un excès d'électrons) formant une jonction pn. Cette jonction est transformée en diode par métallisation des régions p et n. Lorsque la jonction pn est polarisée directement, c'est-à-dire lorsque le pôle positif de la source de tension est relié à la région p, et le pôle négatif à la région n, les électrons porteurs majoritaires de la région n, migrent vers le pôle positif, tandis que les trous porteurs majoritaires de la région p, migrent vers le pôle négatif. Les électrons et les trous se recombinent à l'interface donnant lieu à l'émission de photons dont la nature dépend des caractéristiques des matériaux constituant la jonction pn [28]. Une diode électroluminescente émet donc, par nature, une lumière monochromatique. Il existe deux types de jonction pn : les homojonctions, pour lesquelles les deux régions, p et n, sont constituées d'un même semi-conducteur et les hétérojonctions, pour lesquelles la jonction est constituée de deux (ou plusieurs) semi-conducteurs de compositions chimiques différentes. Le schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une homojonction est présenté sur la Figure I-8. Dans les systèmes actuels, dans le but d'améliorer le rendement lumineux des dispositifs, sont utilisées des hétérostructures de différents semi-conducteurs formant plusieurs jonctions pn.



E<sub>c</sub>, E<sub>v</sub>: énergie des bandes de conduction et de valence

E<sub>F</sub> : énergie de Fermi

hv : correspond à l'énergie des photons produits par recombinaison radiative

Figure I-8 : Schéma du principe de fonctionnement d'une homojonction

Des LEDs performantes émettant à différentes longueurs d'onde dans les domaines de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet proche sont aujourd'hui réalisables (Tableau I-1).

Tableau I-1: Exemples de semi-conducteurs utilisés dans la composition des LEDs actuelles [29]

Couleur	Longueur d'onde (nm)	Semi-conducteur utilisé
Infrarouge	λ > 760	Arséniure de gallium-aluminium (Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As)
Rouge	610 < λ < 760	Arséniure de gallium-aluminium (Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As)
	010 (7.00	Phospho-arséniure de gallium (GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> )
Orange	590 < λ < 610	Phospho-arséniure de gallium (GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> )
Jaune	570 < λ < 590	Phospho-arséniure de gallium (GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> )
Vert	500 < λ < 570	Phosphure de gallium (GaP)
	300 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	Nitrure de gallium/indium (In <sub>x</sub> Ga <sub>1x</sub> N)
Bleu	450 < λ < 500	Séléniure de zinc (ZnSe)
		Nitrure de gallium/indium (In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N)
		Carbure de silicium (SiC)
Violet	400 < λ < 450	Nitrure de gallium (GaN)
Ultraviolet		Diamant (C)
	λ < 400	Nitrure d'aluminium (AIN)
		Nitrure d'aluminium/gallium (Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N)

Si la lumière émise par les LEDs est, par nature, monochromatique avec une gamme spectrale étroite, il est possible d'élaborer des dispositifs émettant de la lumière blanche. Les différentes méthodes pour obtenir de la lumière blanche seront décrites dans la partie I.2.

#### I.1.2.2.2 Avantages de l'éclairage à base de LEDs

En moins d'une décennie, la LED a pris une place prépondérante sur le marché de l'éclairage général du fait de ses nombreux avantages par rapport aux sources traditionnelles :

• Meilleure efficacité lumineuse. Des records d'efficacité sont battus régulièrement. Par exemple, en avril 2012, la société américaine CREE a annoncé avoir obtenu une LED blanche de puissance (à une température de couleur de 4408 K) avec une efficacité lumineuse de 254 lm.W<sup>-1</sup> sous 350 mA à 25 °C, puis en 2014 un nouveau record est établi à 303 lm.W<sup>-1</sup> sous 350 mA à 25 °C pour une température de couleur de 5130 K [30,31]. De tels rendements ne sont aujourd'hui obtenus qu'en laboratoire, les puces commerciales ayant une efficacité lumineuse comprise entre 150 et 220 lm.W<sup>-1</sup> pour les plus performantes. Cependant, ces valeurs

- diminuent dans les systèmes intégrant des multi-puces (50 à 140 lm.W<sup>-1</sup>) en raison de la chaleur générée par les LEDs dans ces dispositifs.
- Durée de vie supérieure. Les fabricants de luminaires à LEDs annoncent des durées de vie pouvant atteindre 50 000 h. Toutefois, il n'existe pas à l'heure actuelle de définition de durée de vie d'une LED normalisée et celle-ci peut varier dans des proportions importantes entre les tests en laboratoire et une utilisation quotidienne.
- Eclairage instantané.
- Compacité permettant de nombreux designs.
- Ne contiennent pas de mercure.
- Numériques, elles sont programmables. Les modules LEDs, directement mis en place dans un luminaire et qui peuvent intégrer une électronique de commande, facilitent la mise en œuvre de solutions de gestion de l'éclairage telles que la détection de présence ou la modulation d'intensité en fonction de la lumière du jour.

#### Malgré tous ces avantages, des défis restent encore à relever :

- Le développement de nouveaux boîtiers, de formes optimisées et permettant de mieux dissiper la chaleur constitue un axe de recherche importants aujourd'hui pour améliorer le rendement des LEDs.
- Améliorer les rendements des LEDs émettant dans le vert. Les performances en termes d'efficacité quantique externe, qui est le rapport du nombre de photons émis sur le nombre d'électrons qui transitent par la diode, sont aujourd'hui bien maîtrisées pour les LEDs bleues et rouges. Cependant, les LEDs émettant dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 510 et 580 nm, conçues avec les mêmes matériaux que les LEDs bleues, sont bien loin d'atteindre le même niveau. Le terme « green gap » est souvent utilisé pour faire référence à ce phénomène [28,32].
- Améliorer le bilan environnemental des LEDs en réduisant l'utilisation de matériaux considérés comme critiques tels que l'indium, le gallium ou les terres-rares dont les processus d'extraction et de séparation nécessitent beaucoup d'énergie, de produits chimiques et d'eau. De plus, ils ne se recyclent pas et la Chine assure 95 % de la production des terres-rares convoitées laissant craindre des risques de spéculations dans la prochaine décennie [33].
- Des études ont récemment mis en évidence une dangerosité potentielle du rayonnement bleu émis par les sources de lumière à LEDs [34]. Une étude de l'Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a démontré une corrélation entre l'exposition cumulée à la lumière bleue et le développement de maladies comme la dégénérescence maculaire liée à l'âge (DMLA). L'expertise met également en

évidence qu'une exposition, même très faible, à de la lumière riche en bleu le soir ou la nuit, perturbe les rythmes biologiques et donc le sommeil [35].

#### I.1.2.2.3 Le marché de l'éclairage

Le marché de l'éclairage LED est en pleine expansion depuis quelques années grâce au développement continu des performances des LEDs. Le marché mondial de l'éclairage est généralement divisé en plusieurs segments : éclairage général, éclairage automobile et rétroéclairage. L'éclairage général se divise en : luminaires et lampes systèmes (y compris l'électronique) et services. La Figure I-9 présente un aperçu du marché mondial en 2014 (année choisie par les économistes comme référence pour le marché de LEDs). Les revenus du marché de l'éclairage global étaient estimés à environ 112 milliards de dollars américains.

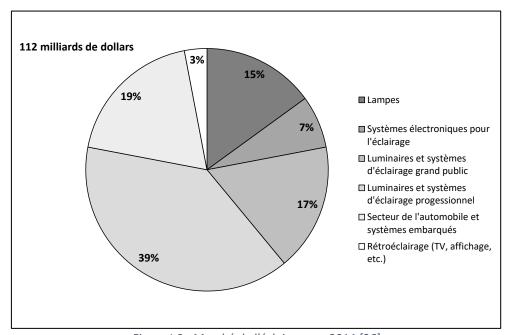


Figure I-9 : Marché de l'éclairage en 2014 [36]

Selon une estimation basée sur le « Modèle de marché de l'éclairage 2020 » de McKinsey [37], l'évolution prévue du marché mondial de l'éclairage est présentée sur la Figure I-10. La projection montre que le secteur de l'éclairage LED est en train de prendre les rênes du marché mondial de l'éclairage, estimé à 133 milliards de dollars en 2020. La part des luminaires et lampes classiques diminue fortement, de sorte que les technologies à base de LEDs deviennent dominantes. Deux principaux facteurs expliquent l'augmentation de la pénétration de la technologie LED sur le marché de l'éclairage. Le premier est la baisse des prix des systèmes à LED améliorant sensiblement le délai de retour sur investissement et renforçant ainsi la demande. Le second est lié à la prise de conscience croissante de l'impact que pourrait avoir la technologie LED sur la consommation énergétique globale, et apporter ainsi, des réponses aux préoccupations écologiques croissantes. Dans ce contexte, de plus

en plus de pays sont sur le point de supprimer progressivement les ampoules classiques. Ainsi, la croissance du marché de l'éclairage à LEDs est largement influencée par les politiques gouvernementales [29].

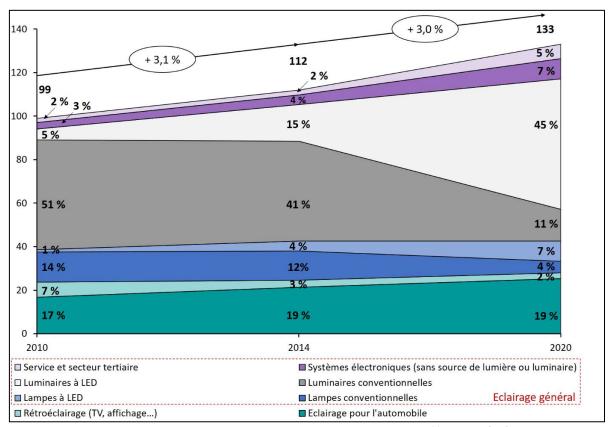


Figure I-10 : Projection des revenus mondiaux des secteurs d'éclairage [38]

A l'ère du numérique, la technologie LED n'a pas seulement pour vocation de remplacer les sources d'éclairage actuelles. De par sa nature « électronique », son véritable potentiel réside dans sa capacité à transformer le monde de l'éclairage en offrant de nombreuses possibilités pour un usage créatif et une gestion efficace. Ainsi, la technologie LED a de beaux jours devant elle.

#### I.2. Génération de lumière blanche à partir de LEDs

Si une diode électroluminescente émet par nature une lumière monochromatique, il est possible d'élaborer des dispositifs émettant de la lumière blanche. Aujourd'hui, deux approches sont utilisées pour obtenir un éclairage blanc. La première consiste en un dispositif associant plusieurs LEDs tandis que la seconde approche associe une LED à un ou plusieurs luminophores.

#### I.2.1. Dispositifs associant plusieurs LEDs

Ces dispositifs combinent trois LEDs constituées de semi-conducteurs émettant dans le bleu, le vert et le rouge (méthode RGB). La synthèse additive des trois couleurs primaires produit de la lumière blanche dont la température de couleur dépend de la proportion de chacune des composantes (Figure I-11). Aujourd'hui, il est également courant d'utiliser plus de trois sources. En ajoutant, par exemple, du jaune-orangé (ambre) ou du cyan, il devient alors possible d'obtenir davantage de teintes de couleurs ou d'être plus précis sur la couleur obtenue, l'enjeu de cette multiplication de sources étant d'améliorer le rendu de couleur.

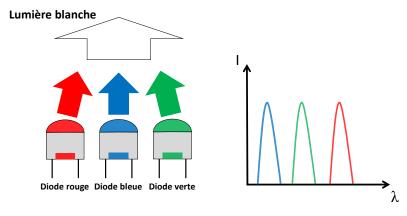


Figure I-11 : Schéma d'un dispositif basé sur la méthode RGB

Toutefois, même si cette méthode offre la possibilité d'un bon contrôle dynamique de la couleur et l'obtention de systèmes avec un bon IRC, elle présente de nombreux inconvénients. Les dispositifs ainsi obtenus se révèlent plus complexes, plus coûteux et plus calorifiques en raison de l'utilisation de plusieurs sources émettrices distinctes aux spécificités différentes (voltage, durée de vie, stabilité thermique de l'émission) ce qui peut conduire à une altération sur le long terme de la qualité de lumière blanche.

#### I.2.2. Dispositifs associant une LED et un ou plusieurs luminophores (pc-LED)

Les dispositifs associant une LED avec un ou plusieurs luminophores, que l'on appelle pc-LED pour phosphor-converted LED, sont les techniques les plus couramment utilisées pour générer de la lumière blanche. Avant de décrire les trois principaux dispositifs, il convient, d'introduire la notion de luminophore.

#### I.2.2.1 <u>Définition d'un luminophore</u>

Les luminophores (que l'on appelle aussi phosphores, par analogie à la terminologie anglosaxonne) sont des matériaux qui possèdent comme principale propriété d'absorber de l'énergie

fournie par une source excitatrice (qui peut être de différente nature : champ électrique, pression, photons..) et de la restituer sous forme d'énergie lumineuse. Les matériaux présentant le phénomène de photoluminescence sont composés d'une matrice hôte qui peut être de nature chimique diverse (oxydes, sulfures, nitrures, etc.) et d'ions dopants (généralement des terres rares : Ce³+, Eu²+, Tb³+.. ou des métaux de transition : Mn²+, Cr³+..) incorporés dans cette matrice. Le choix du couple matrice hôte – ions dopants va conditionner les propriétés optiques du matériau. Les paramètres pouvant influencer les propriétés d'émission ainsi que les transitions mises en jeu pour certains éléments seront abordés dans la partie I.3.

#### I.2.2.2 <u>Dispositifs basés sur une LED bleue (domaine d'émission : 450 à 480 nm) recouverte</u> d'un ou plusieurs luminophores

#### I.2.2.2.1 LED bleue recouverte d'un luminophore jaune

Il s'agit du dispositif le plus répandu et le plus mature pour obtenir de la lumière blanche de très forte brillance à partir d'une LED. Ce dispositif a été développé par la société Nichia Chemicals en 1997. Ces LEDs blanches utilisent une diode bleue (InGaN) combinée à un luminophore jaune : le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé  $Ce^{3+}$  ( $Y_3Al_5O_{12}$  :  $Ce^{3+}$ , aussi appelé YAG : Ce) [39]. Ce matériau est particulièrement bien adapté pour ce type d'application. D'une part, il présente une large bande d'absorption localisée dans le bleu, caractéristique de la transition  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $Ce^{3+}$  dans la matrice YAG. D'autre part, au sein de la matrice YAG, l'émission de fluorescence de l'ion  $Ce^{3+}$  est décalée vers les grandes longueurs d'onde sous l'effet du champ cristallin conduisant à l'émission d'un rayonnement jaune (entre 500 et 700 nm avec un maximum à 540 nm) [40]. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est le suivant : la lumière bleue émise par le semi-conducteur InGaN est partiellement absorbée par le luminophore puis convertie en lumière jaune de plus faible énergie. Cette dernière, en se combinant à l'émission bleue non absorbée de la LED, conduit à l'obtention d'une bonne approximation de la lumière blanche (Figure I-12).

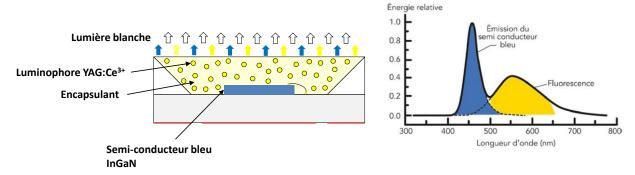


Figure I-12 : Principe de fonctionnement d'une LED blanche associant une LED bleue et un luminophore jaune et spectre d'émission correspondant

Cependant, ce dispositif présente une température de couleur proximale élevée (CCT > 5000 K) en raison d'une faible émission dans le rouge (650 <  $\lambda$  < 750 nm). Il en résulte une couleur blanche froide de mauvaise qualité avec un IRC de l'ordre de 75, insuffisant pour que ce dispositif soit utilisé pour l'éclairage (domestique en particulier) qui requiert un IRC > 80 [41,42]. Rapidement, diverses approches ont été explorées pour améliorer les performances du YAG : Ce, citons par exemple :

- La modification de la composition chimique de la matrice par diverses substitutions cationiques. Ainsi, la substitution de l'yttrium (Y³+) par du gadolinium (Gd³+) conduit à un effet plus important du champ cristallin, permettant de décaler l'émission du Ce³+ vers les grandes longueurs d'onde [43].
- L'ajout d'une composante orangé-rouge par co-dopages. Par exemple, les ajouts de praséodyme (Pr³+), de chrome (Cr³+) ou de manganèse (Mn²+) conduisent respectivement à une émission secondaire vers 610 nm, 675 725 nm et 590 nm provenant d'un transfert d'énergie entre les ions cérium et le co-dopant [44–48].

Ces travaux ont permis d'atteindre des valeurs d'IRC supérieures à 80, mais cette amélioration se fait au détriment du rendement lumineux et de la durée de vie du dispositif [49]. Aujourd'hui, les LEDs blanches YAG: Ce<sup>3+</sup> sont surtout utilisées pour des applications nécessitant avant tout d'excellentes efficacités lumineuses à moindre coût.

#### 1.2.2.2.2 LED bleue recouverte de plusieurs luminophores

Pour combler le manque de composante rouge dans le spectre d'une LED bleue recouverte d'un luminophore jaune, des méthodes alternatives ont été développées améliorant considérablement la qualité du blanc. Actuellement, les deux méthodes les plus répandues sur le marché, illustrées sur la Figure I-13 ci-dessous, consistent à ajouter un luminophore rouge au dispositif YAG: Ce ou à associer une LED bleue à des luminophores rouge et vert (RGB).

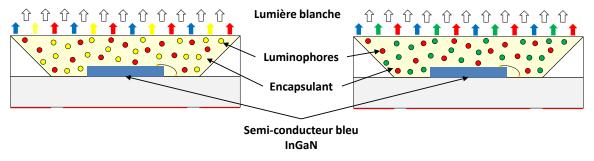


Figure I-13: LED bleue recouverte d'un ou plusieurs luminophores

La première méthode associant une LED bleue à un mélange de luminophores jaune et rouge est surtout utilisée pour obtenir des dispositifs émettant un blanc plus chaud (CCT < 3000 K) avec des IRC élevés pouvant être utilisés pour l'éclairage domestique. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Lin et al. qui ont obtenu des LEDs blanches avec un rendement lumineux de 68 lm.W-1 sous 50 mA et émettant un blanc chaud (3007 K) avec un IRC de 93 à partir d'un mélange du luminophore jaune (YAG: Ce<sup>3+</sup>) et d'un luminophore rouge appartenant à la famille des nitrures (CaSiAlN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup>) [50]. La seconde méthode est basée sur le même principe que la première, sauf que le luminophore jaune est remplacé par un luminophore vert, l'association des trois couleurs primaires permettant l'accès à une plus large palette de blanc. Ce type de dispositif peut être aussi bien utilisé pour l'éclairage que pour les écrans LCD. A titre d'exemple, Mueller-Mach et al. ont obtenu des LEDs blanches de forte efficacité avec un IRC de 90 et une température de couleur de 3200 K en mélangeant les nitrures SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup> et Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup> émettant respectivement dans le vert et le rouge [51]. Plus récemment, Fukuda et al. ont développé des LED blanches de bonnes qualités à partir d'un mélange de Sr<sub>3</sub>Si<sub>13</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>21</sub> : Eu<sup>2+</sup> (vert) et (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> (rouge). En fonction du ratio entre les deux luminophores, ils ont obtenu des dispositifs présentant des couleurs de température ajustables allant de 3230 à 6450 K, avec des IRC compris entre 82 et 88 et des efficacités lumineuses supérieures à 56 lm.W<sup>-1</sup> sous 20 mA [52].

## I.2.2.3 <u>Dispositifs basés sur une LED proche UV (domaine d'émission : 365 à 410 nm)</u> <u>recouverte de plusieurs luminophores</u>

Une autre méthode pour obtenir une couleur blanche de très bonne qualité serait d'associer une LED proche UV (nUV) avec plusieurs luminophores. L'avantage de cette méthode par rapport aux dispositifs basés sur une LED bleue est qu'elle permettrait de ne plus être limitée par la composante bleue de la LED. En associant trois luminophores rouge, vert et bleu, nous pourrions alors obtenir une bonne uniformité de couleur, de bons IRC et une large gamme de blancs (Figure I-14). Cependant, ce type de dispositif n'est pas encore commercialisé pour des applications d'éclairage en raison des performances actuelles des LED nUV (une puissance encore limitée et une efficacité énergétique trop faible). Toutefois, de nombreuses recherches sont en cours pour améliorer ce type de LED. Par exemple, en 2010, la société Mitsubishi Chemicals a mis sur le marché une LED de forte efficacité utilisant des semi-conducteurs proche UV, autour de 400 – 410 nm [3]. Des résultats encourageants ont également été obtenus sur une technologie basée sur l'oxyde de zinc ZnO [53].

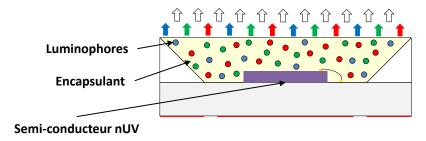


Figure I-14: LED nUV recouverte de plusieurs luminophores

#### I.2.3. Caractéristiques attendues d'un luminophore pour l'éclairage LED

Pour être utilisé dans les LED, le luminophore doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Une forte absorption dans la gamme de longueurs d'onde d'émission de la LED, avec une grande efficacité de conversion de la lumière absorbée en lumière visible.
- Avoir un spectre d'émission approprié. Pour l'éclairage général, des luminophores présentant de larges bandes d'émission sont souhaités pour obtenir des IRC élevés.
- Emettre uniquement dans le domaine du visible : une émission dans l'IR pourrait accroitre les problèmes de gestion de la thermique des LEDs tandis qu'une émission dans l'UV serait néfaste pour la santé.
- Posséder des spectres d'excitation et d'émission sans recouvrement afin d'éviter les phénomènes de réabsorption.
- Être stable chimiquement (e.g. vis-à-vis de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CO) et thermiquement jusqu'à 100 120 °C.
- Présenter des particules avec une morphologie homogène et une bonne cristallinité.
- Facile à synthétiser et à produire à large échelle
- Être non toxique.

#### 1.3. Les luminophores et leurs propriétés optiques

Dans le cadre de ces travaux, nous ne décrirons que les processus de photoluminescence, c'està-dire ceux résultant d'une excitation par des photons. De plus, nous nous limiterons au cas des matériaux inorganiques qui constituent, à l'heure actuelle, la majorité des matériaux solides utilisés dans les dispositifs LEDs.

#### I.3.1. Processus de photoluminescence

#### I.3.1.1 Généralités

Comme rappelé dans la partie I.2.2.1, les luminophores présentant le phénomène de photoluminescence sont généralement constitués d'une matrice hôte dans laquelle sont incorporés en faible quantité (quelques %) des ions luminescents. Les matériaux utilisés comme matrices hôtes sont des isolants ou des semi-conducteurs et leurs propriétés optiques intrinsèques peuvent s'expliquer à l'aide de la théorie des bandes.

- Dans un atome isolé, les niveaux d'énergie des électrons liés au noyau sont parfaitement quantifiés et régis par le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund.
- Dans un cristal, qui est constitué par un arrangement périodique d'atomes, il n'en va plus de même. Les atomes étant intimement liés, l'interpénétration et l'interaction des orbitales électroniques voisines entraînent un élargissement des niveaux d'énergie, qui forment alors une bande d'énergie constituée de niveaux discrets. Chacun de ces niveaux discrets correspond à une des énergies permises des électrons. En chimie du solide, il est courant de représenter uniquement la bande valence (BV) et la bande de conduction (BC) séparées par une bande interdite, communément appelée « band gap ». On appelle bande de valence, la bande de plus haute énergie totalement ou partiellement occupée par les électrons de valence. La bande permise immédiatement supérieure énergétiquement est la bande de conduction que les électrons ne peuvent atteindre que lorsque le cristal a absorbé une énergie supérieure à celle du band gap.

Lorsqu'un ion luminescent est introduit dans un cristal à très faible concentration, il va briser la périodicité de celui-ci et ses électrons se placent sur des niveaux d'énergie qui sont alors proches de ceux de l'atome isolé, localisés bien que modifiés par l'environnement cristallin et se situent en partie dans la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction du cristal (Figure I-15). Ces électrons sont généralement dans le niveau disponible de moindre énergie que l'on désigne sous le terme de *niveau fondamental*. Lorsque les électrons sont soumis à une excitation lumineuse (photons), ils peuvent absorber l'énergie correspondante et atteindre ces niveaux de plus hautes énergies, dits excités tout en restant intimement liés à l'atome d'origine. Ils se désexcitent ensuite en restituant l'énergie absorbée soit sous la forme d'un photon (transition radiative) – c'est le phénomène de photoluminescence soit par émission de chaleur (transition non radiative) et création de phonons.

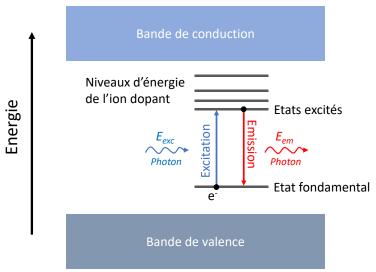


Figure I-15 : Schéma de bandes d'énergie d'un cristal avec niveaux d'énergie d'ions dopants localisés

#### I.3.1.2 Règles de sélection et transitions radiatives

#### I.3.1.2.1 Règles de sélection

Les transitions optiques (radiatives) obéissent à des règles de sélection particulières qui diffèrent selon la nature des transitions (dipolaires électriques, dipolaires magnétiques ou quadripolaires électriques), et qui vont influencer leurs profils spectraux et leurs intensités. Les règles de Laporte imposent que les transitions électroniques soient dipolaires électriques lorsqu'il y a changement de parité de la fonction d'onde ( $\Delta I = \pm 1$ ) et dipolaires magnétiques dans le cas contraire ( $\Delta I = 0$ ). De plus, indépendamment de la nature de la transition, seules les transitions entre état de multiplicité de spin identique sont permises ( $\Delta S = 0$ ).

#### I.3.1.2.2 Transitions radiatives

Dans les matériaux luminescents, les transitions électroniques à l'origine de la luminescence peuvent être :

- intraconfigurationnelles :  $4f \rightarrow 4f$  (Eu<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>...),  $d \rightarrow d$  (Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>...)
- interconfigurationnelles :  $4f \rightarrow 5d$  (Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>...),  $sp \rightarrow s^2$  (Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>...)
- dues à un transfert de charge : 4f(Eu³+...) → ligand, d(Ti⁴+...) → ligand ou métal → métal (Fe²+/Ti⁴+...)

Les transitions intraconfigurationnelles dipolaires électriques sont interdites par les règles de Laporte. Néanmoins, il est commun d'observer ces transitions lorsque l'ion luminescent est introduit au sein d'un matériau hôte. Pour expliquer ce phénomène, les travaux de Judd et Ofelt proposent que, dans un site non centro-symétrique, les transitions dipolaires électriques peuvent être autorisées du fait du mélange d'états de configurations électroniques de parités opposées induit par l'effet du champ

cristallin [54, 55]. Cependant, ces transitions partiellement autorisées seront beaucoup moins intenses (car de probabilité de fréquence faible) que les transitions autorisées par les règles de sélection. Les transitions interconfigurationnelles et de transferts de charge, autorisées par les règles de sélection, donnent lieu à des émissions intenses.

#### 1.3.2. Les ions luminescents à large bande et à raies fines

#### I.3.2.1 Modèle du diagramme de configuration

L'ion dopant interagit avec ses plus proches voisins dans le réseau hôte et les modes de vibration de celui-ci. Ce couplage est décrit de manière très simplifiée par le modèle de l'oscillateur harmonique et représenté par des diagrammes des courbes de configuration. Sur ces diagrammes, on représente les niveaux d'énergie par des courbes qui représentent le couplage entre les états électroniques des ions luminescents et les vibrations du réseau cristallin. Les niveaux d'énergies vibrationnelles sont situés sur les niveaux d'énergies électroniques représentés par des puits de potentiel en fonction d'une coordonnée de configuration R. La forme parabolique des courbes d'énergie est liée au mode vibratoire supposé totalement symétrique (mode respiratoire). La force F de vibration est proportionnelle au déplacement suivant la relation :

$$F = -k(R - R_0)$$

où  $R_0$  est la position d'équilibre du niveau fondamental et R représente l'un des modes de vibration ayant lieu entre l'ion dopant et les ions du réseau hôte (ligands).

Dans ce mode de vibration, la coordonnée R peut être considérée comme proportionnelle à la modification de la distance métal-ligand.

L'énergie correspondant à cette force est alors exprimée de la manière suivante :

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$$

Les solutions au modèle de l'oscillateur harmonique sont des niveaux discrets de la courbe de potentiel correspondant à des fréquences particulières. Les énergies vibrationnelles de ces niveaux sont données par l'équation suivante :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\omega$$

où v est le nombre quantique vibrationnel (0, 1, 2, 3, ...), h = 6,626 x  $10^{-34}$  J.s est la constante de Planck et  $\omega$  est la fréquence de vibration du système.

Ces niveaux discrets sont représentés par des droites horizontales et sont séparés par des énergies de phonon  $\hbar\omega_f$  et  $\hbar\omega_e$  respectivement pour les niveaux fondamentaux et les niveaux excités. Notons ici que les niveaux d'énergie vibrationnelles sont équidistants. De plus, l'énergie de l'état fondamental n'est pas nulle. Ainsi, même à 0 K (zéro absolu), il subsiste une énergie vibrationnelle qui vaut  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ .

Les transitions optiques entre niveaux vibrationnels sont représentées par des flèches verticales (approximation de Franck-Condon) [56].

Il existe ainsi deux situations distinctes selon que les positions d'équilibre de l'état fondamental et des états excités des systèmes électroniques considérés sont différentes ou identiques. Ces deux situations permettent de classer les matériaux luminescents en deux familles : ceux qui émettent une large bande et ceux qui émettent des raies fines.

#### *I.3.2.2 Ions émetteurs à large bande*

Les ions émetteurs large bande sont des ions dont les transitions électroniques à l'origine de la photoluminescence font intervenir des orbitales d fortement couplées aux ions du réseau et/ou avec une forte extension spatiale. C'est le cas, par exemple, des transitions de type  $f \rightarrow d$  ou  $d \rightarrow d$  des ions terres rares  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  et des ions de transition tels que  $Mn^{2+}$  ou  $Cr^{3+}$ . Sur un diagramme de configuration (Figure I-16), cela se traduit par un décalage en R entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité de l'ion dopant (appelé décalage de Franck-Condon).

Dans ce cas de figure, lorsque l'ion dopant est excité, un électron est promu à un niveau de plus haute d'énergie caractérisée par des liaisons chimiques plus lâches et des distances interatomiques à l'équilibre R<sub>0</sub> plus grandes que dans l'état fondamental. Ensuite, une étape de relaxation a lieu. Celle-ci correspond à la désexcitation non-radiative de l'électron excité vers le niveau vibrationnel de plus basse énergie de l'état excité. Enfin l'électron se désexcite de façon radiative vers le niveau vibrationnel de l'état fondamental. La différence d'énergie entre la bande d'absorption et la bande d'émission, due aux phénomènes de relaxation non-radiative, est appelée décalage de Stokes. La valeur de ce décalage est directement liée à l'importance du couplage de l'état excité de l'ion dopant avec le réseau hôte. Plus le couplage ion-ligand est fort, plus le décalage de Stokes sera important. Sur un spectre, cela se traduit par une émission à une longueur d'onde plus grande que l'excitation et à l'observation de larges bandes d'excitation et d'émission.

L'intérêt de ces ions dopants réside dans le fait que leurs propriétés optiques peuvent être modulées et ajustées en fonction des besoins en modifiant leur environnement proche. C'est cette

catégorie d'ions dopants que nous avons privilégié d'étudier dans le cadre de ces travaux de thèse et plus particulièrement les ions Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>.

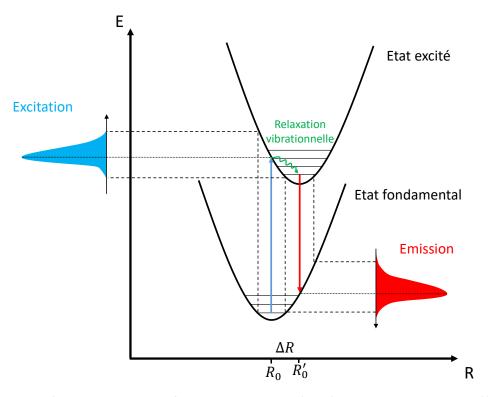


Figure I-16 : Modèle des courbes de configuration, dans le cas d'un décalage entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [57]

#### 1.3.2.3 <u>Ions émetteurs à raies fines</u>

Les ions émetteurs à raies fines concernent une grande majorité des ions terres rares trivalents dont les transitions électroniques à l'origine de la photoluminescence se font entre orbitales internes incomplètes 4f. Ces orbitales 4f possèdent les propriétés d'une couche interne protégée de son environnement extérieur par les couches électroniques pleines  $5s^2$  et  $5p^6$ . En conséquence, l'influence du réseau hôte (interaction due au champ cristallin) sur l'énergie des transitions optiques intraconfigurationnelles 4f-4f est faible bien que primordiale pour permettre ces transitions. Les spectres d'émission et d'absorption se présentent alors sous la forme de raies fines ( $\Delta R \sim 0$ ) dont la position en énergie varie très peu d'une matrice à l'autre. Ce cas est représenté sur la Figure I-17 ci-dessous.

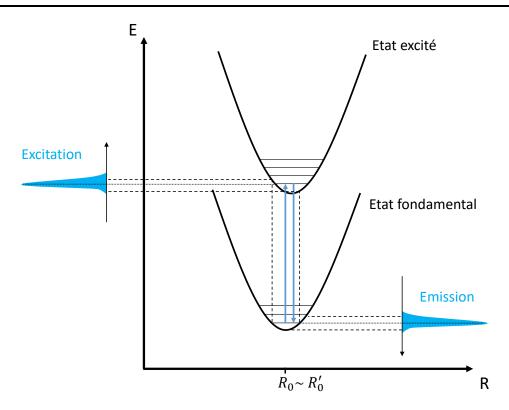


Figure I-17 : Modèle des courbes de configuration, sans décalage, entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [57]

#### I.3.3. Paramètres influençant la luminescence des ions Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>

#### I.3.3.1 <u>Influence de l'environnement cristallin</u>

Lorsque les ions  $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  sont introduits dans une matrice hôte, la position des niveaux d'énergie associés aux orbitales d est fortement dépendante de l'environnement dans lequel se trouve l'ion luminescent. L'influence de l'environnement cristallin sur la position des niveaux d'énergie intervient à travers deux effets : l'effet néphélauxétique et l'effet du champ cristallin.

L'effet néphélauxétique, explicité par C. K. Jørgensen en 1962 [56], se traduit par le fait que la répulsion interélectronique, pour un ion luminescent donné, est plus faible dans une matrice hôte que pour l'ion libre en raison de la formation de liaisons ion-ligand impliquant un recouvrement entre les orbitales de l'ion et du ligand. Il en résulte une délocalisation plus importante du nuage électronique conduisant à une diminution de la répulsion interélectronique. D'un point de vue spectroscopique, l'effet néphélauxétique se traduit par un décalage de l'ensemble des spectres d'excitation et d'émission vers les grandes longueurs d'ondes, et donc par un abaissement de l'ensemble des niveaux d'énergie des états excités par rapport à l'état fondamental. Cet effet dépend du caractère covalent de la liaison ion-ligands, et donc de la nature chimique du cation et du ou des ligands associés.

L'effet du champ cristallin est quant à lui l'effet du champ électrostatique exercé par les ligands environnant l'ion luminescent considéré. Le champ cristallin brise la symétrie sphérique de l'ion libre et éclate ses niveaux d'énergie, on parle alors de levée de dégénérescence. La force du champ cristallin dépend de plusieurs facteurs :

- La nature du ligand : le classement des ligands par force croissante du champ est donné par la série spectrochimique :

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < O^{2-} < H_2O < NH_3 < CN^- < CO$$

- Le degré d'oxydation du cation métallique : plus la charge de l'ion est élevée et plus la levée de dégénérescence des orbitales d de l'ion métallique sera importante.
- Le nombre de ligands : la coordinence du site occupé joue un rôle important sur la force du champ cristallin. Plus l'ion métallique possède de ligands et plus le champ cristallin est fort. La Figure I-18 illustre la levée de dégénérescence des orbitales d du cation lorsqu'elles sont soumises à un champ électrostatique en symétrie tétraédrique ( $\Delta t$ ) et octaédrique ( $\Delta t$ ). En symétrie tétraédrique, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dirigées vers les ligands, ce qui a pour conséquence de les déstabiliser et d'augmenter leur niveau énergétique alors que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  pointent entre les ligands et sont donc stabilisées, ce qui abaisse leur niveau énergétique. Il en résulte une levée de dégénérescence des orbitales d en deux sous-niveaux appelés e et e et e es sont les orbitales e et e et e et e es orbitales e et e et e en deux groupes, mais cette fois-ci ce sont les orbitales e et e en deux sous-niveau appelés e et e en deux sous-niveau appelés e et e e

De manière générale, plus le champ cristallin sera fort et plus les bandes d'absorption et d'émission seront décalées vers les grandes longueurs d'onde.

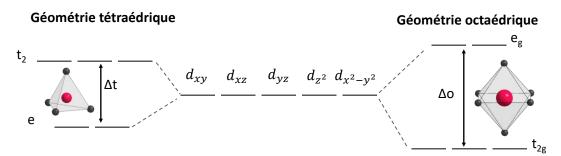


Figure I-18 : Levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie tétraédrique et octaédrique

#### 1.3.3.2 Extinction de la luminescence

Un ion luminescent une fois excité peut retourner à son état fondamental sans émettre de photons, entraînant une altération de l'intensité de la luminescence (aussi appelé quenching, par analogie à la terminologie anglo-saxonne). Ces transitions non radiatives sont toujours en compétition avec les transitions radiatives et peuvent être dues à une grande variété de processus mais c'est généralement par émission de phonons (relaxation multiphonons, indépendante de la concentration en dopants) que l'énergie restituée est dissipée dans la matrice. Afin d'obtenir un rendement de luminescence optimal, ces désexcitations non radiatives doivent être limitées.

La concentration en ion dopant est un paramètre crucial pour l'élaboration d'un nouveau luminophore. En effet, l'efficacité de luminescence augmente généralement avec la concentration pour atteindre une valeur optimale puis décroît. On parle alors d'extinction de la luminescence par concentration. Cette désexcitation se produit par un transfert d'énergie assisté par des phonons entre deux ions actifs proches. Ces transferts d'énergie peuvent également avoir lieu en direction d'autres centres de désexcitation, tels que certains ions de métaux de transition (Fe, Co et Cu) dès que leur concentration dépasse quelques ppm. L'énergie absorbée est alors émise dans l'infrarouge moyen ou convertie en énergie thermique [58]. Les surfaces peuvent également désexciter la luminescence à cause de leur grande quantité de défauts [59].

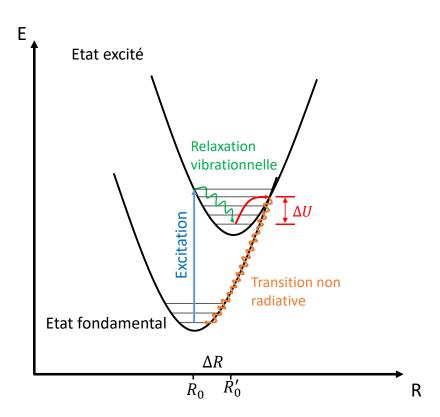


Figure I-19 : Schéma illustrant l'influence de la température sur les processus d'extinction de la luminescence d'un centre luminescent

Notons également que la température a une influence importante sur le rendement de luminescence. Généralement, celui-ci diminue avec l'augmentation de la température. Le mécanisme à l'origine de cette extinction thermique peut être expliqué à partir de la courbe de configuration représenté sur la Figure I-19 [40]. Avec l'augmentation de la température, les niveaux vibrationnels supérieurs de l'état excité peuvent être peuplés. Si l'énergie d'activation ( $\Delta U$ ) correspondant à l'écart entre le point d'équilibre de l'état excité et le point d'intersection des courbes des états fondamental et excité est atteinte, les électrons promus pourront se désexciter de façon non radiative en libérant leur énergie sous forme de phonons au réseau. De manière générale, plus  $\Delta U$  est élevée (i.e. plus le  $\Delta R$  est petit et  $\Delta E$  grand) et plus l'extinction thermique apparaîtra à haute température.

#### I.3.3.3 Notion de co-dopage et transfert d'énergie

Dans certains cas, l'introduction d'un second centre luminescent améliore les propriétés luminescentes du luminophore. Ce second ion luminescent peut permettre d'exciter l'ion activateur dans un domaine où seul il n'absorbe pas ou bien provoquer l'émission de celui-ci, à une concentration où seul il n'émet pas. On parle alors de sensibilisation de la luminescence et le co-activateur est appelé sensibilisateur. Cette sensibilisation de la luminescence peut s'expliquer par divers mécanismes de transfert d'énergie entre le sensibilisateur ou ion donneur (S) et l'activateur ou ion accepteur (A) [60], représentés sur la Figure I-20.

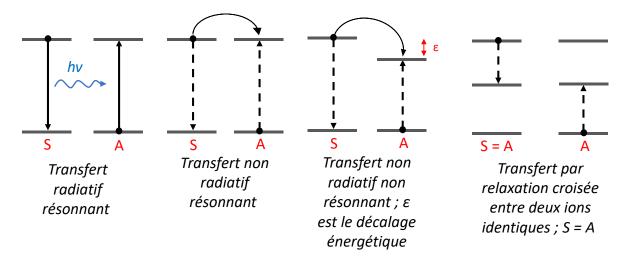


Figure I-20 : Schéma illustrant les différents mécanismes de transfert d'énergie entre un ion donneur (S) et accepteur (A). D'après [61]

- Transfert radiatif résonnant : l'ion S se désexcite en émettant un photon qui va être absorbé par l'ion A modifiant le spectre d'émission de l'ion S.
- Transfert non radiatif résonnant : l'ion S se désexcite vers l'ion A sans émettre de photons.

- Transfert non radiatif non résonnant : Ce transfert est de même type que le précédent, mais dans ce cas de figure le niveau d'énergie de l'état excité de l'ion A est plus bas que celui de l'ion S. Un ou plusieurs phonons sont nécessaires pour assurer le transfert d'énergie.
- Transfert par relaxation croisée: Ce transfert d'énergie nécessite que les deux ions S et A soient identiques. Les deux ions S et A qui se trouvent respectivement à l'état excité et à l'état fondamental échangent leur énergie les situant tous les deux dans des états excités intermédiaires. C'est généralement ce type de transfert qui est à l'origine d'une extinction de la luminescence par concentration.

#### 1.3.3.4 Rappel des propriétés optiques des ions Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>

# Ion Eu²+ libre Ion Eu²+ dans un solide 4f<sup>6</sup>5d¹ Effet néphélauxétique Effet du champ cristallin (Δ) 6P<sub>7/2</sub> 4f<sup>7</sup> [<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>]

#### I.3.3.4.1 Cas de l'ion Eu<sup>2+</sup>

Figure I-21 : Schéma simplifié du diagramme d'énergie de Eu<sup>2+</sup>

L'ion Eu<sup>2+</sup> de la famille des terres rares a pour configuration électronique : [Xe]4 $f^{\prime}$  avec le terme  $^8$ S<sub>7/2</sub> comme état fondamental. Le niveau excité de plus basse énergie dans la configuration 4 $f^{\prime}$  est  $^6$ P<sub>7/2</sub>, toutefois les règles de parité n'étant pas respectées pour la transition  $^6$ P<sub>7/2</sub> ->  $^8$ S<sub>7/2</sub>, sa probabilité est faible. L'état excité suivant, 4 $f^6$ 5 $d^1$  et terme spectral noté  $^8$ H<sub>1</sub>, est beaucoup plus sensible au champ cristallin du fait de l'implication d'orbitales 5d. L'éclatement des niveaux d'énergie est donc plus important que pour les orbitales f. Ainsi, dès lors que l'ion Eu<sup>2+</sup> est introduit au sein d'une matrice, deux cas sont possibles en fonction de la force du champ cristallin. Si le champ cristallin est faible, les niveaux 4 $f^6$ 5 $d^1$  se situeront à plus haute énergie que les premiers états excités de configuration 4 $f^7$ , les émissions issues de la transition  $^6$ P<sub>7/2</sub>  $\rightarrow$   $^8$ S<sub>7/2</sub> seront alors observées. Toutefois, dans la très grande majorité des matrices dopées Eu<sup>2+</sup>, l'influence du champ cristallin est suffisante pour que les premiers niveaux 4 $f^6$ 5 $d^1$  soient positionnés à une plus basse énergie que les états 4 $f^7$ . Les émissions observées

résultent ainsi des transitions entre le niveau excité de plus basse énergie de la configuration  $4f^65d^1$  vers le niveau fondamental  $^8S_{7/2}$  (Figure I-21) [62]. Autorisées par les règles de Laporte, ces transitions sont intenses et leurs durées de vie sont courtes, généralement de l'ordre de la microseconde.

#### 1.3.3.4.2 Cas de l'ion $Ce^{3+}$

L'ion Ce<sup>3+</sup> appartient également à la famille des terres rares. Sa configuration électronique est [Xe] $4f^1$  et les transitions électroniques à l'origine de ses propriétés optiques sont de type  $5d \rightarrow 4f$ . Son niveau fondamental 4f est éclaté en deux sous-niveaux  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$  séparés d'une énergie d'environ 2000 cm<sup>-1</sup> sous l'effet du couplage spin-orbite [40]. L'état excité du Ce<sup>3+</sup> de configuration  $5d^1$ , peut se diviser en 2 à 5 composantes en fonction de l'influence de l'environnement cristallin. En général, l'émission se produit à partir du niveau excité de plus basse énergie  $5d^1$  vers les deux niveaux de l'état fondamental  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$  (Figure I-22). Les spectres d'émission de matrices dopées Ce<sup>3+</sup> sont ainsi généralement caractérisées par deux bandes d'émission se recouvrant partiellement. Ces transitions étant autorisées par les règles de sélection, elles sont intenses et leurs durées de vie sont courtes, généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes.

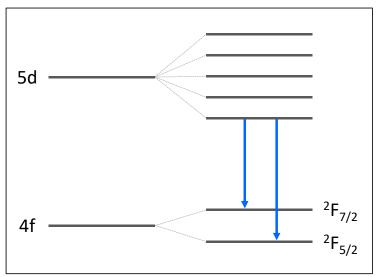


Figure I-22 : Schéma simplifié du diagramme d'énergie de Ce<sup>3+</sup>

#### I.3.3.4.3 Cas de l'ion $Mn^{2+}$

L'ion  $Mn^{2+}$  appartient quant à lui à la famille des métaux de transition; sa configuration électronique est :  $[Ar]3d^5$ . D'après le diagramme de Tanabe-Sugano pour les éléments  $d^5$ , les états fondamentaux et excités sont identiques en symétrie tétraédrique et octaédrique. La transition électronique à l'origine de ses propriétés d'émission est attribuée à la transition entre le niveau excité de plus basse énergie  ${}^4T_1({}^4G)$  et le niveau fondamental  ${}^6A_1({}^6S)$ . Généralement, celle-ci s'effectue à plus haute énergie en symétrie tétraédrique qu'en symétrie octaédrique conduisant à des émissions souvent reportées dans le vert lorsque l'ion  $Mn^{2+}$  est en coordinence IV et dans le rouge en

coordinence VI [40]. Notons toutefois que dans les matrices présentant une force de champ cristallin importante tel que les nitrures, ces émissions peuvent être décalées vers les grandes longueurs d'ondes. On peut citer, par exemple le luminophore  $MgSiN_2$ :  $Mn^{2+}$  qui présente une émission rouge centrée à 626 nm avec l'ion  $Mn^{2+}$ , en site tétraédrique [63].

Le processus d'excitation de cet ion lorsqu'il est introduit dans une matrice peut se faire selon deux mécanismes (Figure I-23). Le premier consiste en la promotion d'un électron de l'état fondamental <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) vers les niveaux excités de hautes énergies du Mn<sup>2+</sup>. Le second mécanisme consiste quant à lui en l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction de la matrice, puis à son transfert de la bande de conduction vers les niveaux excités de l'ion Mn<sup>2+</sup>. Il s'ensuit dans les deux cas, une étape de relaxation correspondant à la désexcitation non radiative de l'électron excité vers le niveau vibrationnel de plus basse énergie de l'état excité <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G). Enfin l'électron se désexcite de façon radiative vers le niveau de l'état fondamental. La différence entre ces deux mécanismes est la longueur d'onde d'excitation, celle-ci étant respectivement inférieure et supérieure à l'énergie du gap de la matrice.

Les transitions à l'origine de ses propriétés luminescentes se faisant entre orbitales *d*, interdites par les règles de sélection, elles sont généralement peu intenses et leurs durées de vie sont relativement longues, généralement de l'ordre de la milliseconde.

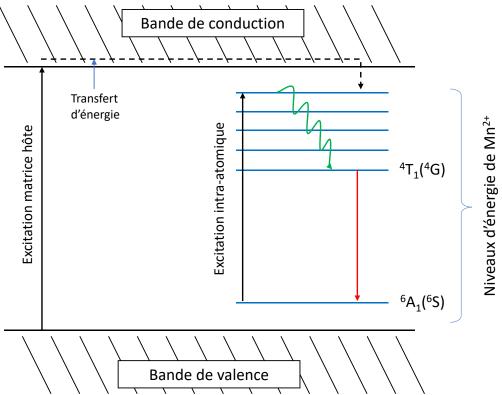


Figure I-23 : Schéma illustrant les mécanismes d'excitation de l'ion Mn²+ lorsqu'il est introduit au sein d'une matrice [64]

#### I.4. Matériaux azotés : des luminophores efficaces

#### I.4.1. Intérêt des (oxy)nitrures

Aujourd'hui, les méthodes couplant une LED bleue InGaN et plusieurs luminophores tendent à se démocratiser sur le marché de l'éclairage. En jouant judicieusement sur le choix des luminophores, en ajustant leur proportion et leur épaisseur, les industriels peuvent désormais obtenir une large palette de blancs permettant de répondre aux besoins des consommateurs en élargissant leur gamme de produits d'éclairage. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux luminophores s'est intensifiée ces dernières années et de nombreux luminophores de nature chimique différente (oxydes, phosphates, oxysulfures, sulfures, nitrures, ...) ont été reportés dans la littérature.

Les principaux luminophores, actuellement utilisés dans les dispositifs utilisant une LED bleue InGaN sont présentés dans le Tableau I-2. Les valeurs des longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont données à titre indicatif. Il est en effet difficile de donner des valeurs absolues pour l'émission et l'excitation de luminophores présentant de larges bandes.

Famille	Formulation	λ <sub>exc</sub> (nm)	λ <sub>em</sub> (nm)	Couleur	Ref.
Grenats	$Y_3AI_5O_{12}$ : $Ce^{3+}$ (+Gd, Ga, AI)	400 – 500	545, 555	Jaune	[40]
	β-SiAlON : Eu²+	280 – 480	528 – 550	Vert	[65]
	$Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$	350 – 420	525	Vert	[66]
Nitrures et	SrSi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	395	535	Vert	[67]
oxynitrures	La <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>11</sub> : Ce <sup>3+</sup>	370, 455	543 – 585	Jaune	[68]
	Ca-α-SiAlON : Eu <sup>2+</sup>	300, 400 – 450	590	Orange	[69]
	Sr <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> : Eu <sup>2+</sup>	300 – 500	625	Rouge	[70]
	CaAlSiN <sub>3</sub> : Eu <sup>2+</sup>	460	650	Rouge	[71]
Sulfures	SrS : Eu <sup>2+</sup>	400 – 550	620	Rouge	[72]
	CaS : Eu <sup>2+</sup>	430 – 600	650	Rouge	[73]

Tableau I-2 : Principaux luminophores utilisés dans les LEDs

Parmi ces luminophores, les matrices nitrures et oxynitrures à base de silicium ou silicium/aluminium sont les plus couramment utilisées pour obtenir des émissions dans le vert ou le rouge. Cela s'explique notamment par le rôle que joue l'azote sur les ions luminescents  $Eu^{2+}$  et  $Ce^{3+}$ . La charge formelle plus importante de l'ion nitrure  $N^{3-}$  par rapport à l'ion  $O^{2-}$  aura tendance à augmenter la levée de dégénérescence des orbitales 5d des ions luminescents tandis que la plus faible électronégativité de l'azote comparée à l'oxygène ( $\chi_N = 3,04 < \chi_O = 3,44$ ) entraîne un abaissement de

l'ensemble des niveaux d'énergie 5*d* des ions luminescents dû fait d'une diminution de la répulsion interélectronique. Ces deux effets conduisent ainsi à un décalage de l'excitation et de l'émission vers les grandes longueurs d'onde (cf. I.3.3). De plus, les silicates et aluminosilicates présentent un large gap optique (> 3,5 eV), ce qui permet de les doper avec des ions luminescents variés en fonction des propriétés optiques recherchées, tout en limitant la superposition des niveaux actifs des ions dopants avec les bandes de valence et de conduction de la matrice hôte.

Outre leurs propriétés optiques intéressantes, les matériaux (oxy)nitrures à base de silice présentent des structures très rigides généralement construites à partir de réseaux tridimensionnels composés de chaînes de tétraèdres MX<sub>4</sub> (M = Si, AI; X = O, N) liés par les sommets. Les ions métalliques étant situés dans l'espace vide formé par les arrangements de tétraèdres sont coordonnés aux anions X les plus proches (Figure I-24). Ces structures très condensées confèrent aux matrices (oxy)nitrures une très bonne stabilité chimique et thermique.

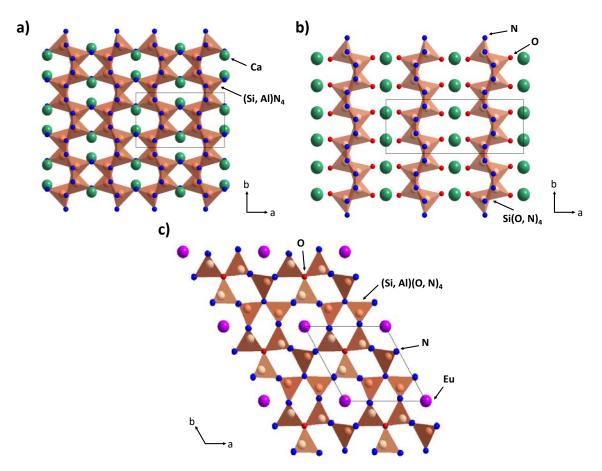


Figure I-24 : Exemples de structures de matériaux (oxy)nitrures a) CaAlSiN<sub>3</sub> [74], b) BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [75], c)  $\beta$ -SiAlON [76]

Toutefois, malgré leurs nombreux avantages, les luminophores (oxy)nitrures nécessitent des méthodes de synthèse coûteuses et/ou non adaptées à la production industrielle à grande échelle, ce qui a pour conséquence de limiter leur entrée sur le marché. En effet, les méthodes conventionnelles

utilisées aujourd'hui pour synthétiser les luminophores (oxy)nitrures nécessitent des températures très élevées entre 1500 °C et 2000 °C, sous atmosphère contrôlée [77]. De plus, certains précurseurs requièrent d'être manipulés en boîte à gants en raison de leur très forte instabilité à l'air et à l'humidité, citons par exemple les nitrures alcalino-terreux.

Ainsi, le coût des luminophores dans les dispositifs LEDs n'étant pas négligeable, le domaine est très demandeur en nouveaux matériaux pouvant être utilisés comme luminophores avec les performances nécessaires pour être utilisés dans les LEDs et pouvant être synthétisés avec des voies de synthèse peu coûteuses afin de réduire les coûts des dispositifs. Dans ce contexte, ce travail de thèse propose d'étudier le potentiel d'une autre famille de composés azotés : les carbodiimides inorganiques comme matériaux luminophores

#### 1.4.2. Une nouvelle famille de luminophores : les carbodiimides inorganiques

#### I.4.2.1 Généralités

Les carbodiimides inorganiques sont une famille de matériaux azotés à base d'ions moléculaires (N=C=N)<sup>2-</sup> de formule générale  $M_x[NCN]_y$  (avec M= alcalins, alcalino-terreux, terre-rares, métaux de transition). Dans la littérature, ces composés sont souvent reportés à tort comme composés cyanamides qui sont isomères mais qui se distinguent par la configuration de leurs liaisons [CN] (Figure I-25). Notons toutefois que le composé  $HgCN_2$  peut cristalliser selon deux structures différentes et adopter les deux configurations [78,79].



Figure I-25 : Représentation d'unités carbodiimide et cyanamide

La chimie des carbodiimides apparaît à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. A. Frank et N. Caro sont les premiers à synthétiser le carbodiimide de calcium CaCN<sub>2</sub>, qui sera par la suite utilisé comme engrais, à partir d'une voie de synthèse adaptée à la production industrielle en 1898 [80]. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 1990 que la chimie des carbodiimides se développe avec notamment la synthèse des carbodiimides alcalino-terreux SrCN<sub>2</sub>, BaCN<sub>2</sub> et MgCN<sub>2</sub> par U. Berger et W. Schnick [81]. Puis, à partir des années 2000, les carbodiimides de terres rares Ln<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (avec Ln = Y, Pr, Nd, Gd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et de métaux de transition MCN<sub>2</sub> (avec M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) sont découverts [82,83]. D'abord étudiés à titre fondamental, certains ont dernièrement été envisagés pour diverses

applications telles que des dispositifs photovoltaïques [84,85], des électrodes négatives pour les batteries aux ions Li et Na [86–90], ou encore des luminophores pour des sources de lumière fluorescente et pour les diodes électroluminescentes [91–93].

#### *I.4.2.2* <u>Carbodiimides comme luminophores</u>

A ce jour, il existe dans la littérature très peu d'études sur les propriétés luminescentes de matériaux carbodiimides. Parmi ces luminophores, on retrouve en grande majorité des matrices dopées Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> qui présentent des spectres d'émission composés de raies fines attribuées aux transitions 4*f*-4*f* et dont la position en énergie varie très peu d'une matrice à l'autre. A titre d'exemple, les luminophores rouges de la famille des oxycyanamides Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> (Ln = La, Gd, Y) dopées Eu<sup>3+</sup> présentent des spectres d'émission similaires composés de multiples raies situées entre 575 et 640 nm sous excitation UV [94–97].

Le Tableau I-3 regroupe les principaux luminophores carbodiimides répertoriés dans la littérature.

Tableau I-3 : Principaux luminophores carbodiimides répertoriés dans la littérature

Formulation	Couleur	Ref.	
KEu[Si(CN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	Rouge	[99]	
Eu <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Rouge		
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup>	Rouge	[96]	
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup>	Rouge	[94,95,100]	
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup>	Rouge	[97]	
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> : Tb <sup>3+</sup>	Vert		
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> : Er <sup>3+</sup> - Yb <sup>3+</sup>	Vert	[101]	
KGd[Ge(CN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] : Tb <sup>3+</sup>	Vert		
CsGd[Ge(CN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] : Tb <sup>3+</sup>	Vert	[102]	
KGd[Ge(CN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] : Ce <sup>3+</sup>	Violet-Bleu	[102]	
CsGd[Ge(CN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] : Ce <sup>3+</sup>	Violet-Bleu		
Gd <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Tb <sup>3+</sup> Vert		[98]	
Gd <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Ce <sup>3+</sup>	Jaune	[30]	
SrCN <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Rouge	[91,92]	
CaCN <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>	Rouge	[93]	
BaCN <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Rouge	[103]	

Des matériaux carbodiimides dopés  $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  ont également été reportés. Contrairement aux composés dopés  $Eu^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$ , ces luminophores présentent des spectres d'émission à larges bandes, attribuées à des transitions de type  $f \rightarrow d$  ou  $d \rightarrow d$ . C'est le cas par exemple du luminophore rouge  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  qui, sous une excitation de 270 nm, présente une large bande d'émission centrée à 678 nm à température ambiante [93]. On peut également citer le luminophore jaune  $Gd_2(CN_2)_3$ :  $Ce^{3+}$  qui présente une large bande d'émission centrée à 575 nm sous une excitation de 415 nm, rendant ce luminophore compatible pour une application dans un dispositif LED bleue couplée à un luminophore jaune [98].

#### I.4.2.3 <u>Démarche envisagée</u>

Ce travail de thèse porte sur l'étude approfondie des propriétés de photoluminescence de composés carbodiimides dopés Eu²+, Ce³+ et Mn²+, et plus particulièrement des matrices SrCN₂, CaCN₂ et ZnCN₂ qui présentent une stabilité thermique compatible pour une application LED (> 400 °C sous air). Un intérêt particulier sera porté sur le rôle que jouent l'azote et la structure cristalline sur la luminescence des ions terres rares Eu²+, Ce³+ et de métaux de transition tels que Mn²+. En ce sens, le premier objectif de cette thèse sera de développer une voie de synthèse reproductible et adaptée au dopage de ces composés. Une fois les matrices dopées synthétisées, nous nous attacherons à étudier leurs propriétés de photoluminescence. En fonction des résultats, diverses stratégies pourront être envisagées (co-dopage, substitution...) afin de moduler les propriétés optiques des luminophores obtenus afin de les optimiser et les rendre compatibles pour une application LED.

#### Références

- [1] http://cie.co.at/publications/method-measuring-and-specifying-colour-rendering-properties-light-sources, consulté le 5 Mars 2020.
- [2] https://leclairage.fr/irc/, consulté le 5 Mars 2020.
- [3] L. Massol, Les LED pour l'éclairage 2e éd.: Fonctionnement et performances, Dunod, 2015.
- [4] http://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=845-03-50, consulté le 28 Juin 2020.
- [5] https://fr.wikiversity.org/wiki/Colorim%C3%A9trie/CIE\_Yxy, consulté le 21 Juin 2020
- [6] http://edisontechcenter.org/ArcLamps.html#inventors, consulté le 28 Septembre 2020
- [7] H. Woodward, Improvement in electric lights, US patent **181613A**, 1876.
- [8] J.W. Swan, Incandescent electric lamp, US patent **260335A**, 1882.
- [9] D. DiLaura, A Brief History of Lighting, Opt. Photonics News. 19 (2008) 22–28.
- [10] E.G. Zubler, F.A. Mosby, Method of manufacture of iodine cycle incandescent lamps, US patent **3160454A**, 1964.
- [11] https://www.lightzoomlumiere.fr/article/lampe-a-incandescence-gaz-filament tungstene/lampe-incandescence-et-halogene-schema-et-photomontage-c-marc-liottin-2/, consulté le 12 Mars 2020.
- [12] S. Dutta Gupta, A. Agarwal, Artificial Lighting System for Plant Growth and Development: Chronological Advancement, Working Principles, and Comparative Assessment, Springer, 2017.
- [13] P.C. Hewitt, Apparatus for transforming electrical energy, US patent **781000A**, 1905.
- [14] M. Friedrich, S. Hans-Joachim, G. Edmund, Metal vapor lamp, US patent 2182732A, 1939.
- [15] W. Elenbaas, Fluorescent Lamps, Macmillan International Higher Education, 1971.
- [16] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, Rare earth phosphors: fundamentals and applications, J. Alloys Compd. 275–277 (1998) 669–676.
- [17] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays, Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 3084–3103.
- [18] V. Buissette, Des terres rares aux LEDs via des procédés chimiques, une histoire industrielle des luminophores, *Séminaire au collège de France*, Paris, 2016.
- [19] http://www.lamptech.co.uk/Documents/People%20-%20Hammer%20EE.htm, consulté le 29 Septembre 2020.
- [20] https://www.lightzoomlumiere.fr/article/lampe-a-decharge-electrique-de-la-pression-pour-leclairage-public/schema-de-lampe-a-decharge-aux-halogenures-metalliques-photomontage-marc-liottin/, consulté le 12 Mars 2020.
- [21] Directive 245/2009 du Parlement européen. Journal officiel de l'Union européenne, 2009.
- [22] H.J. Round, A note on carborundum, Electr. World. 49 (1907) 308.

- [23] N. Zheludev, The life and times of the LED a 100-year history, Nat. Photonics. 1 (2007) 189–192.
- [24] N. Holonyak, S.F. Bevacqua, COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) JUNCTIONS, Appl. Phys. Lett. 1 (1962) 82–83.
- [25] S. Nakamura, Y. Harada, M. Seno, Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2021–2023.
- [26] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes, J. Appl. Phys. 32 (1993) L8.
- [27] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, The Blue Laser Diode: The Complete Story, Springer Science & Business Media, 2000.
- [28] G. Zissis, X.D. Logivière, Diodes électroluminescentes LED pour l'éclairage Panorama et tendances technologiques. Réf : IN18 Technique de l'ingénieur, 2011.
- [29] G. Zissis, L. Canale, Éclairage à base de LEDs Composants LED, réf : e6502 Technique de l'ingénieur, 2019.
- [30] https://www.cree.com/news-media/news/article/cree-sets-new-r-d-performance-record-with-254-lumen-per-watt-power-led, consulté le 17 Mars 2020.
- [31] https://www.cree.com/news-media/news/article/cree-first-to-break-300-lumens-per-watt-barrier, consulté le 17 Mars 2020.
- [32] Y.-L. Tsai, C.-Y. Liu, C. Krishnan, D.-W. Lin, Y.-C. Chu, T.-P. Chen, T.-L. Shen, T.-S. Kao, M.D.B. Charlton, P. Yu, C.-C. Lin, H.-C. Kuo, J.-H. He, Bridging the "green gap" of LEDs: giant light output enhancement and directional control of LEDs via embedded nano-void photonic crystals, Nanoscale. 8 (2015) 1192–1199.
- [33] J. Seaman, La Chine et les terres rares. Son rôle critique dans la nouvelle économie, Note de l'Ifri, Ifri, 2019.
- [34] https://www.anses.fr/fr/content/effets-sanitaires-des-systèmes-d'éclairage-utilisant-des-diodes-électroluminescentes-led-0, consulté le 18 Mars 2020.
- [35] https://www.anses.fr/fr/content/effets-sur-la-santé-humaine-et-sur-l'environnement-des-systèmes-utilisant-des-led-expertise, consulté le 18 Mars 2020.
- [36] A. Petryk, Building Products Insider: LED Lighting, BGL. 2016.
- [37] McKinsey&Company, Lighting the way: Perspectives on the global lighting market, 2012.
- [38] G. Zissis, P. Bertoldi, Status of LED-Lighting world market in 2017, Ispra, European Comission, 2018.
- [39] Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, T. Moriguchi, Light emitting device having a nitride compound semiconductor and a phosphor containing a garnet fluorescent material, US patent **5998925A**, 1999.
- [40] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, 1994.
- [41] M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M.G. Craford, Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting, J. Disp. Technol. 3 (2007) 160–175.

- [42] A.A. Setlur, Phosphors for LED-based Solid-State Lighting, Electrochem. Soc. Interface. (2009) 5.
- [43] C. Shen, C. Zhong, J. Ming, YAG:Ce<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> nano-phosphor for white light emitting diodes, J. Exp. Nanosci. 8 (2013) 54–60.
- [44] H. Yang, D.-K. Lee, Y.-S. Kim, Spectral variations of nano-sized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce phosphors via codoping/substitution and their white LED characteristics, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 665–669.
- [45] H.S. Jang, W.B. Im, D.C. Lee, D.Y. Jeon, S.S. Kim, Enhancement of red spectral emission intensity of  $Y_3Al_5O_{12}$ :Ce<sup>3+</sup> phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs, J. Lumin. 126 (2007) 371–377.
- [46] W. Wang, J. Tang, S.T. (Victor) Hsu, J. Wang, B.P. Sullivan, Energy transfer and enriched emission spectrum in Cr and Ce co-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> yellow phosphors, Chem. Phys. Lett. 457 (2008) 103−105.
- [47] L. Wang, X. Zhang, Z. Hao, Y. Luo, X. Wang, J. Zhang, Enriching red emission of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> by codoping Pr<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> for improving color rendering of white LEDs, Opt. Express. 18 (2010) 25177–25182.
- [48] J. Ling, Y. Zhou, W. Xu, H. Lin, S. Lu, B. Wang, K. Wang, Red-emitting YAG: Ce, Mn transparent ceramics for warm WLEDs application, J. Adv. Ceram. 9 (2020) 45–54.
- [49] R.-J. Xie, Y.Q. Li, N. Hirosaki, H. Yamamoto, Nitride Phosphors and Solid-State Lighting, CRC Press, 2016.
- [50] C.C. Lin, Y.S. Zheng, H.Y. Chen, C.H. Ruan, G.W. Xiao, R.S. Liu, Improving Optical Properties of White LED Fabricated by a Blue LED Chip with Yellow/Red Phosphors, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) H900.
- [51] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M.R. Krames, H.A. Höppe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode, Phys. Status Solidi A. 202 (2005) 1727–1732.
- [52] Y. Fukuda, K. Ishida, I. Mitsuishi, S. Nunoue, Luminescence Properties of Eu<sup>2+</sup>-Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes, Appl. Phys. Express. 2 (2008) 012401.
- [53] Y.J. Park, H. Song, K.B. Ko, B.D. Ryu, T.V. Cuong, C.-H. Hong, Nanostructural Effect of ZnO on Light Extraction Efficiency of Near-Ultraviolet Light-Emitting Diodes, J. Nanomater. 2016 (2016) e7947623.
- [54] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Phys. Rev. 127 (1962) 750–761.
- [55] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511–520.
- [56] D.R. Vij, Luminescence of Solids, Springer Science & Business Media, 2012.
- [57] B. MOINE, Matériaux luminescents pour l'éclairage et le photovoltaïque, réf : E6357 Technique de l'ingénieur. 2014.
- [58] G.A. Slack, B.M. O'Meara, Infrared Luminescence of Fe<sup>2+</sup> ZnS, Phys. Rev. 163 (1967) 335–341.
- [59] J.M. Flaherty, R.C. Powell, Concentration quenching in  $Nd_xY_{1-x}P_5O_{14}$  crystals, Phys. Rev. B. 19 (1979) 32–42.
- [60] D.L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, J. Chem. Phys. 21 (1953) 836–850.

- [61] F. Auzel, Upconversion processes in coupled ion systems, J. Lumin. 45 (1990) 341–345.
- [62] S. Galajev, Degradation processes in BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> and BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Master thesis, University of Tartu, 2008.
- [63] C.J. Duan, A.C.A. Delsing, H.T. Hintzen, Red emission from Mn<sup>2+</sup> on a tetrahedral site in MgSiN<sub>2</sub>, J. Lumin. 129 (2009) 645–649.
- [64] C.J. Duan, W.M. Otten, A.C.A. Delsing, H.T. Hintzen, Preparation and photoluminescence properties of Mn<sup>2+</sup>-activated M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M=Ca, Sr, Ba) phosphors, J. Solid State Chem. 181 (2008) 751–757.
- [65] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, Characterization and properties of green-emitting β-SiAlON:Eu<sup>2+</sup> powder phosphors for white light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 211905.
- [66] Y.H. Song, T.Y. Choi, K. Senthil, T. Masaki, D.H. Yoon, Photoluminescence properties of greenemitting Eu<sup>2+</sup>-activated Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> oxynitride phosphor for white LED applications, Mater. Lett. 65 (2011) 3399–3401.
- [67] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, Color Point Tuning for (Sr,Ca,Ba)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> for White Light LEDs, Chem. Mater. 21 (2009) 316–325.
- [68] N. Kijima, T. Seto, N. Hirosaki, A New Yellow Phosphor La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce<sup>3+</sup> for White LEDs, ECS Trans. 25 (2009) 247.
- [69] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, Optical Properties of Eu<sup>2+</sup> in α-SiAlON, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 12027–12031.
- [70] R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro, F.-F. Xu, M. Mitomo, A Simple, Efficient Synthetic Route to Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Based Red Phosphors for White Light-Emitting Diodes, Chem. Mater. 18 (2006) 5578–5583.
- [71] X. Piao, K. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, Y. Shimomura, N. Kijima, Preparation of CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties, Chem. Mater. 19 (2007) 4592–4599.
- [72] W.M. Yen, M.J. Weber, Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties, CRC Press, 2004.
- [73] W. Lehmann, F.M. Ryan, Cathodoluminescence of CaS: Ce<sup>3+</sup> and CaS: Eu<sup>2+</sup> Phosphors, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 477.
- [74] Y.Q. Li, N. Hirosaki, R.J. Xie, T. Takeda, M. Mitomo, Yellow-Orange-Emitting CaAlSiN<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> Phosphor: Structure, Photoluminescence, and Application in White LEDs, Chem. Mater. 20 (2008) 6704–6714.
- [75] J.A. Kechele, O. Oeckler, F. Stadler, W. Schnick, Structure elucidation of  $BaSi_2O_2N_2 A$  host lattice for rare-earth doped luminescent materials in phosphor-converted (pc)-LEDs, Solid State Sci. 11 (2009) 537–543.
- [76] R.-J. Xie, N. Hirosaki, H.-L. Li, Y.Q. Li, M. Mitomo, Synthesis and Photoluminescence Properties of  $\beta$ -sialon : Eu<sup>2+</sup> (Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-z</sub> : Eu<sup>2+</sup>) : A Promising Green Oxynitride Phosphor for White Light-Emitting Diodes, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) J314.
- [77] R.-J. Xie, N. Hirosaki, Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 588.

- [78] M. Becker, M. Jansen, Synthese und Charakterisierung von Quecksilbercyanamid, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 1639–1641.
- [79] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, Synthesis, Structure Determination, and Quantum-Chemical Characterization of an Alternate HgNCN Polymorph, Inorg. Chem. 41 (2002) 4259–4265.
- [80] A. Frank, N. Caro, Process of making nitrogen compounds, US patent **785161A**, 1905.
- [81] U. Berger, W. Schnick, Syntheses, crystal structures, and vibrational spectroscopic properties of MgCN<sub>2</sub>, SrCN<sub>2</sub>, and BaCN<sub>2</sub>, J. Alloys Compd. 206 (1994) 179–184.
- [82] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, Synthesis, Crystal Structure, and Properties of MnNCN, the First Carbodiimide of a Magnetic Transition Metal, Inorg. Chem. 44 (2005) 3001–3003.
- [83] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, Syntheses and Structural Properties of Rare Earth Carbodiimides, Inorg. Chem. 45 (2006) 8188–8193.
- [84] B. Polteau, Étude de semi-conducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2016.
- [85] Q. Liu, Y. Liu, G. Dai, L. Tian, J. Xu, G. Zhao, N. Zhang, Y. Fang, Size-controllable synthesis of hierarchical copper carbodiimide microcrystals and their pronounced photoelectric response under visible light, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 745–749.
- [86] M.T. Sougrati, A. Darwiche, X. Liu, A. Mahmoud, R.P. Hermann, S. Jouen, L. Monconduit, R. Dronskowski, L. Stievano, Transition-Metal Carbodiimides as Molecular Negative Electrode Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries with Excellent Cycling Properties, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 5090–5095.
- [87] A. Eguía-Barrio, E. Castillo-Martínez, X. Liu, R. Dronskowski, M. Armand, T. Rojo, Carbodiimides: new materials applied as anode electrodes for sodium and lithium ion batteries, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 1608–1611.
- [88] A. Eguia-Barrio, E. Castillo-Martínez, F. Klein, R. Pinedo, L. Lezama, J. Janek, P. Adelhelm, T. Rojo, Electrochemical performance of CuNCN for sodium ion batteries and comparison with ZnNCN and lithium ion batteries, J. Power Sources. 367 (2017) 130–137.
- [89] A. Eguia-Barrio, E. Castillo-Martinez, X. Liu, R. Dronskowski, L. Lezama, M. Armand, T. Rojo, Advanced anode materials for sodium ion batteries: carbodiimides, MRS Adv. 2 (2017) 1165–1176.
- [90] C. Liu, C. Zhang, H. Fu, X. Nan, G. Cao, Exploiting High-Performance Anode through Tuning the Character of Chemical Bonds for Li-Ion Batteries and Capacitors, Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1601127.
- [91] S. Yuan, Y. Yang, F. Chevire, F. Tessier, X. Zhang, G. Chen, Photoluminescence of Eu<sup>2+</sup>-Doped Strontium Cyanamide: A Novel Host Lattice for Eu<sup>2+</sup>, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3052–3055.
- [92] M. Krings, G. Montana, R. Dronskowski, C. Wickleder, α-SrNCN:Eu<sup>2+</sup> A Novel Efficient Orange-Emitting Phosphor, Chem. Mater. 23 (2011) 1694–1699.
- [93] M. Kubus, C. Castro, D. Enseling, T. Jüstel, Room temperature red emitting carbodiimide compound Ca(CN<sub>2</sub>):Mn<sup>2+</sup>, Opt. Mater. 59 (2016) 126–129.
- [94] E. Säilynoja, M. Lastusaari, J. Hölsä, P. Porcher, Luminescence of a novel rare earth oxycompound, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, J. Lumin. 72–74 (1997) 201–203.

- [95] X. Guo, J. Wang, X. Dong, W. Yu, G. Liu, New strategy to achieve La <sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> novel luminescent one-dimensional nanostructures, CrystEngComm. 16 (2014) 5409–5417.
- [96] J. Sindlinger, J. Glaser, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Synthese von Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>) und Leuchtstoffeigenschaften von Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>):Eu, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 633 (2007) 1686–1690.
- [97] S. Yuan, L. Wang, Y. Yang, F. Cheviré, F. Tessier, G. Chen, Novel color-tunable Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphors: Characterization and photoluminescence properties, Ceram. Int. 42 (2016) 12508–12511.
- [98] J. Glaser, L. Unverfehrt, H. Bettentrup, G. Heymann, H. Huppertz, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Crystal Structures, Phase-Transition, and Photoluminescence of Rare Earth Carbodiimides, Inorg. Chem. 47 (2008) 10455–10460.
- [99] D. Dutczak, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Eu<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and KEu[Si(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]: Missing Members of the Rare Earth Metal Carbodiimide and Tetracyanamidosilicate Series, Eur. J. Inorg. Chem. 2016 (2016) 4011–4016.
- [100] R. Okada, K. Kawanishi, K. Katagiri, K. Inumaru, Ammonolysis-free synthesis of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> by cyanamidation of La(OH)<sub>3</sub> using urea, and its photoluminescence properties, Ceram. Int. (2019).
- [101] S. Yuan, L. Wang, B. Xia, H. Zhang, Y. Yang, G. Chen, Upconversion luminescent properties and mechanisms of bulk La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphors, Ceram. Int. 43 (2017) 16018–16022.
- [102] K. Dolabdjian, C. Schedel, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Synthesis, Luminescence and Nonlinear Optical Properties of Homoleptic Tetracyanamidogermanates ARE[Ge(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (A = K, Cs, and RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), Z. Für Anorg. Allg. Chem. 643 (2017) 488–494.
- [103] Y. Masubuchi, S. Nishitani, A. Hosono, Y. Kitagawa, J. Ueda, S. Tanabe, H. Yamane, M. Higuchi, S. Kikkawa, Red-emission over a wide range of wavelengths at various temperatures from tetragonal BaCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, J. Mater. Chem. C. 6 (2018) 6370–6377.

II.1. Les différentes voies de synthèse répertoriées dans la littérature	69
II.1.1. Synthèse par voie en solution	70
II.1.2. Synthèse par voie solide	71
II.1.2.1 La voie solide-gaz	71
II.1.2.2 La voie solide-solide	72
II.2. Elaboration d'une nouvelle voie de synthèse solide-gaz à partir de nitrure de carbone : étud	le du
cas SrCN <sub>2</sub>	73
II.2.1. Description structurale de SrCN <sub>2</sub>	74
II.2.1.1 Structure de α-SrCN <sub>2</sub>	74
II.2.1.2 Structure de β-SrCN <sub>2</sub>	74
II.2.2. Synthèse de SrCN₂ par voie solide-gaz à partir de cyanamide	75
II.2.2.1 Mode opératoire	75
II.2.2.2 Etude par diffraction des rayons X	76
II.2.2.3 Discussion	77
II.2.3. Synthèse de SrCN₂ par voie solide-gaz à partir de nitrure de carbone	79
II.2.3.1 Synthèse des précurseurs	79
II.2.3.2 Synthèse de SrCN₂ à partir de nitrure de carbone	81
II.2.3.3 Etude par diffraction des rayons X	81
II.2.3.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques	83
II.3. Impact de la substitution cationique sur la stabilité des deux structures α-SrCN2 et β-SrCN2	84
II.3.1. Synthèse des composés Sr <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub> et Sr <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub>	84
II.3.2. Caractérisations physico-chimiques	85
II.3.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	85
II.3.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	86

II.4. Conclusion	87
Références	88

L'objectif de cette thèse est d'élaborer de nouveaux luminophores à partir de matériaux carbodiimides inorganiques. Le choix des méthodes de synthèse utilisées a été primordial. Celles-ci peuvent directement influencer différentes caractéristiques des poudres préparées comme la pureté, l'état de cristallisation, la taille et la forme des particules ou encore la répartition d'un ion dopant au sein de la matrice hôte. Ces caractéristiques conditionnent les propriétés physico-chimiques et optiques des matériaux. Il est donc important d'utiliser des méthodes de synthèse adaptées afin d'atteindre les propriétés visées.

Dans un premier temps, ce chapitre rappelle les principales voies de synthèse répertoriées dans la littérature de matériaux carbodiimides inorganiques ainsi que leurs limitations au vu de la problématique du dopage par les centres luminescents envisagés dans cette étude (Eu²+, Mn²+, Ce³+). Le chapitre aborde ensuite la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse polyvalente de matériaux carbodiimides inorganiques permettant l'obtention de différentes compositions et qui sera illustrée par l'étude du composé SrCN₂. Enfin, dans la dernière partie, nous nous intéresserons à l'impact de la taille moyenne du cation sur la stabilité des deux polymorphes α-SrCN₂ et β-SrCN₂.

#### II.1. Les différentes voies de synthèse répertoriées dans la littérature

D'après la littérature, les matériaux carbodiimides sont synthétisés par différentes voies de synthèse en fonction des éléments considérés et de la stabilité des compositions correspondantes. Ainsi dans le cas de certains métaux de transition 3d [1–3], des méthodes de précipitation en solution aqueuse seront privilégiées du fait de la faible stabilité thermique de leurs carbodiimides. Cependant, cette approche se révèle généralement incompatible avec les éléments plus électropositifs ( $\chi$  < 1.6) qui précipiteront préférentiellement sous formes d'oxydes ou hydroxydes. Des méthodes par voie solide seront alors utilisées impliquant des gammes de température très étendues, de 350 °C à 950 °C [4–6]. Ces voies de synthèse seront décrites et discutées afin de mettre en évidence leurs principaux avantages mais aussi leurs faiblesses éventuelles en vue d'un dopage par des ions luminescents.

#### II.1.1. Synthèse par voie en solution

Cette approche concerne essentiellement les carbodiimides de métaux de transition 3*d* (Fe, Co, Ni, Cu et Zn [1–3,7]) qui peuvent être obtenus directement ou indirectement par précipitation en milieu ammoniacal de sels métalliques (chlorures ou nitrates) et de cyanamide (H₂CN₂ ou Na₂CN₂). Dans certains cas (Fe, Ni et Co), le précipité obtenu n'est pas un carbodiimide ([N=C=N]²-) mais une cyanamide hydrogénée ([H-N-C≡N]⁻-) qui nécessite un recuit sous atmosphère inerte à température modérée pour être convertie en carbodiimide par déshydrogénation. Notons que la technique de précipitation permet également d'obtenir en solution des composés cyanamides ([N-C≡N]²-) d'autres métaux de transition tels que Ag, Cd ou Hg [8−10].

Parmi les systèmes ci-dessus, seul le carbodiimide de zinc ZnCN<sub>2</sub> présente un intérêt en tant que matrice hôte pour des centres luminescents. Deux protocoles de synthèse ont été répertoriés dans la littérature [7,11]. Nous reportons ici un protocole de synthèse inspiré des travaux de Krott *et al.* qui sera utilisé pour la préparation de ZnCN<sub>2</sub> non dopé dans le chapitre IV [12] :

Une solution aqueuse de zinc est préparée en diluant 4,01 g (29 mmol) de chlorure de zinc  $ZnCl_2$  dans 30 ml d'eau distillée. Puis, une solution d'ammoniaque  $NH_4OH$  (32 %M) est ajoutée goutte à goutte jusqu'à formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc  $(Zn(OH)_2)$ . Un excès d'ammoniaque est ensuite ajouté jusqu'à dissolution du précipité au profit du complexe ammoniacal de zinc incolore  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  selon les réactions chimiques suivantes :

$$Zn^{2+} + 2Cl^{-} + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4 + 2Cl^{-}$$
 Eq. II.1

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \leftrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$
 Eq. II.2

Enfin une solution aqueuse de cyanamide, obtenue par dissolution de 2,07 g (49 mmol) de cyanamide (H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>) dans 20 ml d'eau distillée, est ajoutée, sous vive agitation à la solution contenant le complexe ammoniacal de zinc. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant 3 h sans couvrir le bécher. L'évaporation de l'ammoniac de la solution conduit à la dissociation progressive du complexe de zinc, provoquant ainsi la précipitation lente du carbodiimide de zinc. Le produit est ensuite filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché sous vide.

Cependant, cette méthode de synthèse de  $ZnCN_2$  ne permet pas le dopage par des éléments plus électropositifs tels que l'europium ou le manganèse. Ainsi des tests préliminaires réalisés au sein du laboratoire, visant à obtenir  $ZnCN_2$ :  $Mn^{2+}$ , ont montré que l'ion dopant précipite préférentiellement sous forme d'hydroxyde stable dans les conditions de pH nécessaires à l'obtention de  $ZnCN_2$ . Pour ces raisons, la synthèse directe de matériaux carbodiimides dopés par voie en solution n'a pas été retenue dans le cadre de ces travaux de thèse.

#### II.1.2. Synthèse par voie solide

La grande majorité des matériaux carbodiimides sont synthétisés par voie solide-gaz ou solidesolide. En fonction de la technique choisie, des précurseurs utilisés et des conditions de synthèse, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées ces dernières années.

#### II.1.2.1 <u>La voie solide-gaz</u>

Les références de la littérature sur la synthèse de composés carbodiimides par voie solide-gaz reportent le plus souvent une synthèse par traitement thermique d'un précurseur ou d'un mélange de précurseurs pendant plusieurs heures à des températures élevées sous atmosphère d'ammoniac ou d'azote.

Parmi celles-ci, l'une des plus ancienne, est celle développée par A. Frank et N. Caro en 1898, permettant l'obtention de  $CaCN_2$  par simple nitruration sous azote ( $N_2$ ) d'un carbure de calcium à 1100 °C [13].

En 1994, Hashimoto *et al.* publient une nouvelle méthode de synthèse permettant d'obtenir la série de composés  $Ln_2O_2CN_2$  (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) en chauffant le précurseur oxyde (ou carbonate pour  $Ce_2O_2CN_2$ ) correspondant entre 750 et 950 °C pendant 12 h dans une nacelle en carbone vitreux sous flux d'ammoniac [14]. Peu de temps après, les synthèses des luminophores  $La_2O_2CN_2: TR^{3+}$  ( $TR^{3+} = Pr^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ ) et  $Gd_2O_2CN_2: Eu^{3+}$  selon cette même approche sont publiées dans la littérature [15–18].

De la même manière, Takeda *et al.* ont reporté une méthode de synthèse permettant d'obtenir les deux variétés allotropiques du composé  $SrCN_2$  en fonction de la température de synthèse. Les phases  $\beta$ - $SrCN_2$  et  $\alpha$ - $SrCN_2$  sont préparées en chauffant entre 700 °C et 850 °C, pendant 10 h, sous flux d'ammoniac, un précurseur d'acétate de strontium ( $C_4H_6O_4Sr$ ) [19].

En 2010, Shuanglong Yuan, alors doctorant au sein du laboratoire, développe une procédure de synthèse, inspirée des travaux ci-dessus de Hashimoto *et al.*, permettant d'obtenir directement le carbodiimide dopé  $\alpha$ -SrCN $_2$ : Eu $^{2+}$  en faisant réagir un mélange intimement broyé de carbonate de strontium (SrCO $_3$ ) et d'oxyde d'europium (Eu $_2$ O $_3$ ) avec du charbon actif à 950 °C pendant 10 h sous flux d'ammoniac [6].

Plus récemment, Masubuchi et al. reportent une méthode de synthèse directe du luminophore  $BaCN_2$ :  $Eu^{2+}$  par réaction entre un carbonate de baryum ( $BaCO_3$ ) et une acétylacétone d'europium hydratée ( $Eu(C_5H_7O_2)_3\cdot 1,8H_2O$ ) intimement mélangés à 900 °C pendant 15 h sous flux d'ammoniac [20].

Ces méthodes de synthèse solide-gaz sont généralement simples à mettre en œuvre et permettent d'obtenir des composés carbodiimides en une seule étape à faible coût. Cependant, elles nécessitent des durées de réaction qui sont généralement longues et des températures élevées.

#### II.1.2.2 <u>La voie solide-solide</u>

Les matériaux carbodiimides peuvent également être synthétisés par voie solide en atmosphère contrôlée. Deux approches sont généralement reportées dans la littérature. La première consiste à former les ions moléculaires [N=C=N]<sup>2-</sup> in situ à partir de différents précurseurs, carbonés (graphite) et azotés (cyanures, azotures, ...), tels que présentés dans les exemples ci-dessous :

Min Li *et al.* ont décrit une méthode de synthèse permettant d'obtenir la série de composés  $Ln_2O_2CN_2$  (Ln= Dy, Ho, Er, Tm, Yb) par réaction entre un mélange de l'oxyde  $Ln_2O_3$  correspondant et la mélamine ( $C_3N_6H_6$ ) à 850 °C pendant 2 jours en tube de silice scellé sous vide [21].

En 2003, O. Reckeweg *et al.* publient une procédure de synthèse permettant d'obtenir le composé EuCN<sub>2</sub> sous forme de monocristaux et de poudre en faisant réagir un mélange de nitrure d'europium, de carbone et d'azoture de sodium (NaN<sub>3</sub>) à 1027 °C pendant 3 jours dans un creuset en tantale scellé sous argon, lui-même placé dans un tube de silice scellé sous vide [22].

De la même manière, Krings *et al.* ont reporté une nouvelle méthode de synthèse du carbodiimide dopé  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup> par réaction entre un mélange intime d'iodure de strontium (Srl<sub>2</sub>), d'iodure d'europium (Eul<sub>2</sub>), de cyanure de césium (CsCN) et d'azoture de césium (CsN<sub>3</sub>) à 800 °C pendant 24 h dans un creuset en tantale scellé sous argon [23].

La seconde approche consiste à utiliser la technique de métathèse, basée sur l'échange ionique entre un carbodiimide (source d'ions moléculaires [N=C=N]<sup>2-</sup>) et un halogénure métallique. Plusieurs exemples de synthèse de matériaux carbodiimides par technique de métathèse sont présentés cidessous :

En 2005, X. Liu et al. publient la synthèse du premier carbodiimide de métal de transition à base de manganèse (MnCN<sub>2</sub>) par réaction de métathèse. Cette réaction est réalisée à partir d'un chlorure de manganèse (MnCl<sub>2</sub>) et du carbodiimide de zinc (ZnCN<sub>2</sub>). Les deux réactifs sont mélangés sous atmosphère d'argon puis chauffés à 600 °C pendant trois jours en tube scellé. L'intérêt est ici de pouvoir former le carbodiimide de manganèse tout en éliminant le zinc sous forme de chlorure (ZnCl<sub>2</sub>) dont le point de sublimation (500 °C) est inférieur à la température de synthèse [24].

Plus récemment, les premiers systèmes carbodiimides ternaires, SrZn(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et BaZn(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ont été synthétisés par l'équipe de R. Dronskowski par technique de métathèse. Ces deux composés ont

été obtenus, respectivement à 500 °C et 550 °C, pendant 24 h sous atmosphère d'argon à partir d'un mélange des précurseurs fluorures correspondants (SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> et ZnF<sub>2</sub>) et de carbodiimide de lithium (Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>) selon les réactions chimiques suivantes [25,26]:

$$SrF_2 + ZnF_2 + 2Li_2CN_2 \rightarrow SrZn(CN_2)_2 + 4LiF$$
 Eq. II.3

$$BaF_2 + ZnF_2 + 2Li_2CN_2 \rightarrow BaZn(CN_2)_2 + 4LiF$$
 Eq. II.4

La réaction de métathèse permet également d'obtenir des composés carbodiimides à relativement basses températures. On peut citer par exemple  $Bi_2O_2CN_2$  et  $Sn_2OCN_2$  synthétisés à respectivement 350 et 450 °C [4,27].

Enfin, Kubus *et al.* ont reporté la synthèse du carbodiimide dopé CaCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> par réaction entre du chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>), du chlorure de manganèse (MnCl<sub>2</sub>) et un carbodiimide de lithium (Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>) à 500 °C pendant 2 jours en tube scellé de silice [28].

Bien qu'ayant permis d'obtenir une multitude de nouveaux composés carbodiimides, les méthodes solide-solide nécessitent des conditions de synthèse contraignantes, comme de travailler sous atmosphère contrôlée, et donc de réaliser dans la plupart des cas les synthèses en tubes scellés avec des quantités limitées. De plus, les méthodes présentées ci-dessus requièrent bien souvent des étapes supplémentaires de purification. Même si la plupart des produits sont souvent lavables à l'eau, ce dernier point pose la question quant à la pureté chimique des composés obtenus, et donc de la présence résiduelle d'impuretés pouvant possiblement affecter les propriétés visées.

# II.2. Elaboration d'une nouvelle voie de synthèse solide-gaz à partir de nitrure de carbone : étude du cas SrCN<sub>2</sub>

Le premier objectif de ces travaux de thèse a été d'élaborer une voie de synthèse simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et adaptée au dopage de matériaux carbodiimides. Des méthodes de la littérature, nous avons sélectionné une méthode de synthèse par voie solide-gaz développée au laboratoire lors des travaux de thèse de B. Polteau, qui consiste à faire réagir un carbonate avec de la cyanamide pulvérulente sous atmosphère d'ammoniac [29]. Initialement développée pour synthétiser le composé MnCN<sub>2</sub> jusqu'alors synthétisé uniquement par métathèse, nous avons réalisé une étude exploratoire sur la synthèse du composé SrCN<sub>2</sub> à partir de cette méthode afin d'évaluer son adaptabilité à d'autres systèmes. Le choix de réaliser notre étude sur le composé SrCN<sub>2</sub> a été motivé par le fait qu'il a déjà été obtenu par différentes voies de synthèse, ce qui nous permettra de pouvoir juger de l'efficacité de la méthode développée vis-à-vis de celles déjà reportées dans la littérature.

Dans cette partie, nous décrirons dans un premier temps les structures des deux variétés allotropiques du carbodiimide de strontium qui seront discutées dans cette étude. Puis nous présenterons les résultats obtenus lors de nos essais de synthèse et décrirons les optimisations réalisées sur cette voie de préparation afin d'améliorer son efficacité.

#### II.2.1. Description structurale de SrCN<sub>2</sub>

Le carbodiimide de strontium possède deux types structuraux : la phase  $\alpha$ -SrCN $_2$  découverte en 1994 par U. Berger et W. Schnick et la phase  $\beta$ -SrCN $_2$  décrite pour la première fois par W. Liao et R. Dronskowski en 2004 [30,31]. Peu de temps après, les travaux de Takeda *et al* et Krings *et al*. ont mis en évidence l'existence d'une transition de phase irréversible  $\beta \to \alpha$  entre 625 °C et 750 °C [19,32].

#### II.2.1.1 Structure de α-SrCN<sub>2</sub>

La phase  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> représentée sur la Figure II-1 cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace *Pnma*, a=12,410(2) Å, b=3,963(2) Å, c=5,389(2) Å et V=265,0(2) Å<sup>3</sup>) [30]. La structure est constituée d'octaèdres [SrN<sub>6</sub>] irréguliers formant des doubles chaînes perpendiculaires au plan (010). Les octaèdres sont reliés entre eux par mise en commun d'arêtes ou de sommets et par des ions moléculaires linéaires [N=C=N]<sup>2-</sup> qui sont orientés de deux façons différentes.

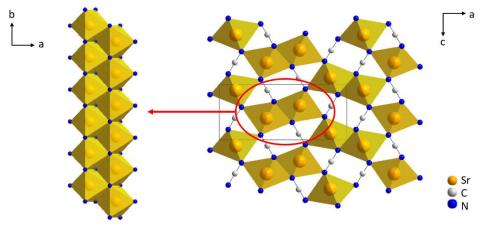


Figure II-1 : Structure cristallographique de  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub>

#### II.2.1.2 Structure de β-SrCN<sub>2</sub>

La phase  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> présentée sur la Figure II-2 cristallise quant à elle dans le système rhomboédrique (groupe d'espace  $R\overline{3}m$ , a=b=3.9732(5) Å, c=15.028(3) Å et V=205.45(5) Å<sup>3</sup> [31]). Il s'agit d'une structure apparentée au type delafossite, constituée d'un empilement d'octaèdres [SrN<sub>6</sub>] réguliers, empilés dans une séquence de plans d'atomes d'azote AA-BB-CC formant des couches parallèles au plan (001). Six des arêtes de chaque octaèdre sont partagées entre chaque octaèdre, et

chaque atome d'azote est commun à trois octaèdres. L'ion moléculaire carbodiimide  $[N=C=N]^{2-}$  est en configuration linéaire et vient connecter les octaèdres selon l'axe c.

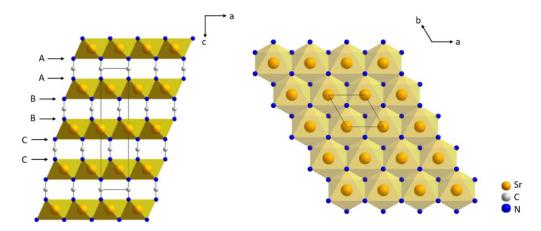


Figure II-2 : Structure cristallographique de β-SrCN<sub>2</sub>

#### II.2.2. Synthèse de SrCN<sub>2</sub> par voie solide-gaz à partir de cyanamide

#### II.2.2.1 Mode opératoire

Le protocole de synthèse est adapté de celui développé au laboratoire. Afin de mieux comprendre les différentes étapes mises en jeu durant la réaction et déterminer les conditions de traitement thermique conduisant à une phase SrCN<sub>2</sub> pure, plusieurs échantillons ont été préparés en faisant uniquement varier la température de synthèse.

Pour ce faire, 500 mg de carbonate de strontium commercial (SrCO<sub>3</sub>, Aldrich, 99,9 %) et de la cyanamide pulvérulente stockée en boîte à gants ( $H_2CN_2$ , Aldrich, 99 %) sont intimement mélangés (ratio massique  $SrCO_3$ :  $H_2CN_2$  = 1 : 2 – ratio molaire  $\approx$  1 : 7,02). Le mélange est ensuite placé dans une nacelle ouverte en alumine puis introduit dans un four tubulaire sous flux de  $N_2$ . L'enceinte du four est purgée 15 min sous  $N_2$  avant de passer sous flux d'ammoniac avec un débit de 12 L.h<sup>-1</sup>. Le four est ensuite programmé pour une gamme de températures finales allant de 200 à 700 °C avec une montée en température fixée à 5 °C.min<sup>-1</sup>. Le retour à température ambiante se fait en suivant l'inertie thermique du four.

Dans le cadre de notre étude exploratoire, quatre échantillons ont été synthétisés ; les conditions de synthèse retenues sont les suivantes :

- Mélange SrCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> chauffé à 200 °C pendant 2 heures (SCN-200)
- Mélange SrCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> chauffé à 400 °C pendant 2 heures (SCN-400)
- Mélange SrCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> chauffé à 600 °C pendant 2 heures (SCN-600)
- Mélange SrCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> chauffé à 700 °C pendant 2 heures (SCN-700)

La cyanamide étant en large excès dans le mélange, une quantité importante de sous-produits sont éliminés pendant la réaction. Ainsi, pour éviter une obstruction des canalisations de gaz en sortie du four, de la laine de roche est placée dans la zone froide du tube réactionnel en aval de l'échantillon afin de piéger les sous-produits volatiles par condensation.

#### II.2.2.2 Etude par diffraction des rayons X

Suite à la synthèse, les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X dans le but de déterminer les différentes phases en présence. Les diagrammes de diffraction X obtenus, présentés sur la Figure II-3, mettent en évidence les différentes étapes mises en jeu lors de la synthèse. Les diagrammes de diffraction X des échantillons traités à 200 °C et 400 °C indiquent que la cyanamide se condense en différents intermédiaires réactionnels, d'abord en mélamine puis en melem, avant de commencer à réagir avec le carbonate de strontium et former la phase SrCN<sub>2</sub> à partir de 600 °C. A 700 °C, l'échantillon SCN-700 est uniquement constitué d'un mélange des deux variétés allotropiques de SrCN<sub>2</sub>, la phase β-SrCN<sub>2</sub> étant majoritaire.

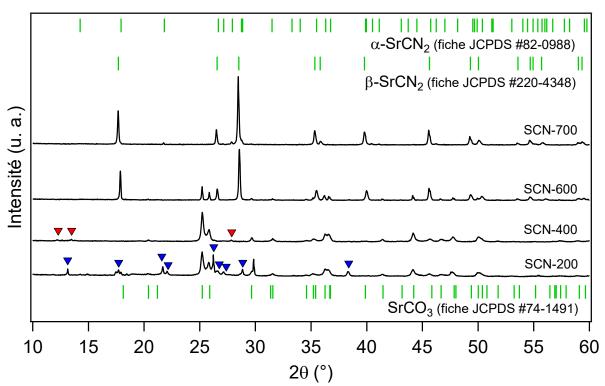


Figure II-3 : Diagrammes de diffraction X des échantillons SCN-200, SCN-400, SCN-600 et SCN-700. Les principaux pics de la phase mélamine sont indiqués par un triangle bleu alors qu'un triangle rouge indique les principaux pics de la phase melem

Toutefois, les diagrammes de diffraction X des échantillons à 400 °C et 600 °C ainsi que l'analyse des résidus de condensation en zone froide du tube réactionnel nous indiquent que la mélamine  $C_3H_6N_6$  formée in-situ par condensation des molécules de cyanamide  $H_2CN_2$  est rapidement

éliminée du mélange réactionnel lors des traitements thermiques prolongés au-delà de 200 °C. Ainsi, après un chauffage de 2 h à 400 °C, le melem, issu de la condensation de molécules de mélamine, n'est visible qu'en très faible quantité au côté du carbonate de strontium. De même, la présence de SrCO<sub>3</sub> résiduel à 600 °C, au côté du composé carbodiimide SrCN<sub>2</sub> formé, indique un appauvrissement rapide de la source en C et N lors du traitement thermique (montée en température jusqu'à 600 °C en 2 h (5 °C.min<sup>-1</sup>) puis palier isotherme de 2 h, limitant ainsi la formation de SrCN<sub>2</sub> malgré le large excès de cyanamide utilisée initialement. Cependant, l'obtention de SrCN<sub>2</sub> sans présence de carbonate à 700 °C laisse supposer que la cinétique de réaction est fortement améliorée avec la température conduisant à la complétion de la conversion de SrCO<sub>3</sub> en SrCN<sub>2</sub> avant l'élimination des dérivés de la cyanamide du mélange réactionnel.

#### II.2.2.3 Discussion

Ces quelques essais préliminaires se révèlent donc riches en information sur le schéma réactionnel et la pertinence de la cyanamide comme source de C et N dans ces conditions expérimentales. Ainsi la formation de SrCN<sub>2</sub> n'ayant lieu qu'au-delà de 400 °C, le carbonate ne réagit pas directement avec la cyanamide H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> mais avec un de ses dérivés issus de sa condensation/polymérisation, tels que le melem par exemple. De plus, la mélamine formée in-situ lors du traitement thermique est rapidement éliminée du mélange réactionnel par sublimation au-delà de 200 °C, affectant ainsi fortement les proportions des réactifs en présence.

Afin de déterminer quel dérivé de la cyanamide est le plus pertinent pour la préparation de carbodiimides dans ces conditions expérimentales, une étude bibliographique s'est avérée nécessaire pour mieux cerner le comportement de la cyanamide en température et les domaines d'existence des différents dérivés observés par diffraction des rayons X. Ainsi plusieurs études répertoriées dans la littérature ont mis en évidence les différents mécanismes de dégradation thermique de la cyanamide [33,34]. Ces différentes étapes de condensation sont présentées sur le schéma réactionnel de la Figure II-4. Dans un premier temps, sous l'effet de l'augmentation de la température, la cyanamide dimérise en dicyandiamide à environ 150 °C. Puis, celle-ci polymérise à son tour pour former de la mélamine à partir de 240 °C. Puis, vers 350 °C, la mélamine se condense par désamination pour conduire à la formation de melem. Enfin, à partir de 520 °C, du nitrure de carbone se forme [33].

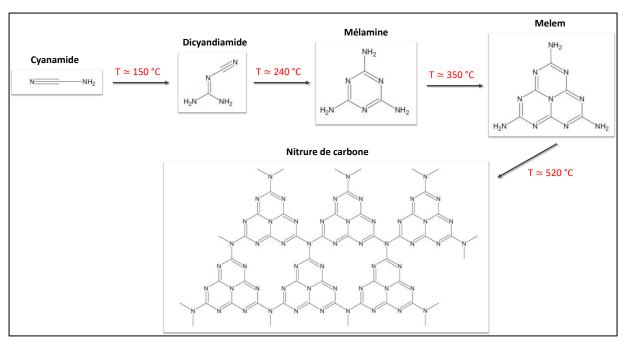


Figure II-4 : Schéma réactionnel de la formation de nitrure de carbone à partir de cyanamide [34]

Sur la base des résultats préliminaires obtenus montrant que la phase SrCN₂ se forme à partir de 600 °C et compte tenu du domaine de stabilité thermique du nitrure de carbone reporté dans la littérature qui s'étend jusqu'à 630 °C sous air [35], il s'avère que ce dernier est un bon candidat pour remplacer la cyanamide et ainsi améliorer l'efficacité de la méthode de synthèse.

Le nitrure de carbone de formule chimique  $C_3N_4$  est un semi-conducteur organique. Bien que la structure exacte du nitrure de carbone ne soit pas encore résolue, elle peut se décrire comme un empilement de feuillets bidimensionnels constitués d'une répétition de cycles mélamines ou melems (Figure II-5). Ce matériau fait l'objet d'un intérêt croissant depuis 2009, notamment pour ses propriétés photocatalytiques [34,36].

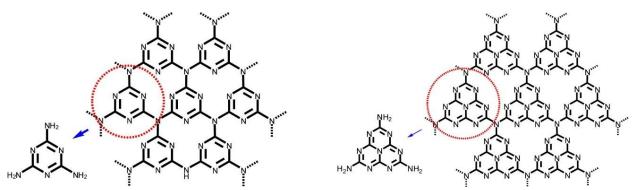


Figure II-5 : Représentation du nitrure de carbone, sous la forme a) mélamine et b) melem [37]

#### II.2.3. Synthèse de SrCN<sub>2</sub> par voie solide-gaz à partir de nitrure de carbone

#### II.2.3.1 Synthèse des précurseurs

Le carbonate de strontium a été synthétisé par précipitation, méthode qui permettra, ultérieurement, de réaliser un dopage in situ homogène lors de la préparation des luminophores carbodiimides. Pour ce faire, on prépare, d'une part, 100 ml d'une solution de chlorure de strontium  $(SrCl_2 \cdot 6H_2O, Acros Organics, \ge 99\%, 5,41 g)$  et, d'autre part, 100 ml de solution de carbonate de sodium  $(Na_2CO_3, Acros Organics, 99,95\%, 3,22 g)$  avec un ratio molaire  $CO_3^{2-}/Sr^{2+} = 1,5$ . La solution de chlorure est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de  $Na_2CO_3$ , conduisant à la précipitation instantanée d'un solide blanc. Le précipité est récupéré par centrifugation, puis lavé à l'eau et à l'éthanol, avant d'être séché à l'étuve à 80 °C. Il sera nommé  $SrCO_3$ -Syn dans la suite de cette étude (Figure II-6).

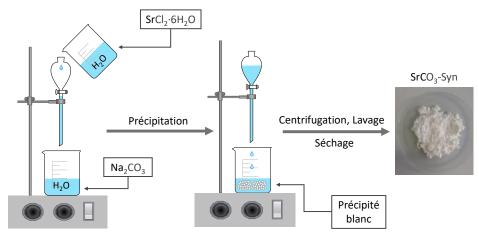


Figure II-6 : Protocole expérimental de la synthèse de SrCO₃ par précipitation

La poudre a été analysée par diffraction des rayons X dans le but d'en contrôler sa pureté. Le diagramme de diffraction X enregistré est présenté sur la Figure II-7. Toutes les raies observées peuvent être attribuées aux pics de diffraction du carbonate de strontium SrCO<sub>3</sub> de structure orthorhombique (groupe d'espace *Pnma*, fiche JCPDS #74-191) et aucune impureté n'est détectée.

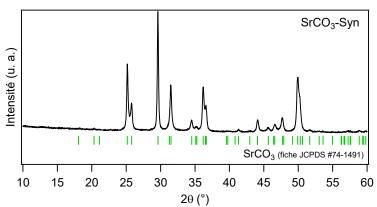


Figure II-7 : Diagramme de diffraction X du précurseur SrCO₃-Syn

Le nitrure de carbone a été synthétisé par simple traitement thermique de la mélamine  $(C_3H_6N_6, Aldrich, 99\%)$  à 550 °C pendant 5 h sous air avec une montée en température fixée à 3 °C.min<sup>-1</sup> (Figure II-8). Ce protocole de synthèse est inspiré de la littérature [35].

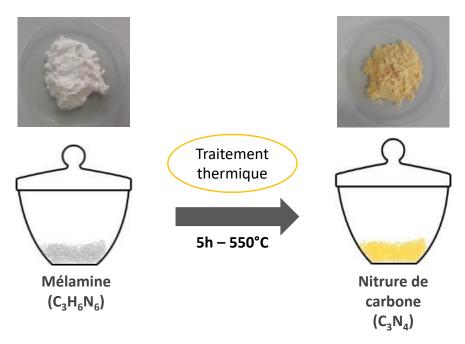


Figure II-8 : Protocole expérimental de la synthèse du nitrure de carbone

Après traitement thermique, une poudre de coloration jaune est obtenue. Une fois broyée, celle-ci est analysée par diffraction des rayons X (Figure II-9). Les larges pics de diffraction observés sont en bon accord avec ceux référencés dans la littérature concernant la phase C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [33,38].

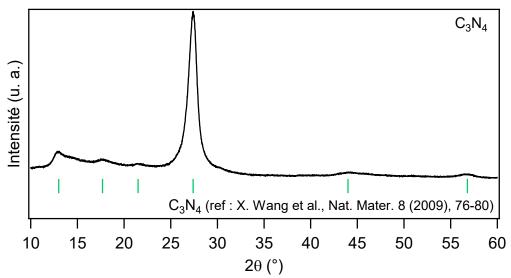


Figure II-9 : Diagramme de diffraction X du précurseur C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### II.2.3.2 <u>Synthèse de SrCN<sub>2</sub> à partir de nitrure de carbone</u>

Le protocole de synthèse est inspiré de celui décrit dans la partie II.2.2.1. Il consiste à mélanger intimement 500 mg de carbonate de strontium obtenu par précipitation avec le nitrure de carbone (ratio massique  $SrCO_3: C_3N_4=1:2$  – ratio molaire  $\approx 1:3,2$ ). Le mélange est ensuite placé dans une nacelle ouverte en alumine puis introduit dans un four tubulaire sous flux de  $N_2$ . L'enceinte du four est purgée 15 min sous  $N_2$  avant introduction d'ammoniac avec un débit de 12 L.h<sup>-1</sup>. Le four est ensuite programmé pour une gamme de températures finales allant de 600 à 800 °C avec une montée en température toujours fixée à 10 °C.min<sup>-1</sup>. Le retour à température ambiante se fait en suivant l'inertie thermique du four.

Trois échantillons ont été synthétisés ; les conditions de synthèse sont décrites ci-dessous :

- Mélange SrCO₃-Syn + C₃N₄ chauffé à 600 °C pendant 1 heure (SrCN₂-600)
- Mélange SrCO₃-Syn + C₃N₄ chauffé à 700 °C pendant 1 heure (SrCN₂-700)
- Mélange SrCO<sub>3</sub>-Syn + C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> chauffé à 800 °C pendant 1 heure (SrCN<sub>2</sub>-800)

#### II.2.3.3 Etude par diffraction des rayons X

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction X montrent, pour les trois températures de synthèse, l'obtention de produits cristallisés (Figure II-10). L'échantillon synthétisé à 600 °C présente majoritairement les pics de diffraction caractéristiques de la phase β-SrCN<sub>2</sub> (fiche JCPDS #220-4348). Cependant, trois pics supplémentaires de plus faible intensité sont visibles à  $2\theta = 17.9^{\circ}$ ,  $21.7^{\circ}$  et à 27, 9°, révélant la présence d'une petite quantité de la phase α-SrCN<sub>2</sub> (fiche JCPDS #82-0988). Contrairement à l'échantillon SCN-600 synthétisé à 600 °C à partir de cyanamide, aucune trace de précurseur résiduel SrCO₃ n'a été détectée. Cela peut s'expliquer par une meilleure stabilité du nitrure de carbone (source de C et N) dans ces conditions de synthèse, permettant une conversion complète du précurseur carbonate en composé carbodiimide SrCN₂. Concernant l'échantillon synthétisé à 700 °C, tous les pics de diffraction sont attribués à la phase α-SrCN<sub>2</sub>. Ce résultat diffère de celui obtenu pour l'échantillon SCN-700, également synthétisé à 700 °C, qui présentait majoritairement la phase  $\beta$ -SrCN $_2$  avec des traces de la phase  $\alpha$ -SrCN $_2$ . La température de 700 °C, correspondant à la gamme de température de transition de phase  $\beta \to \alpha$  habituellement reportée dans la littérature [19,32], la nature (H₂CN₂ ou C₃N₄) et la morphologie (SrCO₃ commercial ou fraîchement précipité) différentes des précurseurs utilisés affectent donc a priori fortement les proportions des deux polymorphes dans l'échantillon à cette température. Enfin, l'échantillon synthétisé à 800 °C présente, à première vue, uniquement la phase α-SrCN<sub>2</sub>. Néanmoins, deux

épaulements à la base des pics, situés à  $2\theta$  = 17,7° et 28,5°, mettent en évidence la présence de la phase β-SrCN<sub>2</sub> dans l'échantillon.

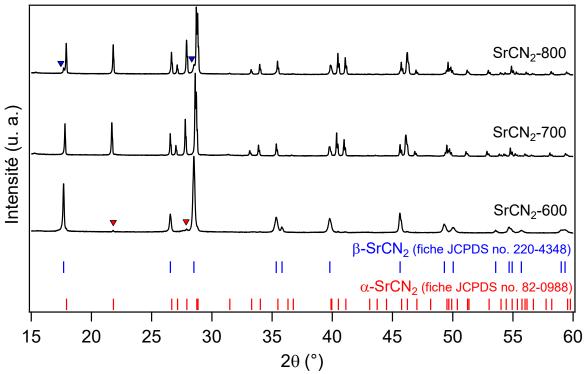


Figure II-10 : Diagrammes X des échantillons  $SrCN_2$ -600,  $SrCN_2$ -700 et  $SrCN_2$ -800. Les principaux pics de la phase  $\alpha$ - $SrCN_2$  sont indiqués par un triangle rouge alors qu'un triangle bleu indique les principaux pics de la phase  $\beta$ - $SrCN_2$ 

Ces observations sont en bon accord avec la littérature qui fait référence à une transition de phase  $\beta \to \alpha$  entre 620 et 700 °C [19,32]. Il est important de noter ici la rapidité de la conversion du carbonate de strontium en carbodiimide (< 1 h) dans ces conditions expérimentales en comparaison des données de la littérature (cf. II.1.2), et ce à des températures modérées et à partir de précurseurs stables sous air et simples à synthétiser.

Toutefois, nous remarquons que l'obtention de produits monophasés  $\alpha$ -SrCN $_2$  et  $\beta$ -SrCN $_2$  n'est pas un exercice aisé. Comme en témoignent les résultats obtenus sur les échantillons SrCN $_2$ -600 et SrCN $_2$ -800 ainsi que différentes études réalisées sur ce composé, il reste difficile de stabiliser l'une des deux phases sans contamination réciproque [23,32]. Forts de ce constat, nous avons cherché un moyen de stabiliser sélectivement les polymorphes  $\alpha$ -SrCN $_2$  ou  $\beta$ -SrCN $_2$ , et ce de manière reproductible. Outre la température de synthèse, les paramètres pouvant influencer la stabilité des deux polymorphes pourraient être aussi bien cinétiques (influence de la rampe de montée en température, de la durée de palier et/ou d'un recuit) que structuraux (effet d'une substitution cationique sur la structure).

#### II.2.3.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques

Une analyse thermogravimétrique, couplée à une analyse calorimétrique, a été menée sur l'échantillon  $SrCN_2$ -800. Cette étude réalisée sous air simulé ( $N_2/O_2$  – 80 vol%/20 vol%) et sous azote, avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>, vise à caractériser la résistance des poudres à l'oxydation et leur stabilité thermique dans une gamme de températures allant de 20 à 985 °C.

#### II.2.3.4.1 Résistance à l'oxydation

L'analyse DSC – ATG sous air simulé, présentée sur la Figure II-11, montre une prise de masse progressive de 13,9 % entre 450 et 820 °C associée à deux contributions exothermiques. Cette prise de masse peut être associée à l'oxydation de SrCN<sub>2</sub> en SrCO<sub>3</sub> (gain de masse théorique : 13,5 %). Les deux contributions exothermiques indiquent que celle-ci se fait probablement en deux temps : l'oxygène atmosphérique réagit d'abord avec l'enveloppe des particules, puis une oxydation de cœur des particules se produit à plus hautes températures. Au-delà de 820 °C, on observe une perte de masse correspondant à une décarbonatation progressive de SrCO<sub>3</sub> en SrO. Le pic endothermique qui apparaît à 926 °C est, quant à lui, associé à une transition de phase du carbonate de strontium, qui passe d'une structure orthorhombique à rhomboédrique [39].

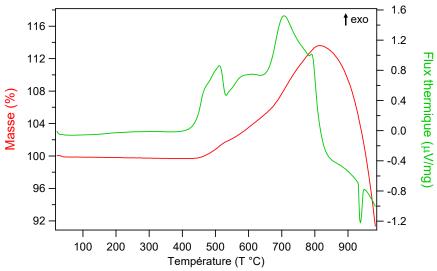


Figure II-11 : Courbes DSC – ATG du composé SrCN₂-800 sous air simulé

#### II.2.3.4.2 Stabilité thermique sous atmosphère d'azote

Une analyse similaire a été réalisée dans les mêmes conditions sous  $N_2$  afin d'évaluer la stabilité thermique du carbodiimide de strontium sous atmosphère inerte. Le diagramme thermique, présenté sur la Figure II-12, montre que le composé  $SrCN_2$  est stable sur l'ensemble du domaine thermique étudié. Ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés par Hosono *et al.* qui ont

montré que le composé  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> était stable sous atmosphère d'azote jusqu'à 1070 °C, température à partir de laquelle une légère perte de masse s'amorce dans leur échantillon [40].

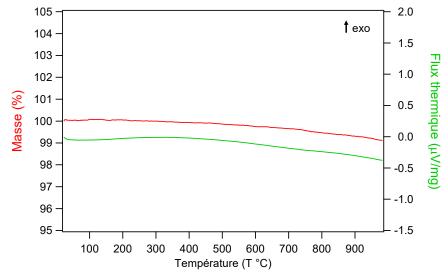


Figure II-12: Courbes DSC – ATG du composé SrCN2-800 sous N2

En conclusion, le composé  $SrCN_2$  s'avère être stable jusqu'à 450 °C sous air et jusqu'à plus de 800 °C sous atmosphère d'azote.

# II.3. Impact de la substitution cationique sur la stabilité des deux structures $\alpha\text{-SrCN}_2$ et $\beta\text{-SrCN}_2$

Les deux phases  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> et  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> présentent des structures cristallines différentes. Dans chacune d'elle, le cation alcalino-terreux Sr<sup>2+</sup> ne peut se trouver que dans un seul site cristallographique, en environnement octaédrique (cf. II.2.1). En se basant sur les données structurales de ces deux types structuraux reportées par Krings *et al.* [23], nous avons pu estimer le volume de leur site cationique. Bien que les volumes calculés obtenus pour  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> et  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> se sont révélés être très proches, respectivement 23,46 ų et 23,05 ų, nous pouvons nous poser la question de la stabilisation sélective des polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  en augmentant ou diminuant le rayon moyen apparent du cation à travers une substitution du strontium ( $r_{Sr^{2+}}$  = 1,18 Å, coordinence VI) respectivement par du baryum ( $r_{Ba^{2+}}$  = 1,35 Å, coordinence VI) ou du calcium ( $r_{Ca^{2+}}$  = 1,0 Å, coordinence VI) [41]. Afin de valider cette hypothèse, une étude sur l'impact d'une légère substitution du strontium par du baryum ou du calcium sur les propriétés structurales du composé SrCN<sub>2</sub> a été menée.

#### II.3.1. Synthèse des composés Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub>

Les synthèses des composés Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> ont été réalisées en suivant le protocole établi dans la partie II.2.3. Afin d'étudier uniquement l'influence de la substitution vis-à-vis

de la stabilisation de l'un ou l'autre des polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$ , les deux composés ont été synthétisés dans des conditions de synthèse identiques.

- Mélange Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CO<sub>3</sub> + C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> chauffé à 800 °C pendant 1 heure (Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub>)
- Mélange  $Sr_{0,95}Ca_{0,05}CO_3 + C_3N_4$  chauffé à 800 °C pendant 1 heure  $(Sr_{0,95}Ca_{0,05}CN_2)$

Notons ici que les synthèses des deux précurseurs  $Sr_{0,95}Ba_{0,05}CO_3$  et  $Sr_{0,95}Ca_{0,05}CO_3$  ont été réalisées par co-précipitation. Le baryum ou le calcium ont été ajoutés sous forme de chlorures,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (Aldrich,  $\geq 99,9\%$ ) ou  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 98%), en même temps que le chlorure de strontium. Les quantités respectives de chlorures d'alcalino-terreux ajoutées sont déterminées afin d'obtenir les formulations  $Sr_{0,95}Ba_{0,05}CO_3$  et  $Sr_{0,95}Ca_{0,05}CO_3$ . Les diagrammes de diffraction X attestant de la pureté de ces deux composés sont présentés en annexe B.1.

#### II.3.2. Caractérisations physico-chimiques

#### II.3.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

La Figure II-13 présente les diagrammes de diffraction X des composés obtenus. Les pics de diffraction, fins et intenses, attestent de la très bonne cristallisation des deux composés. Comme anticipé, le composé  $Sr_{0,95}Ba_{0,05}CN_2$  présente la phase  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> tandis que la phase  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> est obtenue pour  $Sr_{0,95}Ca_{0,05}CN_2$  sans traces de phase secondaire. Ceci confirme la possibilité de stabiliser les polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  dans les mêmes conditions expérimentales en contrôlant la taille moyenne du cation alcalino-terreux.

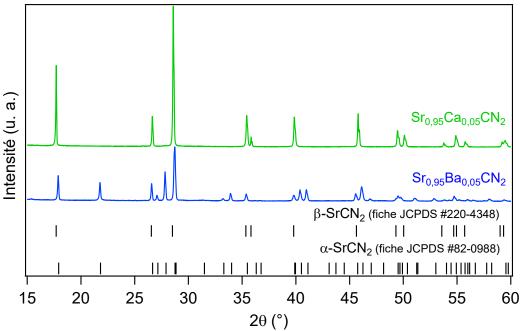


Figure II-13: Diagrammes de diffraction X des composés Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub>

Les structures des deux composés ont été affinées en utilisant la méthode Rietveld. Les atomes de strontium, de baryum et de calcium ont été considérés comme occupant le même site cristallographique et les taux d'occupation respectifs ont été calculés à partir des compositions chimiques visées. Le même facteur thermique a été appliqué pour tous les atomes occupant le site du strontium et les taux d'occupation n'ont pas été affinés. Les résultats de l'affinement sont donnés dans le Tableau II-1. Les figures associées à l'affinement ainsi que les paramètres structuraux sont consultables en annexe B.2.

Tableau II-1: Résultats des affinements Rietveld de Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub>

Composé	Sr <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub>	Sr <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub>	
Groupe d'espace, Z	Pnma (62), 4	R3m (166), 3	
Paramètres de mailles	5		
a (Å)	12,4452(9)	3,95871(9)	
b (Å)	3,9792(3)	3,95871(9)	
c (Å)	5,4072(4)	15,0202(4)	
<i>V</i> (ų)	267,78(3)	203,852(8)	
Figures de mérite			
$R_{\rho}$ (%)	17,1	13,2	
R <sub>wp</sub> (%)	12,7	10,4	
R <sub>exp</sub> (%)	8,53	6,23	
$R_{Bragg}$	5,23	2,69	
$\chi^2$	2,22	2,77	

Les paramètres de maille du composé  $Sr_{0,95}Ba_{0,05}CN_2$  sont sensiblement supérieurs à ceux référencés dans la littérature pour la phase  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> (a=12,410(2) Å, b=3,963(1) Å, c=5,389(2) Å et V=265,0(2) ų) dont la structure a été déterminée par étude sur monocristal [30]. Ces valeurs plus élevées confirment l'insertion de  $Ba^{2+}$  dans la matrice  $SrCN_2$ . Concernant le composé  $Sr_{0,95}Ca_{0,05}CN_2$ , la légère diminution des paramètres de maille, comparée à ceux reportés par Liao *et al.* (a=b=3,9732(5) Å, c=15,028(3) Å et V=205,45(5) ų), permet également de confirmer l'insertion de  $Ca^{2+}$  au sein de la matrice [31].

#### II.3.2.2 <u>Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage</u>

Les clichés MEB réalisés sur les composés Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub>, Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> et sur le composé non substitué SrCN<sub>2</sub>-800 sont présentés sur la Figure II-14. Ces clichés mettent en évidence des poudres formées d'agglomérats pouvant mesurer jusqu'à plus de 100 μm. A plus fort grossissement, on observe

que ces agglomérats sont constitués de particules de un à quelques microns, fortement soudées entre elles. Le frittage observé entre les particules résulte du traitement thermique à 800 °C.

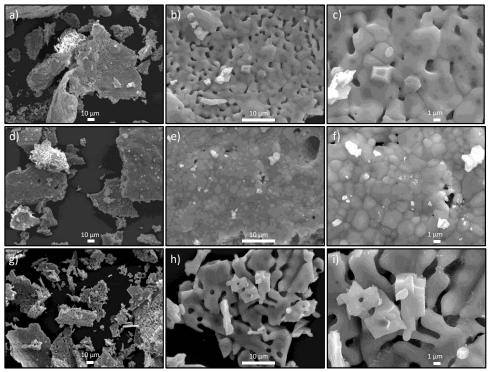


Figure II-14 : Clichés MEB des poudres Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> (a, b et c), Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> (d, e et f) et SrCN<sub>2</sub>-800 (g, h, i) enregistrés sous une tension de 20 kV

#### II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les nombreuses voies de synthèse répertoriées dans la littérature permettant l'obtention de matériaux carbodiimides inorganiques. De ces méthodes de la littérature, nous avons sélectionné une méthode de synthèse par voie solide-gaz développée au laboratoire, qui consiste à faire réagir un carbonate avec de la cyanamide pulvérulente sous atmosphère d'ammoniac.

Une étude exploratoire sur la synthèse de  $SrCN_2$  à partir de cette méthode a ensuite été entreprise. Les essais préliminaires réalisés ont permis de mettre en évidence les différentes étapes mises en jeu lors de la synthèse. Les résultats obtenus nous ont permis de développer une méthode alternative adaptée au dopage et facile à mettre en œuvre. Celle-ci permet d'obtenir, à partir d'un mélange de nitrure de carbone ( $C_3N_4$ ) et de carbonate de strontium, le composé  $SrCN_2$  en seulement 1 h, à une température modérée sous  $NH_3$ .

Enfin, nous avons montré qu'il était possible de stabiliser sélectivement les phases monophasées  $\alpha$ -SrCN $_2$  ou  $\beta$ -SrCN $_2$ , et ce de manière reproductible, en adaptant le rayon moyen du cation par substitution du strontium par du calcium ou du baryum, respectivement.

#### Références

- [1] X. Liu, L. Stork, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, FeNCN and Fe(NCNH)<sub>2</sub>: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Nitrogen-Based Pseudo-oxide and -hydroxide of Divalent Iron, Chem. Eur. J. 15 (2009) 1558–1561.
- [2] M. Krott, X. Liu, B.P.T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, Synthesis, Crystal-Structure Determination and Magnetic Properties of Two New Transition-Metal Carbodiimides: CoNCN and NiNCN, Inorg. Chem. 46 (2007) 2204–2207.
- [3] 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, Z. Für Naturforschung B. 60 (2005) 593–596.
- [4] A.J. Corkett, Z. Chen, D. Bogdanovski, A. Slabon, R. Dronskowski, Band Gap Tuning in Bismuth Oxide Carbodiimide Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCN, Inorg. Chem. 58 (2019) 6467–6473.
- [5] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Synthesis and Crystal Structure of a New Compound, Lanthanum Dioxymonocyanamide (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>), J. Solid State Chem. 114 (1995) 592–594.
- [6] S. Yuan, Y. Yang, F. Chevire, F. Tessier, X. Zhang, G. Chen, Photoluminescence of Eu<sup>2+</sup>-Doped Strontium Cyanamide: A Novel Host Lattice for Eu<sup>2+</sup>, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3052–3055.
- [7] M. Becker, M. Jansen, Zinc cyanamide, Zn(CN<sub>2</sub>), Acta Crystallogr. C. 57 (2001) 347–348.
- [8] S.K. Deb, A.D. Yoffe, Inorganic cyanamides. Physical and optical properties, and decomposition, Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 106.
- [9] G. Baldinozzi, B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand, Crystal structure and characterisation of cadmium cyanamide, J. Mater. Chem. 12 (2002) 268–272.
- [10] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, Synthesis, Structure Determination, and Quantum-Chemical Characterization of an Alternate HgNCN Polymorph, Inorg. Chem. 41 (2002) 4259–4265.
- [11] K. Morita, G. Mera, K. Yoshida, Y. Ikuhara, A. Klein, H.-J. Kleebe, R. Riedel, Thermal stability, morphology and electronic band gap of Zn(NCN), Solid State Sci. 23 (2013) 50–57.
- [12] M. Krott, R. Dronskowski, Neue Carbodiimide der 3d-Übergangsmetalle: Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften, RWTH Aachen University, 2009.
- [13] W. Buechner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Buechel, Industrielle Anorganische Chemie, 2Ed., New York, 1986.
- [14] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Syntheses of Rare Earth Dioxymonocyanamides (Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), Chem. Lett. 23 (1994) 1963–1966.
- [15] E. Säilynoja, M. Lastusaari, J. Hölsä, P. Porcher, Luminescence of a novel rare earth oxycompound, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, J. Lumin. 72–74 (1997) 201–203.
- [16] J. Hölsä, R.-J. Lamminmäki, M. Lastusaari, P. Porcher, E. Säilynoja, Crystal field effect in RE<sup>3+</sup>-doped lanthanum oxycyanamide, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE<sup>3+</sup>=Pr<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>), J. Alloys Compd. 275–277 (1998) 402–406.

- [17] J. Hölsä, R.-J. Lamminmäki, M. Lastusaari, E. Säilynoja, P. Porcher, P. Dereń, W. Stręk, Parametric analysis of the energy level scheme of Pr3+ in La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 54 (1998) 2065–2069.
- [18] T. Takeda, N. Hatta, S. Kikkawa, Gel Nitridation Preparation and Luminescence Property of Eudoped RE $_2$ O $_2$ CN $_2$  (RE = La and Gd) Phosphors, Chem. Lett. 35 (2006) 988–989.
- [19] T. Takeda, N. Hatta, S. Kikkawa, Ammonia Nitridation Synthesis and Structural Change of Strontium Cyanamide Polymorphs, J. Ceram. Soc. Jpn. 115 (2007) 729–731.
- [20] Y. Masubuchi, S. Nishitani, A. Hosono, Y. Kitagawa, J. Ueda, S. Tanabe, H. Yamane, M. Higuchi, S. Kikkawa, Red-emission over a wide range of wavelengths at various temperatures from tetragonal BaCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, J. Mater. Chem. C. 6 (2018) 6370–6377.
- [21] M. Li, W. Yuan, J. Wang, C. Gu, H. Zhao, Syntheses and crystal structures of trigonal rare-earth dioxymonocyanamides, Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> (Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb), Powder Diffr. 22 (2007) 59–63.
- [22] O. Reckeweg, F.J. DiSalvo, EuCN<sub>2</sub> The First, but Not Quite Unexpected Ternary Rare Earth Metal Cyanamide, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 177–179.
- [23] M. Krings, G. Montana, R. Dronskowski, C. Wickleder,  $\alpha$ -SrNCN:Eu<sup>2+</sup> A Novel Efficient Orange-Emitting Phosphor, Chem. Mater. 23 (2011) 1694–1699.
- [24] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, Synthesis, Crystal Structure, and Properties of MnNCN, the First Carbodiimide of a Magnetic Transition Metal, Inorg. Chem. 44 (2005) 3001–3003.
- [25] A.J. Corkett, P.M. Konze, R. Dronskowski, The Ternary Post-transition Metal Carbodiimide SrZn(NCN)<sub>2</sub>, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 643 (2017) 1456–1461.
- [26] A.J. Corkett, P.M. Konze, R. Dronskowski, Synthesis, Crystal Structure, and Chemical-Bonding Analysis of BaZn(NCN)<sub>2</sub>, Inorganics. 6 (2018) 1.
- [27] K. Dolabdjian, A.L. Görne, R. Dronskowski, M. Ströbele, H.-J. Meyer, Tin(II) oxide carbodiimide and its relationship to SnO, Dalton Trans. 47 (2018) 13378–13383.
- [28] M. Kubus, C. Castro, D. Enseling, T. Jüstel, Room temperature red emitting carbodiimide compound Ca(CN<sub>2</sub>):Mn<sup>2+</sup>, Opt. Mater. 59 (2016) 126–129.
- [29] B. Polteau, Étude de semi-conducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2016.
- [30] U. Berger, W. Schnick, Syntheses, crystal structures, and vibrational spectroscopic properties of MgCN<sub>2</sub>, SrCN<sub>2</sub>, and BaCN<sub>2</sub>, J. Alloys Compd. 206 (1994) 179–184.
- [31] W. Liao, R. Dronskowski, β-Strontium carbodi-imide, Acta Cryst E. 60 (2004) i124–i126.
- [32] M. Krings, M. Wessel, W. Wilsmann, P. Müller, R. Dronskowski, Temperature-Dependent Synthetic Routes to and Thermochemical Ranking of  $\alpha$  and  $\beta$ -SrNCN, Inorg. Chem. 49 (2010) 2267–2272.
- [33] M. Groenewolt, M. Antonietti, Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices, Adv. Mater. 17 (2005) 1789−1792.
- [34] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts, J. Mater. Chem. 18 (2008) 4893–4908.

- [35] S.C. Yan, Z.S. Li, Z.G. Zou, Photodegradation Performance of g-C3N4 Fabricated by Directly Heating Melamine, Langmuir. 25 (2009) 10397–10401.
- [36] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, Nat. Mater. 8 (2009) 76–80.
- [37] X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis, ACS Catal. 2 (2012) 1596–1606.
- [38] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, Nat. Mater. 8 (2009) 76–80.
- [39] W.M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2014.
- [40] A. Hosono, Y. Masubuchi, T. Endo, S. Kikkawa, Molten  $BaCN_2$  for the sintering and crystal growth of dielectric oxynitride perovskites  $Sr_{1-x}Ba_xTaO_2N$  (x = 0.04–0.23), Dalton Trans. 46 (2017) 16837–16844.
- [41] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. A. 32 (1976) 751–767.

### Chapitre III Les luminophores émettant de l'orange

au rouge: SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et

 $ZnCN_2:Mn^{2+}$ 

# Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : $SrCN_2$ : $Eu^{2+}$ , $CaCN_2$ : $Mn^{2+}$ et $ZnCN_2$ : $Mn^{2+}$

III.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore SrCN2 : Eu <sup>2+</sup>	95
III.1.1. Synthèse des poudres SrCN <sub>2</sub> dopées Eu <sup>2+</sup>	96
III.1.2. Caractérisations physico-chimiques	96
III.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	96
III.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage .	100
III.1.2.3 Analyses élémentaires	101
III.1.3. Caractérisations optiques	102
III.1.3.1 Spectroscopie UV-Vis	102
III.1.3.2 Propriétés de photoluminescence	103
III.1.4. Conclusion	106
III.2. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>	106
III.2.1. Synthèse des poudres CaCN <sub>2</sub> dopées Mn <sup>2+</sup>	107
III.2.2. Caractérisations physico-chimiques	108
III.2.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	108
III.2.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage .	111
III.2.2.3 Analyses élémentaires	111
III.2.2.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques	113
III.2.3. Caractérisations optiques	114
III.2.3.1 Spectroscopie UV-Vis	114
III.2.3.2 Propriétés de photoluminescence	115
III.2.4. Effet de la substitution du calcium par du strontium sur les proprié	
photoluminescence	
III.2.4.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	121
III 2 4 2 Propriétés de photoluminescence	123

# Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : $SrCN_2$ : $Eu^{2+}$ , $CaCN_2$ : $Mn^{2+}$ et $ZnCN_2$ : $Mn^{2+}$

III.2.5. Conclusion	124
III.3. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore ZnCN <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>	124
III.3.1. Synthèse des poudres ZnCN <sub>2</sub> dopées Mn <sup>2+</sup>	124
III.3.2. Caractérisations physico-chimiques	125
III.3.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	125
III.3.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	128
III.3.2.3 Analyses élémentaires	129
III.3.2.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques	129
III.3.3. Caractérisations optiques	131
III.3.3.1 Spectroscopie UV-Vis	131
III.3.3.2 Propriétés de photoluminescence	132
III.3.4. Conclusion	137
III.4. Conclusion Chapitre III	137
Références	139

### Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au

rouge: SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

L'étude exploratoire sur la synthèse du composé  $SrCN_2$ , présentée au chapitre II, a permis de développer une nouvelle voie de synthèse simple à mettre en œuvre conduisant à l'obtention de matériaux carbodiimides en seulement 1 h sous atmosphère d'ammoniac. Cette nouvelle méthode de synthèse a ensuite été appliquée à l'étude des composés carbodiimides dopés  $SrCN_2$ :  $Eu^{2+}$ ,  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  et  $ZnCN_2$ :  $Mn^{2+}$ . Leurs propriétés structurales et optiques font l'objet de ce chapitre.

### III.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore SrCN<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup>

Dans la continuité des résultats obtenus sur la synthèse des composés monophasés  $\alpha$ -SrCN $_2$  et  $\beta$ -SrCN $_2$  par substitution du Sr (respectivement par Ba et Ca), notre attention s'est portée sur l'influence de la structure cristalline sur les propriétés optiques de SrCN $_2$  dopé Eu $^2$ +. Comme abordé dans le chapitre I, l'europium divalent présente généralement une luminescence caractérisée par une bande d'émission large qui trouve son origine dans des transitions électroniques entre les états  $4f^65d^1$  et  $4f^7$  de l'ion terre rare. Les orbitales externes 5d, contrairement aux orbitales 4f de cœur, étant très sensibles à leur environnement dans la structure cristalline hôte et les ions 4f0 et 4f1 possédant un rayon ionique comparable en coordinence VI (4f1 curopium au sein des deux polymorphes de SrCN $_2$ 2. Une attention particulière a été également portée sur la stabilité thermique de l'émission au vu des études antérieures sur 4f1 curopium et al. ont reporté une émission orange de 4f2 curopium à basse température (77 K) tandis que Krings 4f2 al. ont observé cette émission à température ambiante [2,3].

Dans cette partie, nous rappellerons dans un premier temps, les conditions de synthèse des poudres Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>, Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> étudiées. Puis nous présenterons les résultats obtenus lors de leurs caractérisations physico-chimiques : analyses structurales (DRX), morphologiques (MEB) et élémentaires (EDS, dosage Oxygène/Azote). Enfin nous nous intéresserons à leurs propriétés optiques : absorption (réflexion diffuse), étude de la photoluminescence et de sa stabilité en température.

### Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

### III.1.1. Synthèse des poudres SrCN<sub>2</sub> dopées Eu<sup>2+</sup>

Les composés  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CN_2$ ,  $Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  et  $Sr_{0.93}Ca_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  ont été synthétisés selon la procédure décrite dans le chapitre II: 500 mg des précurseurs  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CO_3$ ,  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CO_3$ ,  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CO_3$ , synthétisés préalablement par co-précipitation à partir de de chlorure de strontium ( $SrCl_2$ - $GH_2O$  – Acros Organics,  $\ge 99\%$ ), chlorure de baryum ( $BaCl_2$ - $2H_2O$  – Aldrich,  $\ge 99.9\%$ ), chlorure de calcium ( $CaCl_2$ - $GH_2O$  – Aldrich, 98%), nitrate d'europium ( $Eu(NO_3)_3$ - $GH_2O$  – Alfa Aesar, 99.99%) et de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$  – Acros Organics, 99.95%), sont respectivement mélangés avec du nitrure de carbone  $C_3N_4$  (ratio massique = 1:2 – ratio molaire  $\approx 1:3,2$ ). Les mélanges obtenus sont placés dans un creuset en alumine puis dans un four tubulaire horizontal. Ce dernier est purgé sous azote pendant 15 min à température ambiante avant introduction d'un flux d'ammoniac de 12 L.h<sup>-1</sup>. Les mélanges sont alors traités à 800 °C pendant 1 h avec une montée en température fixée à 10 °C.min<sup>-1</sup>. Après retour à température ambiante, les poudres de  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CN_2$ ,  $Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  et  $Sr_{0.93}Ca_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$ , de coloration jaune, caractéristique de l'europium divalent, sont collectées, broyées dans un mortier en agate et stockées en boîte à gants.

Notons ici que dans le cadre de cette étude, un taux de dopage de 2 %mol en Eu<sup>2+</sup> a été choisi sur la base de précédents travaux de thèse réalisés au laboratoire, portant sur l'étude des propriétés optiques de ce même composé, mais préparé selon une voie de synthèse différente [4].

#### III.1.2. Caractérisations physico-chimiques

#### III.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X des trois composés sont présentés sur la Figure III-1. Comme attendu, les résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans le chapitre II. Les pics de diffraction sont caractéristiques du polymorphe  $\alpha$ -SrCN $_2$  (fiche JCPDS #82-0988) pour les composés Sr $_{0,93}$ Ba $_{0,05}$ Eu $_{0,02}$ CN $_2$  et Sr $_{0,98}$ Eu $_{0,02}$ CN $_2$  et de la phase  $\beta$ -SrCN $_2$  (fiche JCPDS #220-4348) pour le composé Sr $_{0,93}$ Ca $_{0,05}$ Eu $_{0,02}$ CN $_2$ . Le profil des pics de diffraction, fins et intenses, indique que les composés sont très bien cristallisés. Aucune trace de phase secondaire n'est détectée.

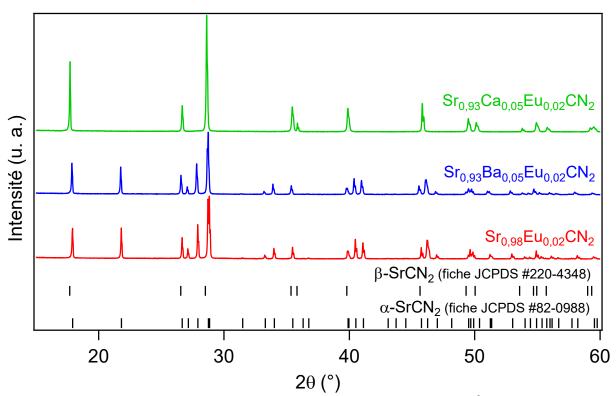


Figure III-1: Diagrammes de diffraction X des composés SrCN<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>

Des affinements de type Rietveld ont été réalisés sur les échantillons afin d'évaluer l'impact du dopage et des substitutions cationiques sur les paramètres de maille et les longueurs de liaisons chimiques. Les atomes de strontium, d'europium et de baryum (ou de calcium) ont été considérés comme occupant le même site cristallographique ; les taux d'occupation respectifs ont été calculés à partir des compositions chimiques visées. Un seul facteur d'agitation thermique a été appliqué pour tous les atomes occupant le site du strontium et les taux d'occupation n'ont pas été affinés. Les affinements structuraux des composés Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>, Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> sont présentés sur la Figure III-2. Ceux-ci montrent pour les composés Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> un très bon accord entre les diagrammes expérimentaux (en rouge) et les diagrammes calculés (en noir). Dans le cas de Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>, le fit est un peu moins bon (cf. courbe différence et R<sub>Bragg</sub>) en raison de la possible présence d'un très faible taux de phase β-SrCN<sub>2</sub> non clairement visible sur le profil de diffraction. Les résultats des affinements Rietveld, ainsi que les distances interatomiques d<sub>Sr-N</sub> et d<sub>C-N</sub>, sont présentés dans le Tableau III-1. Les paramètres structuraux sont listés dans le Tableau III-2.

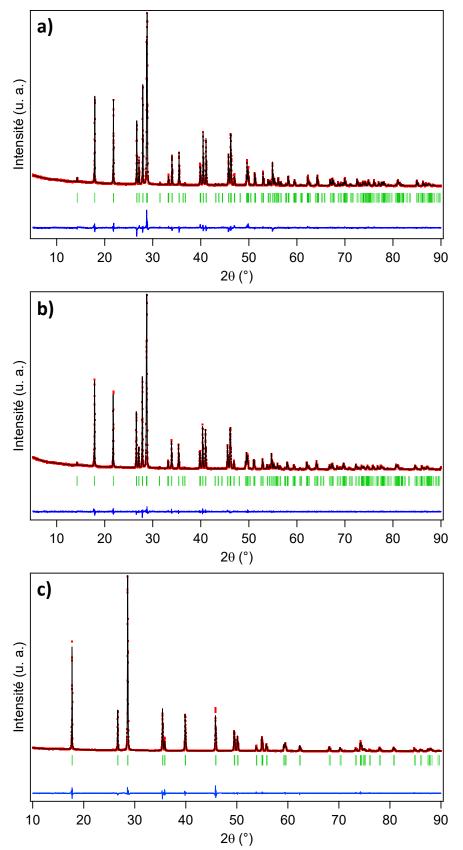


Figure III-2: Affinements Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X des échantillons a) Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>, b) Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et c) Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>: profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

### Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

Tableau III-1 : Résultats des affinements Rietveld et distances interatomiques de  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$ ,  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  et  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$ 

Composé	Sr <sub>0,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub>	Sr <sub>0,93</sub> Ba <sub>0,05</sub> Eu <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub>	Sr <sub>0,93</sub> Ca <sub>0,05</sub> Eu <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub>				
Groupe d'espace, Z	Pnma (62), 4	Pnma (62), 4	<i>R3m</i> (166), 3				
Paramètres de maille	e						
a (Å)	12,4232(3)	12,4454(2)	3,9583(1)				
b (Å)	3,9641(1)	3,9793(1)	3,9583(1)				
c (Å)	5,3953(1)	5,4075(1)	15,0202(5)				
V (ų)	265,70(1)	267,81(1)	203,82(1)				
Figures de mérite							
$R_{p}$ (%)	15,8	13,4	14,4				
$R_{wp}$ (%)	12,2	9,96	11,7				
R <sub>exp</sub> (%)	7,26	7,72	6,41				
$R_{Bragg}$	6,36	2,26	1,89				
$\chi^2$	2,80		3,33				
Distances interatomiques pour l'octaèdre SrN <sub>6</sub> et l'unité carbodiimide [NCN]							
	2,5833 (x2)	2,6261(x2)					
d <sub>Sr-N</sub> (Å)	2,6437 (x2)	2,6429 (x2)	2 (150 (vc)				
USr-N (A)	2,7096	2,6347	2,6150 (x6)				
	2,7449	2,6585					
-/ /8\	1,1340	1,2295	4 2224 (2)				
d <sub>C-N</sub> (Å)	1,2549	1,2339	1,2324 (x2)				
NCN (°)	NCN (°) 171,71		180				

Les paramètres de maille du composé  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  sont proches de ceux reportés dans la littérature (a=12,422(2) Å, b=3,966(1) Å, c=5,392(1) Å et V=265,6 ų) [3]. En ce qui concerne la forte disparité observée entre les longueurs de liaison Sr-N au sein de l'octaèdre  $SrN_6$  ( $d_{Sr-N}$  min/max: 2,5833/2,7449 Å), elle est du même ordre de grandeur que celle reportée pour le composé  $\alpha$ -  $SrCN_2$ :  $Eu^{2+}$  ( $d_{Sr-N}$  min/max: 2,504/2,699 Å) [3]. Nous pouvons noter également une asymétrie notable des liaisons C-N ( $d_{C-N}$  min/max: 1,1340/1,2549 Å) au sein de l'unité carbodiimide accompagnée d'une déformation de cette dernière ( $\widehat{NCN}=171,71^\circ$ ). Dans le cas du composé  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$ , l'augmentation des valeurs des paramètres de maille par rapport au composé  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  confirme l'insertion de  $Ba^{2+}$  dans la structure. Nous remarquons également que la disparité entre les longueurs des liaisons Sr-N au sein de l'octaèdre  $SrN_6$  est nettement moins

### Chapitre III: Les luminophores émettant de l'orange au rouge: SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

prononcée ( $d_{Sr-N}$  min/max : 2,6261/2,6585 Å) et que l'unité carbodiimide [NCN]<sup>2-</sup> est beaucoup plus symétrique ( $d_{C-N}$  min/max : 1,2295/1,2339 Å). Les longueurs moyennes des liaisons Sr-N et C-N ont respectivement été estimées à 2,638 Å et 1,234 Å, ce qui est en accord avec les valeurs que nous pouvons retrouver dans la littérature pour le composé  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> [3,5,6]. Dans le cas de l'échantillon  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$ , la diminution des paramètres de maille, par rapport à ceux déjà publiés pour la phase  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> non dopée ( $\alpha$  = 3,9732(5) Å, c = 15,028(3) Å et V = 205,45(5) ų [7]), confirme l'insertion de  $Ca^{2+}$  dans la structure. De plus, la longueur de la liaison C-N a été déterminée à 1,232 Å, ce qui est similaire à la valeur moyenne observée pour le composé  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$ .

Tableau III-2 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotrope et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>, Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation				
	$Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_{2}$									
Sr	4c	0,1310(2)	1/4	0,1136(4)	1,04(7)	0,98				
Eu	4c	0,1310(2)	1/4	0,1136(4)	1,04(7)	0,02				
C	4c	0,375(2)	1/4	0,091(3)	0,7(4)	1				
N1	4c	0,329(1)	1/4	0,909(3)	0,4(3)	1				
N2	4c	0,413(1)	1/4	0,306(3)	1,1(5)	1				
-	Sr <sub>0.93</sub> Ba <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.02</sub> CN <sub>2</sub>									
Sr	4c	0,1308(1)	1/4	0,1159(2)	1,15(5)	0,93				
Ва	4c	0,1308(1)	1/4	0,1159(2)	1,15(5)	0,05				
Eu	4c	0,1308(1)	1/4	0,1159(2)	1,15(5)	0,02				
C	4c	0,378(1)	1/4	0,110(2)	0,9(3)	1				
N1	4c	0,3258(6)	1/4	0,918(2)	0,5(2)	1				
N2	4c	0,421(6)	1/4	0,317(2)	0,3(3)	1				
	Sr <sub>0.93</sub> Ca <sub>0.05</sub> Eu <sub>0.02</sub> CN <sub>2</sub>									
Sr	3b	1/3	2/3	1/6	1,06(7)	0,93				
Ca	3b	1/3	2/3	1/6	1,06(7)	0,05				
Eu	3b	1/3	2/3	1/6	1,06(7)	0,02				
C	3a	0	0	0	0,6(3)	1				
N	6c	0	0	0,8205(4)	0,8(2)	1				

#### III.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage

La Figure III-3 présente les clichés MEB des poudres des trois échantillons. Ceux-ci montrent une morphologie similaire à celle des poudres non dopées synthétisées dans les mêmes conditions (cf. II.3.2.2). Les poudres sont fortement agglomérées à la suite du frittage significatif subi par les particules de poudre lors du traitement thermique. On observe la formation d'agglomérats pouvant mesurer jusqu'à plus de  $100~\mu m$ , constitués de particules élémentaires, de taille inférieure à  $10~\mu m$ .

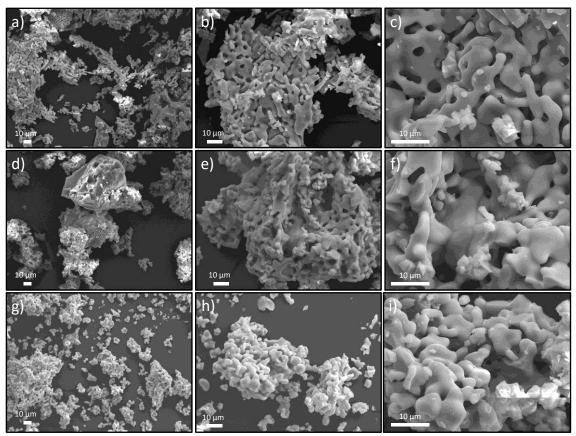


Figure III-3: Clichés MEB des poudres  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  (a, b et c),  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  (d, e et f) et  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  (g, h et i) enregistrés sous une tension de 20 kV

#### III.1.2.3 Analyses élémentaires

Afin de confirmer la composition chimique et la pureté de chacun des échantillons, des analyses EDS ainsi que des dosages d'oxygène et d'azote par technique de fusion sous gaz inerte ont été réalisés. Les résultats obtenus, regroupés dans le Tableau III-3, confirment que les quantités de Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Eu<sup>2+</sup> sont en accord avec les taux attendus pour chaque échantillon.

Tableau III-3 : Résultats des mesures EDS et des dosages d'oxygène et d'azote des différents échantillons

	Sr %at	Eu %at	Ba %at	Ca %at	N %M <sub>exp.</sub>	N %M <sub>calc.</sub>	ΔN %*	O %M
Sr <sub>0,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub>	97,53	2,47	-	-	21,95	21,72	1,06	0,26
$Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$	91,24	2,88	5,88	-	21,32	21,81	2,25	0,22
$Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$	92,44	2,41	-	5,15	22,11	22,13	0,1	0,21

<sup>\*</sup>Déviation du taux d'azote expérimental par rapport à la valeur théorique

Les taux d'azote mesurés sont proches de ceux calculés et dans les limites de l'erreur expérimentale tandis que les taux d'oxygène sont inférieurs à 0,3 %M. De plus, l'analyse ne révèle aucune trace de sodium provenant de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, utilisé dans la synthèse des différents précurseurs carbonates des échantillons.

#### III.1.3. Caractérisations optiques

#### III.1.3.1 Spectroscopie UV-Vis

Les spectres en réflexion diffuse des échantillons dopés Eu<sup>2+</sup> sont présentés sur la Figure III-4. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante dans une gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 800 nm. Celles-ci sont comparées à l'échantillon SrCN<sub>2</sub>-800 non dopé, synthétisé dans des conditions identiques (cf. II.2.3.2), choisi comme référence. Notons ici que les perturbations du signal observés entre 275 et 380 nm sont liées à l'appareillage.

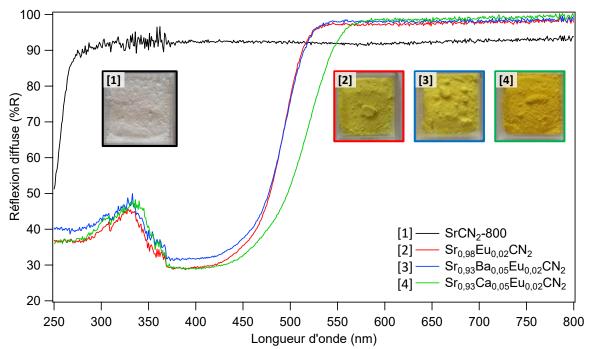


Figure III-4 : Spectres de réflexion diffuse réalisés sur les échantillons SrCN<sub>2</sub>, Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>, Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>. Insert : Aspect des poudres sous lumière du jour

L'échantillon non dopé présente un front d'absorption vers 280 nm correspondant, après transformée de Kubelka–Munk, à un gap de 4,56 eV déterminé graphiquement. Cette bande d'absorption est attribuée aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction de la matrice hôte SrCN<sub>2</sub> [2]. De plus, l'absence de bande d'absorption dans le domaine du visible de SrCN<sub>2</sub> est en accord avec la coloration blanche de la poudre.

En raison de l'absence d'études théoriques sur la structure de bandes des carbodiimides d'alcalino-terreux, une approximation de cette dernière peut être proposée par analogie avec les structures de bandes des oxydes et sulfures correspondants et celles de carbodiimides de métaux de transition tel que  $NiCN_2$ . Dans le cas de SrO et SrS, le haut de la bande de valence présente majoritairement un caractère correspondant aux états 2p(O) et 3p(S) respectivement, alors que le bas

### Chapitre III : Les luminophores émettant de l'orange au rouge : SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

de la bande de conduction possède un caractère associé aux états 5s,4d(Sr) ou 4d(Sr) [8,9]. Dans le cas de NiCN<sub>2</sub>, le haut de la bande de valence présente un caractère attribué principalement aux états 2p(N) des atomes d'azote de l'unité carbodiimide alors que le bas de la bande de conduction est associée aux états du métal de transition [10]. Ainsi dans le cas de  $SrCN_2$ , il est raisonnable de considérer que le haut de la bande de valence puisse correspondre aux états 2p(N) et le bas de la bande de conduction aux états 5s,4d(Sr) ou 4d(Sr).

Concernant les échantillons dopés, deux bandes d'absorption sont respectivement observées entre 280 - 320 et 320 - 500 nm. Ces bandes n'étant pas visibles dans le cas de l'échantillon non dopé, elles ne peuvent être attribuées qu'aux transitions  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  de l'ion Eu<sup>2+</sup> comme décrit dans la littérature [2,3,11]. La forte absorption des ions Eu<sup>2+</sup> dans une partie du domaine visible est à l'origine de la coloration jaune des poudres. Notons également que le bord d'absorption de l'échantillon  $Sr_{0.93}Ca_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  présente un décalage vers les grandes longueurs d'onde ( $\simeq 550$  nm) par rapport au bord d'absorption de  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CN_2$  et  $Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  ( $\simeq 500$  nm). Ceci explique la différence de teinte observée pour les poudres comme illustrée sur l'insert de la Figure III-4 : jaune vif pour  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  et  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  (gap optique = 2,46 eV) et jaune légèrement plus foncé pour  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  (gap optique = 2,30 eV). Ce décalage trouve probablement son origine dans l'évolution de l'environnement local de l'europium du fait des différences structurales entre les deux polymorphes. Comme décrit dans le chapitre II, la phase α-SrCN<sub>2</sub> présente une structure tri-dimensionnelle avec des octaèdres assez distordus dont les volumes ont été estimés à environ 24,34 et 23,97 ų pour  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  et  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  respectivement, tandis que la phase β-SrCN<sub>2</sub> a une structure bi-dimensionnelle constituée de couches d'octaèdres réguliers dont le volume est légèrement plus petit (estimé à environ 22,99 Å<sup>3</sup> pour Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>).

#### III.1.3.2 <u>Propriétés de photoluminescence</u>

Les spectres de photoluminescence normalisés des échantillons dopés sont présentés sur la Figure III-5. Les mesures ont été réalisées à 77 K sous atmosphère d'azote grâce à un cryostat OptistatCF couplé à un bain d'azote liquide. Les spectres d'excitation ont été enregistrés en fixant la longueur d'onde d'émission à 620 nm tandis que les spectres d'émission ont été enregistrés à 440 nm. Les spectres d'excitation des trois échantillons étant similaires, seul celui de  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  est représenté.

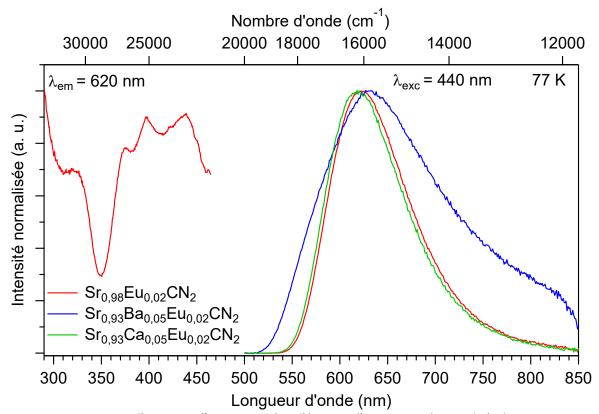


Figure III-5 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}$  = 620 nm) et d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 440 nm) normalisés de  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  (courbe rouge),  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  (courbe bleue) et  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  (courbe verte) à 77 K

Le spectre d'excitation est composé de bandes de largeur variable couvrant la gamme 290 - 475 nm correspondant respectivement à l'absorption de la matrice (290 - 350 nm) et aux transitions  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  de l'europium divalent (350 – 475nm), en bonne corrélation avec les bandes d'absorption observées sur les spectres de réflexion diffuse (Figure III-4). Le spectre d'émission de Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> présente une large bande centrée à environ 620 nm (émission rouge) avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) d'environ 95 nm. A titre de comparaison, Yuan et al. ont observé une émission orange-rouge centrée à 610 nm mesurée à 77 K (FWHM = 82 nm) tandis que Krings et al. ont reporté, à température ambiante, une émission orange centrée à 603 nm (FWHM = 137 nm) [2,3]. Cette large bande d'émission est attribuée aux transitions  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  de l'europium divalent [2,3,11,12]. fine caractéristique ľEu³+, généralement L'absence de raie de attendue 590 – 610 nm [13], confirme que l'europium trivalent, initialement introduit (Eu(NO₃)₃·6H₂O), est totalement réduit en Eu<sup>2+</sup> lors du court traitement à 800 °C (1 h) sous flux d'ammoniac. Le profil du spectre d'émission du composé  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  est très similaire à celui de  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$ . Cependant, l'intensité de sa bande d'émission est beaucoup plus élevée que celle de Sr<sub>0.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>. Cette différence significative d'intensité nous a contraints à réduire la largeur des fentes des monochromateurs du fluorimètre afin d'éviter la saturation des détecteurs lors des mesures réalisées sur Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>. Concernant le composé Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>, sa bande d'émission

### Chapitre III: Les luminophores émettant de l'orange au rouge: SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

centrée à environ 630 nm présente un profil différent par rapport à celles de  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CN_2$  et  $Sr_{0.93}Ca_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$ . On observe une asymétrie plus importante aux grandes longueurs d'onde où un épaulement entre 750 et 850 nm est visible, engendrant une largeur à mi-hauteur beaucoup plus importante de l'ordre de 165 nm. Le très faible décalage vers le rouge ( $\simeq 10$  nm) peut être attribué aux modifications structurales induites par la substitution de  $Sr^{2+}$  par  $Ba^{2+}$  conduisant à une plus faible disparité des longueurs des liaisons Sr-N au sein de l'octaèdre  $SrN_6$  indiquant une plus faible distorsion de ce dernier. Ceci se traduit aussi par une diminution de la longueur moyenne des liaisons Sr-N (2,651 Å pour  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CN_2$  et 2,638 Å pour  $Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$ ) entraînant un éclatement plus important des orbitales Sd de l' $Eu^{2+}$  et donc le décalage vers le rouge observé expérimentalement. Toutefois, bien que l'affinement Rietveld du composé  $Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  n'indique qu'une faible disparité entre les longueurs des liaisons Sr-N au niveau de la structure cristalline moyenne ( $d_{Sr}$ -N min/max : 2,6261/2,6585 Å), la taille plus importante de  $Ba^{2+}$  par rapport à  $Sr^{2+}$  est susceptible d'induire des distorsions locales générant des environnements de coordination différents autour des centres luminescents  $Eu^{2+}$  pouvant expliquer l'élargissement observé de la bande d'émission.

L'effet de la température sur les propriétés de photoluminescence a également été étudié sous une excitation de 440 nm. Comme le montre la Figure III-6 (les spectres d'émission en fonction de la température des trois échantillons sont présentés en annexe C.1), l'émission des trois échantillons diminue drastiquement lorsque la température augmente et ce quel que soit le système cristallin. Les températures auxquelles l'intensité de l'émission est réduite de 50 %  $(T_{1/2})$  sont d'environ de 82 K pour Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et de 87 K pour Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>. A 197 K, la luminescence est complètement éteinte. Ces observations sur l'extinction thermique confirment celles de Yuan et al. qui ont reporté une extinction thermique complète à 227 K pour  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>. Notons ici que, contrairement à nos observations, Krings et al. ont obtenu une émission orange de α-SrCN<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup> à température ambiante. Yuan et al. ont attribué l'extinction de la luminescence à température ambiante à la présence de défauts oxygénés associés à un taux d'oxygène résiduel non négligeable au sein de leur échantillon (1,3 %M). D'autre part, Krings et al. émettent l'idée que l'extinction observée trouverait son origine dans une réduction incomplète de l'europium trivalent lors de la synthèse du composé carbodiimide. Dans notre cas, la présence d'un très faible taux d'oxygène résiduel (< 0,3 %M) ainsi que l'absence de raie caractéristique de l'émission de l'europium trivalent ne permettent pas de confirmer ces différentes hypothèses. Des études complémentaires en température permettraient d'évaluer l'influence de la concentration de l'ion dopant Eu<sup>2+</sup> sur la stabilité thermique de l'émission dans SrCN<sub>2</sub>.

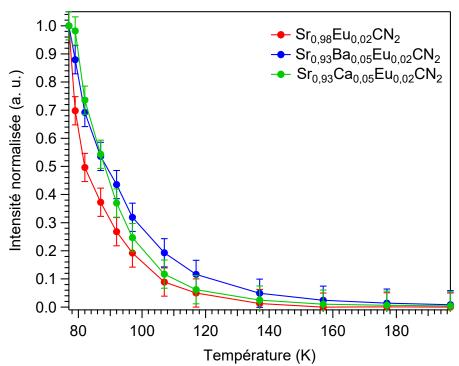


Figure III-6 : Intensité d'émission normalisée (aire intégrée) en fonction de la température (77 – 197 K) pour  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CN_2$ ,  $Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  et  $Sr_{0.93}Ca_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$ . Barre d'incertitude = ±0,05

#### III.1.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir sélectivement les deux polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$ -SrCN2 dopés Eu²+ de manière reproductible dans les mêmes conditions expérimentales en adaptant le rayon moyen du cation à travers la substitution du strontium par du calcium ou du baryum. Nous nous sommes alors interrogés sur l'impact de la structure cristalline sur les propriétés de photoluminescence de SrCN2: Eu²+. Les deux phases ont présenté une émission rouge avec des pics à 620 nm pour les composés Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et à 630 nm pour Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> à 77 K sous une excitation de 440 nm. Par ailleurs, une extinction thermique de la luminescence a été observée avec l'augmentation de la température, et ce pour les deux polymorphes. Les températures auxquelles l'intensité de l'émission est réduite de 50 % se situent entre 82 K et 87 K, et à 197 K, l'émission est complètement éteinte.

#### III.2. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>

La seconde partie de ce chapitre porte sur l'étude du composé CaCN<sub>2</sub> dopé Mn<sup>2+</sup>. La première étude de ce luminophore émettant dans le rouge a été récemment reportée par Kubus *et al.* [14]. Cette étude présente les propriétés d'émission de trois composés Ca<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>CN<sub>2</sub> (x = 0,05, 0,1 et 0,5) synthétisés par technique de métathèse, dont le protocole a été décrit en partie II.1.2.2. Sous

### Chapitre III: Les luminophores émettant de l'orange au rouge: SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

excitation à 265 nm, les spectres d'émission de leurs échantillons présentent une large bande d'émission centrée à environ 678 nm. Les auteurs de l'étude reportent également la présence de pics d'émission parasites à 560 nm qu'ils associent à la présence d'impuretés dans leurs composés. Forts de ce constat, nous avons alors envisagé d'évaluer la pertinence de la voie de synthèse développée dans le chapitre précédent pour l'obtention du composé CaCN<sub>2</sub> dopé Mn<sup>2+</sup> monophasé.

Dans cette partie, nous rappellerons, dans un premier temps, les conditions de synthèse des poudres  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ) étudiées. Puis, nous présenterons les résultats obtenus lors de leurs caractérisations physico-chimiques : analyses structurales (DRX), morphologiques (MEB) et élémentaires (EDS, dosage Oxygène/Azote). Enfin, nous nous intéresserons à leurs propriétés optiques : absorption (réflexion diffuse), étude de la photoluminescence et de sa stabilité en température.

#### III.2.1. Synthèse des poudres CaCN<sub>2</sub> dopées Mn<sup>2+</sup>

Les composés  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  (x=0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 et 0,1) ont été synthétisés selon la procédure décrite dans le chapitre II. 500 mg des précurseurs  $Ca_{1-x}Mn_xCO_3$  ( $0 \le x \le 0,1$ ), synthétisés préalablement par co-précipitation à partir de chlorure de calcium ( $CaCl_2 \cdot 6H_2O - Aldrich$ , 98%), chlorure de manganèse ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O - Alfa$  Aesar, 99%) et de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3 - Acros$  Organics, 99,95%), sont respectivement mélangés avec du nitrure de carbone  $C_3N_4$  (ratio massique = 1:4- ratio molaire  $\approx 1:4,3$ ). Les mélanges obtenus sont placés dans un creuset en alumine puis dans un four tubulaire horizontal. Ce dernier est purgé sous azote pendant 15 min à température ambiante avant introduction d'un flux d'ammoniac de  $12 \cdot L.h^{-1}$ . Les mélanges sont alors traités à 700 °C pendant 1 h avec une montée en température fixée à  $10 \cdot C.min^{-1}$ . Après retour à température ambiante, les poudres  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  sont broyées, de nouveau mélangées avec 1 g de  $C_3N_4$  et retraitées dans les mêmes conditions. Cette étape supplémentaire permet de s'assurer que la totalité du précurseur carbonate a réagi avec le nitrure de carbone et été converti en carbodiimide. Enfin, les poudres obtenues, dont les colorations varient du blanc au marron en fonction de l'augmentation du taux de dopage, sont collectées, broyées dans un mortier en agate et stockées en boîte à gants.

Notons ici qu'une température de 700 °C a été choisie après avoir réalisé une étude préliminaire visant à déterminer la température de synthèse à partir de laquelle le précurseur carbonate réagit efficacement avec le nitrure de carbone. Pour des températures inférieures à 700 °C, la cinétique de réaction est plus lente et il devient difficile de convertir la totalité du précurseur carbonate en composé carbodiimide. Pour des températures supérieures, nous observons l'apparition

d'une légère impureté d'oxyde de calcium issue de la décarbonatation du précurseur qui ne réagit a priori plus avec  $C_3N_4$ .

#### III.2.2. Caractérisations physico-chimiques

#### III.2.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  (x=0,0,005,0,01,0,02,0,03,0,04,0,05 et 0,1), reportés sur la Figure III-7a, s'indexent parfaitement dans la structure rhomboédrique  $CaCN_2$  (groupe d'espace  $R\overline{3}m$ , fiche COD #153-9974). Le profil des pics de diffraction, fins et intenses, indique une très bonne cristallisation des échantillons. Toutefois, des traces d'une phase secondaire identifiée comme du monoxyde de manganèse MnO de structure cubique (groupe d'espace  $Fm\overline{3}m$ , fiche COD #151-4238) sont observées dans les échantillons présentant des valeurs de  $x \ge 0,05$  comme le montre la Figure III-7b où les raies (111) et (020) sont respectivement perceptibles à 34,69 ° et 40,37°. Bien que la quantité d'impureté reste très faible, même pour une teneur de 10 %mol en manganèse, sa présence semble indiquer une limite de solubilité du manganèse dans la matrice  $CaCN_2$  et ce malgré l'isotypie avec la structure cristalline de MnCN<sub>2</sub> (groupe d'espace  $R\overline{3}m$ , a=3,3583(4) Å, c=14,347(2) Å et V=140,13(3) Å<sup>3</sup> [15]) qui pouvait laisser présager d'un domaine de solubilité plus important.

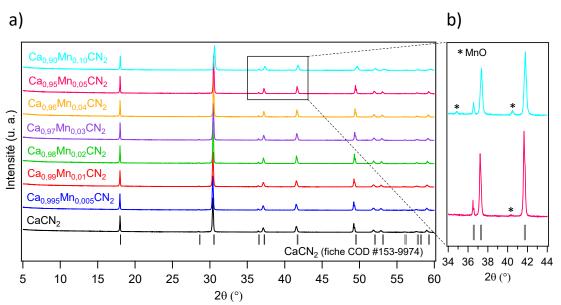


Figure III-7 : a) Diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ). b) Zoom sur les diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{0,95}Mn_{0,05}CN_2$  et  $Ca_{0,90}Mn_{0,10}CN_2$  entre 34° et 44°

Des affinements de type Rietveld ont par la suite été réalisés sur l'ensemble des échantillons. Les atomes de calcium et de manganèse ont été considérés comme occupant le même site cristallographique (position de wyckoff : 3b) ; les taux d'occupation respectifs ont été calculés à partir

des compositions chimiques visées. Le même facteur d'agitation thermique a été appliqué pour tous les atomes occupant le site du calcium et les taux d'occupation n'ont pas été affinés. Les résultats des affinements pour l'ensemble des échantillons sont donnés dans le Tableau III-4. Ces derniers étant très similaires entre les échantillons, seuls l'affinement et les paramètres structuraux de  $Ca_{0,96}Mn_{0.04}CN_2$  sont présentés sur la Figure III-8 et le Tableau III-5 respectivement (cf. annexe C.2 pour les affinements et les paramètres structuraux des autres échantillons). Les faibles valeurs des figures de mérite  $R_{bragg}$  et  $\chi^2$  témoignent d'une bonne qualité des affinements pour l'ensemble de la série d'échantillons. La phase secondaire MnO a été prise en compte lors de l'affinement de l'échantillon  $Ca_{0,90}Mn_{0.10}CN_2$ .

Tableau III-4 : Résultats des affinements Rietveld des échantillons  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ )

Mn <sup>2+</sup> (%)	0	0,5	1	2	3	4	5	10
Groupe d'esp	ace, Z Rho	omboédrique,	<i>R3m</i> (n° 166)	, 3				
Paramètres d	e maille							
a (Å)	3,6970(1)	3,6953(2)	3,6938(2)	3,6900(1)	3,6872(1)	3,6834(1)	3,6802(1)	3,6672(1)
c (Å)	14,767(1)	14,764(1)	14,762(1)	14,7589(6)	14,7532(8)	14,7491(3)	14,7444(6)	14,724(1)
V (ų)	174,81(2)	174,61(2)	174,44(2)	174,03(1)	173,71(1)	173,30(1)	172,94(1)	171,50(2)
Figures de me	érite							
$R_p$ (%)	16,3	16,4	16,0	15,0	15,3	14,7	15,4	20,5
$R_{wp}$ (%)	16,6	16,5	15,8	14,6	14,5	13,7	14,2	17,0
$R_{exp}$ (%)	9,05	9,09	9,15	8,86	9,08	9,20	9,23	10,1
R <sub>bragg</sub>	3,20	3,55	3,39	3,43	3,28	2,80	3,16	4,40
χ²	3,37	3,29	2,97	2,72	2,55	2,22	2,37	2,83
Distances into	eratomiques p	our l'octaèdr	e CaN <sub>6</sub> et l'un	ité carbodiimid	le [NCN]			
d <sub>(Ca-N)</sub> (Å)	2,4604	2,4594	2,4608	2,4587	2,4571	2,4572	2,4517	2,4496
<i>d(c-N)</i> (Å)	1,2375	1,2372	1,2326	1,2324	1,2319	1,2271	1,2341	1,2221

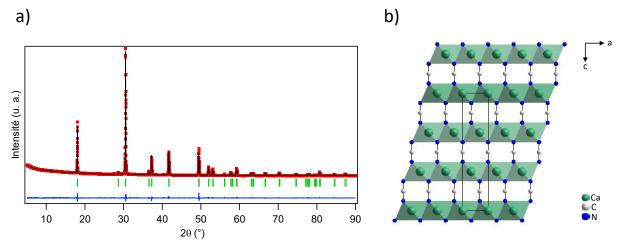


Figure III-8 : a) Exemple d'affinement Rietveld de Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg.

b) Structure cristallographique de CaCN<sub>2</sub>

Tableau III-5 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotrope et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>

Atome	Position	Х	у	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation
Са	3b	0	0	0	0,78(5)	0,96
Mn	3b	0	0	0	0,78(5)	0,04
C	За	0	0	0,5	0,5(1)	1
N	6с	0	0	0,4168(2)	0,68(9)	1

Les longueurs des liaisons Ca-N et C-N de CaCN<sub>2</sub> non dopé, égales respectivement à 2,461 Å et 1,236 Å, sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature (2,461 Å et 1,224 Å, respectivement) [16].

L'évolution des paramètres de la maille élémentaire, a et c, ainsi que celle du volume V des échantillons en fonction des concentrations de dopage en manganèse est représentée sur la Figure III-9. La diminution linéaire des paramètres de maille (a,c) et du volume V, avec l'augmentation du taux de dopage en  $Mn^{2+}$ , suit la loi de Vegard et confirme l'insertion de  $Mn^{2+}$  au sein de la structure [17]. Cette diminution peut être expliquée par la substitution progressive des ions  $Ca^{2+}$  ( $\Gamma_{Ca^{2+}}=1,0$  Å) par le dopant  $Mn^{2+}$  ( $\Gamma_{Mn^{2+}}=0,66$  Å) de rayon ionique inférieur en coordinence VI [1]. Cependant, les valeurs expérimentales des paramètres de maille et du volume de l'échantillon  $Ca_{0,90}Mn_{0,10}CN_2$  se sont avérées légèrement supérieures à celles extrapolées à partir de la loi de Vegard (i.e. a=3,663 Å, c=14,723 Å et V=171,06 ų). Ce léger écart suggère une insertion incomplète de  $Mn^{2+}$  dans la structure dans les conditions de synthèses utilisées, ce qui est cohérent avec la présence d'une petite quantité de MnO comme phase secondaire dans l'échantillon. En accord avec la diminution du volume de la maille élémentaire, on note également une tendance à la contraction des longueurs de liaisons Ca-N et C-N en fonction de l'augmentation du taux de dopage.

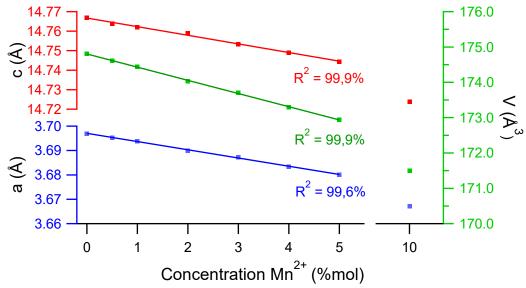


Figure III-9 : Evolution des paramètres de maille a, c et du volume V des échantillons  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ) en fonction de la concentration de  $Mn^{2+}$ 

#### III.2.2.2 <u>Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage</u>

La Figure III-10 présente les clichés MEB des échantillons  $CaCN_2$  et  $Ca_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$ . Les deux poudres présentent une morphologie comparable à celle décrite pour les poudres  $SrCN_2$ . On observe une forte agglomération due au frittage provoqué par les conditions de synthèse. Les agglomérats formés de particules très bien cristallisées peuvent mesurer jusqu'à 20  $\mu$ m. Les tailles des particules élémentaires, de l'ordre du micromètre, sont sensiblement inférieures à celles des particules de  $SrCN_2$ . Ce résultat peut s'expliquer par une température de synthèse plus faible (700 °C) limitant la croissance granulaire [18,19].

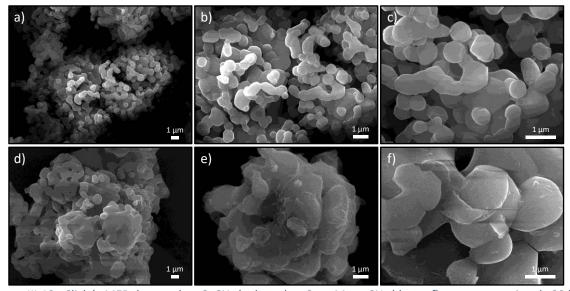


Figure III-10 : Clichés MEB des poudres CaCN2 (a, b et c) et Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> (d, e et f) sous une tension de 20 kV

#### III.2.2.3 Analyses élémentaires

Des dosages élémentaires par analyses EDS et LECO ont été effectués sur chaque échantillon afin de déterminer la quantité de dopant ainsi que les taux en azote, en oxygène et en sodium. Les données obtenues sont regroupées dans le Tableau III-6 ci-dessous. Les analyses EDS révèlent la présence de sodium résiduel issu des précurseurs carbonates synthétisés par méthode de coprécipitation à partir de carbonate de sodium, ce qui affecte légèrement la lecture des résultats. Afin de confirmer les taux de manganèse introduits dans les échantillons, ces derniers ont été recalculés par rapport au calcium seul (valeurs entre parenthèses). Ces résultats confirment que la quantité de Mn²+ est en bon accord avec les valeurs ciblées. On remarque également une corrélation entre l'évolution des taux d'oxygène et celle des taux de sodium résiduel, ce qui peut laisser penser à la présence d'une phase secondaire oxygénée telle que NaOH ou Na₂CO₃ non détectable en diffraction des rayons X. La présence de cette phase secondaire peut conduire à une sous-estimation de la teneur en azote dans les échantillons présentant un fort taux de sodium comme observé ici.

Tableau III-6: Résultats des analyses élémentaires des échantillons  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ )

	Ca %at	Mn %at*	Na %at	N %M <sub>exp.</sub>	N %M <sub>calc</sub> .	ΔΝ %**	O %M
CaCN <sub>2</sub>	99,53	-	0,47	35,19	34,96	0,66	0,29
$Ca_{0,995}Mn_{0,005}CN_2$	98,27	0,56 (0,56)	1,17	35,32	34,93	1,12	0,39
$Ca_{0,99}Mn_{0,01}CN_2$	97,00	1,15 (1,17)	1,85	35,94	34,90	2,98	0,43
$\text{Ca}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{CN}_2$	95,30	2,10 (2,16)	2,59	35,34	34,83	1,46	0,72
$Ca_{0,97}Mn_{0,03}CN_2$	95,91	3,24 (3,26)	0,83	34,21	34,77	1,61	0,35
$Ca_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$	92,25	4,42 (4,57)	3,32	34,55	34,70	0,43	0,69
$Ca_{0,95}Mn_{0,05}CN_2$	90,82	4,86 (5,07)	4,32	33,35	34,64	3,72	0,89
$Ca_{0,90}Mn_{0,10}CN_2$	85,76	10,19 (10,62)	4,04	33,35	34,33	2,85	0,88

<sup>\*</sup>Les valeurs sans parenthèses représentent les taux de Mn prenant en compte les taux de Na Les valeurs entre parenthèses sont les taux de Mn calculés sans prendre en compte les taux de Na \*\*Déviation du taux d'azote expérimental par rapport à la valeur théorique

Nous avons démontré qu'il était possible d'éliminer ces traces de sodium en augmentant la température de synthèse à 800 °C, mais au détriment de la pureté des échantillons. Le traitement thermique à 800 °C entraîne la formation de CaO et de MnO comme produits secondaires (Figure III-11). La présence de ces phases oxydes est attribuée à la décarbonatation d'une partie du précurseur avant qu'il ne réagisse avec le nitrure de carbone. En conséquence, seuls les échantillons préparés à 700 °C seront discutés par la suite.

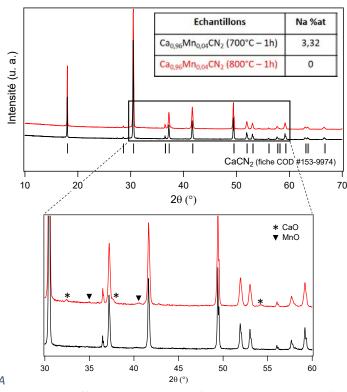


Figure III-11 : Diagrammes de diffraction X de composés Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> synthétisés à 700 °C et 800 °C

#### III.2.2.4 Analyses calorimétriques et thermogravimétriques

Une analyse thermogravimétrique, couplée à une analyse calorimétrique, a été menée sur l'échantillon  $CaCN_2$  non dopé. Cette analyse a été réalisée sous air simulé ( $N_2/O_2 - 80$  %vol/20 %vol) et sous azote afin de caractériser la résistance des poudres à l'oxydation d'une part, et leur stabilité thermique sous  $N_2$ , d'autre part, dans une gamme de températures allant de 20 à 985 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### III.2.2.4.1 Résistance à l'oxydation

L'analyse DSC – ATG sous air simulé, présentée sur la Figure III-12, montre une prise de masse de 5,11 % entre 580 et 670 °C associée à un phénomène exothermique correspondant à l'oxydation partielle de CaCN<sub>2</sub> en CaCO<sub>3</sub>. Ensuite, une perte de masse brutale d'environ 35 % entre 670 °C et 770 °C est observée, qui peut être attribuée à la décomposition rapide du mélange CaCN<sub>2</sub> + CaCO<sub>3</sub> en CaO. On en conclut que la matrice CaCN<sub>2</sub> est stable jusqu'à 580 °C sous air. Au-delà de cette température, celle-ci s'oxyde et se décompose en oxyde CaO.

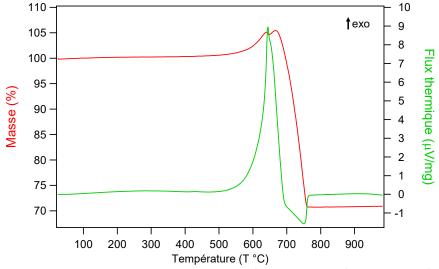


Figure III-12 : Courbes DSC – ATG du composé CaCN<sub>2</sub> non dopé sous air simulé

#### III.2.2.4.2 Stabilité thermique sous atmosphère d'azote

Une analyse similaire a été réalisée dans les mêmes conditions sous N<sub>2</sub> afin d'évaluer la stabilité thermique du carbodiimide de calcium sous atmosphère inerte. Le diagramme thermique, présenté sur la Figure III-13, montre une légère perte de masse d'environ 1,4 % entre 850 et 1000 °C. La matrice CaCN<sub>2</sub> s'avère donc être, tout comme SrCN<sub>2</sub>, très stable sous azote. Ce résultat est également en bon accord avec celui reporté par Hosono *et al.*, qui dans le cadre de leur étude sur la stabilité de CaCN<sub>2</sub>, n'ont observé aucune perte de masse entre 525 et 1000 °C sous atmosphère d'azote [20].

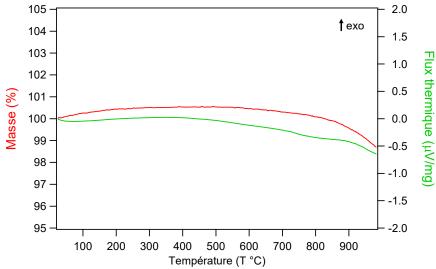


Figure III-13: Courbes DSC – ATG du composé CaCN2 non dopé sous N2

#### III.2.3. Caractérisations optiques

#### III.2.3.1 Spectroscopie UV-Vis

Les spectres en réflexion diffuse des échantillons sont représentés sur la Figure III-14. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. L'échantillon non dopé présente un bord d'absorption dans l'UV situé vers 250 nm, correspondant après transformée de Kubelka-Munk à un gap optique d'environ 5 eV. Cette chute drastique de réflexion correspond essentiellement aux transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction de la matrice hôte CaCN2. Tout comme dans le cas du composé SrCN2, aucune information n'est à ce jour disponible dans la littérature concernant la structure de bande du composé CaCN<sub>2</sub>. Toutefois, en suivant le même raisonnement que dans la partie III.1.3.1, et cette fois-ci, par analogie avec les structures de bandes de CaO et CaS, il est possible de proposer une approximation de celle-ci. Dans le cas de CaO et CaS, le haut de la bande de valence présente majoritairement un caractère correspondant aux états 2p(O) et 3p(S) respectivement, et le bas de la bande de conduction a un caractère associé aux états 4s,3d(Ca) ou 3d(Ca) [8,21,22], il est donc raisonnable de penser que dans le cas de  $CaCN_2$ , le haut de la bande de valence a un caractère associé aux états 2p(N) et le bas de la bande de conduction a un caractère correspondant aux états 4s,3d(Ca) ou 3d(Ca). De plus, l'absence de bande d'absorption dans le domaine du visible est en accord avec la coloration blanche du composé non dopé.

Concernant les échantillons dopés, une bande d'absorption supplémentaire peut être observée autour de 260 – 280 nm qui se décale vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation du taux de manganèse. Le composé MnCN<sub>2</sub>, isotype de CaCN<sub>2</sub> comme mentionné précédemment,

possède un gap optique nettement plus faible (Eg = 3,40 eV [23]) associé à la contribution à la bande de conduction des états 3d(Mn) plus bas en énergie que les états 4s(Ca). La bande observée dans le cas des compositions dopées au Mn peut ainsi être attribuée à la présence de niveaux localisés 3d(Mn) dans la bande interdite de la matrice  $CaCN_2$ . Plus la teneur en Mn augmente, plus la probabilité de transitions électroniques inter-bandes impliquant les états 3d(Mn) dans le gap augmente, et plus la bande d'absorption correspondante est prononcée. La couleur des échantillons dopés varie du blanc légèrement grisé au brun clair en fonction de l'augmentation du pourcentage en ions  $Mn^{2+}$  au sein de la matrice. Ceci est dû à l'absorption de l'ion  $Mn^{2+}$  dans le domaine du visible, attribuée aux transitions électroniques intra-bandes  $3d \rightarrow 3d$  [24,25].

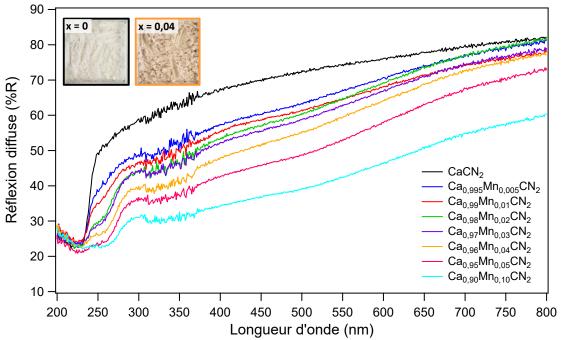


Figure III-14 : Spectres de réflexion diffuse réalisés sur les échantillons  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ). Insert : Aspect des poudres  $CaCN_2$  et  $Ca_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$  sous lumière du jour

#### III.2.3.2 Propriétés de photoluminescence

Une étude des propriétés de photoluminescence en fonction de la concentration en dopant Mn²+ a été réalisée de façon à déterminer la concentration optimale en manganèse. Les spectres de photoluminescence des échantillons dopés sont représentés sur la Figure III-15. Les mesures ont été réalisées à température ambiante ; les intensités ont été normalisées par rapport à l'échantillon le plus efficace. Les spectres d'excitation ont été enregistrés en fixant la longueur d'onde d'émission à 680 nm tandis que les spectres d'émission ont été enregistrés à 270 nm. Les spectres d'excitation des échantillons présentant des distributions spectrales similaires, seul celui de Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> est représenté. La Figure III-16 montre l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en manganèse.

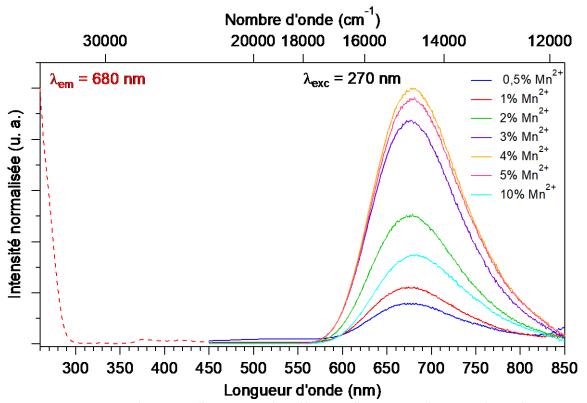


Figure III-15 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}$  = 620 nm) et d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm) normalisés des échantillons dopés  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  (0,005  $\leq$  x  $\leq$  0,1) à 300 K

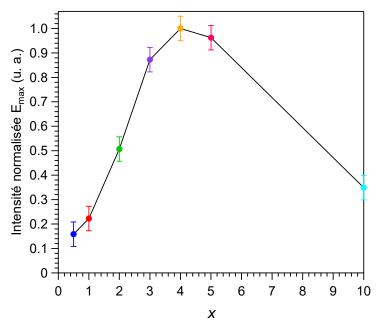


Figure III-16 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction du taux de dopage des échantillons dopés  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  (0,005  $\leq x \leq$  0,1). Barre d'incertitude =  $\pm$ 0,05

Le spectre d'excitation obtenu présente une bande d'excitation intense, caractéristique de l'absorption de la matrice hôte autour de 250 nm, ce qui est cohérent avec les mesures de réflexion diffuse. On note également la présence de bandes, beaucoup moins intenses, sur une gamme de

longueurs d'onde allant de 370 à 430 nm. Elles sont attribuées aux transitions électroniques entre le niveau fondamental et les niveaux excités du  $Mn^{2+}$  [26,27]. Sous excitation à 270 nm, les spectres d'émission des échantillons présentent une large bande d'émission centrée à environ 680 nm avec une largeur à mi-hauteur d'environ 116 nm correspondant aux transitions  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  du  $Mn^{2+}$ . La présence d'une unique bande d'émission indique que l'ion  $Mn^{2+}$  n'occupe qu'un seul site dans le réseau hôte, à savoir celui de  $Ca^{2+}$  en site octaédrique, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X et l'émission rouge observée. Ce résultat concorde également avec la littérature qui reporte une émission rouge centrée sur 640 nm dans la matrice  $CaCO_3$ :  $Mn^{2+}$  et une émission jaune-orange centrée sur 583 nm dans la matrice CaS:  $Mn^{2+}$ , dans lesquelles l'ion  $Mn^{2+}$  se trouve également en substitution de  $Ca^{2+}$ , en site octaédrique [27,28].

Si les profils des spectres d'émission ne varient pas en fonction du taux de dopage, leurs intensités en dépendent fortement. La Figure III-16 montre, en effet, une augmentation de l'intensité de l'émission de façon continue de 0,5 à 4 %mol puis une diminution de 4 à 10 %mol, avec la concentration en ion Mn<sup>2+</sup>. Ainsi, le taux de dopage optimal en ions Mn<sup>2+</sup> au sein de la matrice hôte CaCN<sub>2</sub> est estimée à 4 %mol. Ce résultat diffère de ceux publiés par Kubus et al. qui rapportent une concentration optimale en Mn<sup>2+</sup> de 10 %mol au sein de la matrice CaCN<sub>2</sub> [14]. Cependant, ces auteurs observent une bande d'émission supplémentaire à environ 560 nm qu'ils attribuent à la présence de phases secondaires, MnO et MnCN2, clairement identifiées sur les diagrammes de diffraction X pour les échantillons dopés à 5 et 10 %mol, respectivement. Ceci indique une solubilité nettement inférieure du Mn<sup>2+</sup> dans la structure de CaCN<sub>2</sub> dans leurs conditions expérimentales par rapport à l'étude présente, conduisant à une surestimation des taux effectifs de manganèse pouvant jouer le rôle d'activateur dans la matrice cardodiimide. Le taux optimal en Mn<sup>2+</sup> reporté par Kubus et al. est donc probablement très optimiste. En utilisant notre voie de synthèse, nous n'avons pas détecté de trace de MnCN₂ au sein de nos composés. Les traces de MnO détectées dans les échantillons présentant un taux de dopage ≥ 5%mol sont très faibles comme le montre la Figure III-11, ce qui suggère un processus de dopage en Mn<sup>2+</sup> plus efficace dans nos conditions expérimentales. La réduction de l'intensité des émissions est probablement liée à deux effets. Elle peut être liée à l'apparition d'une phase secondaire de MnO à partir d'un taux de dopage en Mn2+ de 5 %mol ou être due à une auto-extinction de la luminescence par concentration.

Une étude de déclin de luminescence, mesurant la décroissance de l'intensité lumineuse du niveau excité  ${}^4T_{1g}({}^4G)$  du  $Mn^{2+}$  sous excitation à 284 nm à température ambiante, a été réalisée sur l'échantillon le plus performant  $Ca_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$  (Figure III-17). Une durée de vie moyenne du niveau excité a été déterminée à partir de trois mesures indépendantes dont les données obtenues sont regroupées dans le Tableau III-7 ci-dessous. Le fit des données a été réalisé à partir d'une fonction

mono-exponentielle, indiquant la présence d'un seul site émetteur en accord avec la structure cristalline de CaCN<sub>2</sub>. Le temps de durée de vie moyen obtenu, égal à 10,7(1) ms, est du même ordre de grandeur que ceux habituellement mesurés dans les matrices dopées avec du Mn<sup>2+</sup> [14,29,30].

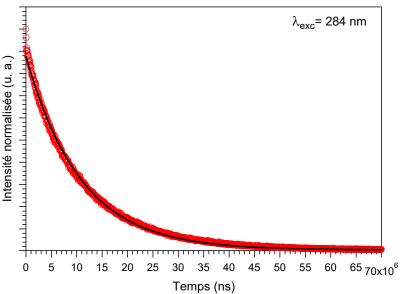


Figure III-17 : Courbe de déclin de luminescence de l'échantillon Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>

Tableau III-7 : Mesures de durée de vie de fluorescence de l'échantillon Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>

$y = A \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right)$						
Coefficients	Mesure n°1	Mesure n°2	Mesure n°3			
Α	0,874	0,876	0,878			
τ (ms)	10,7	10,7	10,7			

Une estimation des coordonnées colorimétriques a été réalisée à partir du spectre d'émission de Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>. Les coordonnées suivantes ont été obtenues : x = 0,69 ; y = 0,31 ; le point correspondant est représenté sur le diagramme trichromatique de la Figure III-18. Une photographie de la poudre sous excitation UV de 254 nm y est également présentée. A titre de comparaison, Kubus *et al.* ont reporté les coordonnées : x = 0,55 ; y = 0,32 pour leur échantillon Ca<sub>0,95</sub>Mn<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> [14]. La position des deux points montre que la couleur liée à l'émission des deux échantillons se situe, comme attendu, dans le domaine du rouge. Toutefois, le point de notre échantillon se trouvant beaucoup plus proche du spectrum locus (i.e. bord du diagramme trichromatique), la couleur résultante est plus monochromatique. Cette différence de coloration entre les deux échantillons est probablement due à la présence d'impuretés au sein de leur échantillon induisant des émissions parasites à plus courtes longueurs d'onde (cf. Fig. 2 de [14]).

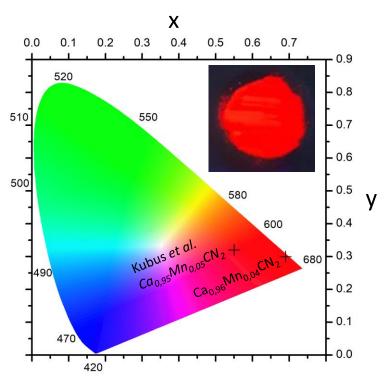


Figure III-18 : Coordonnées colorimétriques (270 nm) et photographie sous UV (254 nm) du composé Ca<sub>0,95</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>. Les coordonnées colorimétriques du composé Ca<sub>0,95</sub>Mn<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> issu de [14] ont été ajoutées à titre de comparaison

L'influence de la température sur les propriétés d'émission a également été étudiée. Des mesures en température ont été réalisées sur l'échantillon Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> entre 296 et 393 K par intervalles de 10 K. Les spectres d'émission obtenus, enregistrés à 270 nm, sont présentés sur la Figure III-19. Afin de simplifier la lecture, la Figure III-20 représente l'évolution de l'intensité de luminescence normalisée en fonction de la température. L'intensité d'émission de Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> est stable entre 293 et 343 K avant de décroître de l'ordre de 20 % jusqu'à 393 K. Notons ici que le phénomène s'est montré complètement réversible, ce qui indique que la perte de luminescence n'est pas due à une dégradation du produit dans les conditions de mesures, ce qui est en accord avec les analyses thermiques qui indiquent une stabilité sous air jusqu'à environ 600 °C soit 873 K (Figure III-12). Bien qu'il soit difficile dans le cas présent de déterminer avec certitude le mécanisme à l'origine de cette extinction, nous pouvons toutefois émettre plusieurs hypothèses. La première est liée au mécanisme présenté dans la partie I.3.3.2 à partir du diagramme configurationnel. Ce modèle permet d'expliciter le retour des électrons de l'état excité du Mn<sup>2+</sup> vers le niveau fondamental de façon non radiative en libérant leur énergie sous forme de phonons aux réseaux (relaxation vibrationnelle). La seconde hypothèse considérée est associée au mécanisme d'ionisation thermique. Ce mécanisme consiste en un transfert de l'électron de l'état excité du Mn<sup>2+</sup> vers la bande de conduction de la matrice. L'électron ainsi délocalisé peut ensuite se désexciter de façon non radiative de différentes façons (défauts localisés) [31,32].

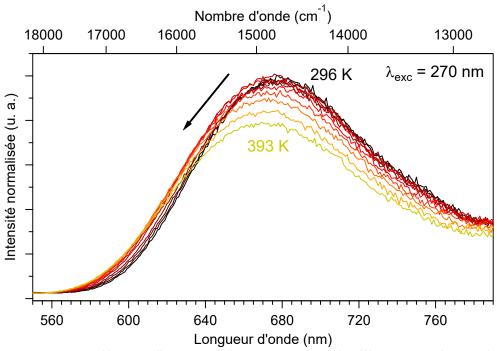


Figure III-19 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm) de  $Ca_{0.96}Mn_{0.04}CN_2$  à différentes températures (296 – 393 K)

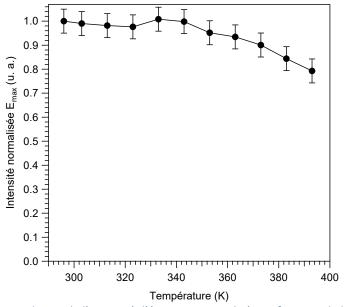


Figure III-20 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la température. Barre d'incertitude =  $\pm 0,05$ 

# III.2.4. Effet de la substitution du calcium par du strontium sur les propriétés de photoluminescence

La luminescence des ions Mn<sup>2+</sup> étant fortement dépendante de leur environnement cristallin, nous avons porté notre attention sur les conséquences d'une substitution du calcium par du strontium, de rayon ionique plus élévé, sur les propriétés optiques de Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>. Comme vu précédemment

(cf. II.3), il est possible de stabiliser le polymorphe  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> par substitution du Sr par seulement 5%mol de Ca. Il est donc raisonnable d'envisager un domaine de solution solide continu isotype de CaCN<sub>2</sub> pour le système Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CN<sub>2</sub> avec  $0 \le x \le 95$ . Dans ce contexte, les composés Ca<sub>0,86</sub>Sr<sub>0,10</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>, Ca<sub>0,66</sub>Sr<sub>0,30</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> et Ca<sub>0,46</sub>Sr<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> ont été préparés en suivant le même protocole de synthèse que celui utilisé pour les composés non substitués afin d'évaluer l'impact de l'augmentation du volume de maille, et donc des distances moyennes (Ca/Sr/Mn)-N sur l'émission du manganèse.

A noter que le composé MgCN<sub>2</sub> est également isotype de CaCN<sub>2</sub> et l'étude du système Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>CN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> a également été envisagée pour évaluer un possible effet de la contraction de la maille élémentaire sur l'émission de Mn<sup>2+</sup>. Cependant, il n'a pas été possible, pour l'instant, d'obtenir des composés mixtes de bonne qualité (cristallinité, pureté) pour cette étude en utilisant le protocole de synthèse décrit dans ces travaux.

#### III.2.4.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X des échantillons, reportés sur la Figure III-21, s'indexent tous dans une structure de type rhomboédrique (groupe d'espace  $R\overline{3}m$ ). L'obtention de phases uniques et l'évolution progressive de la position des raies de diffraction vers les bas angles en fonction de l'augmentation du taux de strontium indiquent la formation d'une solution solide sur tout le domaine de composition étudié.

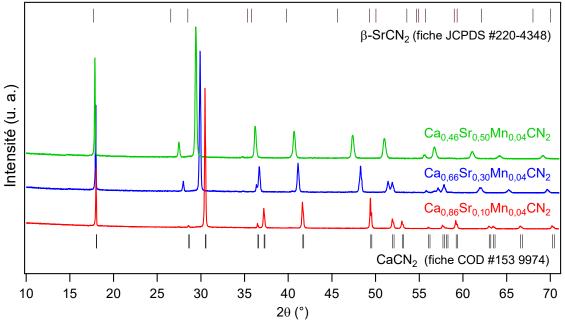


Figure III-21 : Diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{0,86}Sr_{0,10}Mn_{0,04}CN_2$ ,  $Ca_{0,66}Sr_{0,30}Mn_{0,04}CN_2$  et  $Ca_{0,46}Sr_{0,50}Mn_{0,04}CN_2$ 

Les structures des trois échantillons ont également été affinées en utilisant la méthode Rietveld. Les données servant de base à l'analyse sont issues de l'affinement du composé  $Ca_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$  étudié précédemment. Les atomes de calcium, de strontium et de manganèse ont été considérés comme occupant le même site cristallographique (position de wyckoff : 3b), les taux d'occupation respectifs ont été calculés à partir des compositions chimiques visées. Le même facteur d'agitation thermique a été appliqué pour tous les atomes occupant le site du calcium et les taux d'occupation n'ont pas été affinés. Les résultats de l'affinement Rietveld des composés ainsi que les distances interatomiques  $d_{Ca(Sr)-N}$  et  $d_{C-N}$  sont présentés ci-dessous dans le Tableau III-8 ; les données de l'échantillon  $Ca_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$  y sont également rappelées à titre de référence. Les figures des affinements ainsi que les paramètres structuraux sont consultables en annexe C.3. Les faibles valeurs des figures de mérite  $R_{bragg}$  et  $\chi^2$  témoignent d'une bonne qualité des affinements pour l'ensemble des échantillons.

Tableau III-8 : Résultats des affinements Rietveld et distances interatomiques de  $Ca_{0,86}Sr_{0,10}Mn_{0,04}CN_2$ ,  $Ca_{0,66}Sr_{0,30}Mn_{0,04}CN_2$  et  $Ca_{0,46}Sr_{0,50}Mn_{0,04}CN_2$ 

Composé	Ca <sub>0,96</sub> Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>	Ca <sub>0,86</sub> Sr <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>	Ca <sub>0,66</sub> Sr <sub>0,30</sub> Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>	Ca <sub>0,46</sub> Sr <sub>0,50</sub> Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>			
Paramètres de	e maille						
a (Å)	3,6834(1)	3,7154(1)	3,7697(1)	3,8347(1)			
c (Å)	14,7491(3)	14,772(7)	14,817(1)	14,876(1)			
V (ų)	173,30(1)	176,60(1)	182,36(8)	189,46(2)			
Figures de mé	rite						
$R_p$ (%)	14,7	17,6	19,4	16,6			
$R_{wp}$ (%)	13,7	13,8	13,0	11,5			
$R_{exp}$ (%)	9,20	9,43	8,97	8,15			
$R_{Bragg}$	2,80	2,62	4,02	2,92			
$\chi^2$	2,22	2,13	2,11	1,98			
Distances inte	eratomiques						
$d_{Ca(Sr)-N}$ (Å)	2,4575	2,4756	2,5100	2,5479			
d <sub>C-N</sub> (Å)	1,2267	1,2262	1,2193	1,2183			
Volumes des sites octaédriques							
V <sub>Octaèdre</sub> (ų)	19,2553	19,6977	20,5145	21,4176			

Les paramètres de maille des échantillons et les longueurs de liaisons Ca(Sr)-N augmentent avec le taux de strontium confirmant la substitution progressive des ions Ca<sup>2+</sup> ( $r_{Ca^{2+}} = 1,0$  Å) par les ions Sr<sup>2+</sup> ( $r_{Sr^{2+}} = 1,18$  Å) de rayon ionique supérieur.

#### III.2.4.2 Propriétés de photoluminescence

Les propriétés de photoluminescence des trois échantillons ont ensuite été étudiées afin de déterminer l'impact de la substitution Ca/Sr sur les propriétés d'émission de nos composés. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles mises en œuvre pour les échantillons Ca<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>CN<sub>2</sub> (0 < x < 0,1). Les spectres d'émission des échantillons substitués présentent des profils similaires à celui de l'échantillon non substitué (Figure III-22). L'intensité des bandes d'émission diminue avec l'augmentation du taux de strontium. De plus, la position des bandes d'émission des composés substitués ne varie pas de manière significative comparé à l'échantillon non substitué.

Ainsi, il s'avère que la substitution du calcium par du strontium a un impact négatif sur les propriétés d'émission de nos composés. Bien qu'il soit difficile d'identifier la cause exacte de cette perte d'intensité de l'émission, elle est probablement liée à l'augmentation importante du volume de l'octaèdre, passant d'environ 19,25 à 21,42 ų entre Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> et Ca<sub>0,46</sub>Sr<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>. La taille limitée de l'ion Mn²+ par rapport aux dimensions du site octaédrique est possiblement la cause de cette perte d'efficacité de l'émission. Cette étude n'a donc pas été davantage poursuivie.

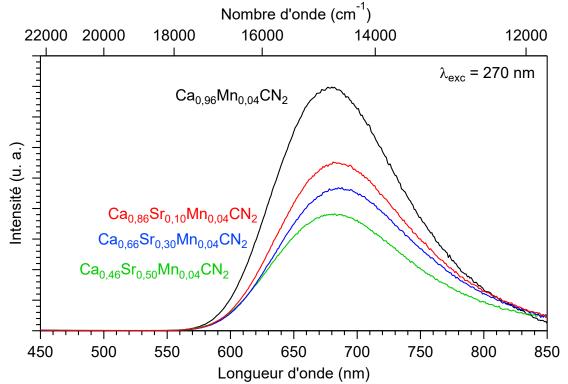


Figure III-22 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm) normalisés de Ca<sub>0,86</sub>Sr<sub>0,10</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>, Ca<sub>0,66</sub>Sr<sub>0,30</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> et Ca<sub>0,46</sub>Sr<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> à 300 K

#### III.2.5. Conclusion

Nous avons réalisé dans cette partie une étude approfondie des propriétés structurales et optiques de  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$ . Dans un premier temps, il a été montré qu'il était possible d'obtenir les composés monophasés  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  (x=0,0,005,0,01,0,02,0,03,0,04) cristallisés à 700 °C à partir d'un mélange de  $Ca_{1-x}Mn_xCO_3$  et de  $C_3N_4$ . La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X et affinements Rietveld a permis, d'une part, de détecter la présence d'une phase secondaire de MnO dans les échantillons présentant des valeurs de  $x \ge 0,05$  et d'autre part, 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  $CaCN_2$ . Le système  $Ca_{(1-x)}CN_2: Mn_x$  ( $0 \le x \le 0,1$ ) présente une émission rouge centrée autour de 680 nm à température ambiante avec une bande d'excitation en deçà de 270 nm. Le maximum d'émission est atteint pour 4 %mol de  $Mn^{2+}$ . Des mesures de luminescence en température ont été réalisées entre 296 et 396 K 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.

### III.3. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore ZnCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>

Le troisième matériau étudié dans ce chapitre est le carbodiimide de zinc  $ZnCN_2$ . Contrairement aux matrices  $SrCN_2$  et  $CaCN_2$ , il n'existe aucune étude dans la littérature reportant un dopage de cette matrice. Dans cette partie, nous reportons pour la première fois l'étude de la matrice  $ZnCN_2$  dopé  $Mn^{2+}$ . Nous rappellerons, dans un premier temps, les conditions de synthèse des poudres  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  étudiées ( $0 \le x \le 0,1$ ). Puis, nous présenterons les résultats obtenus lors de leurs caractérisations physico-chimiques : analyses structurales (DRX), morphologiques (MEB) et élémentaires (EDS, dosage Oxygène/Azote). Enfin, nous nous intéresserons à leurs propriétés optiques : absorption (réflexion diffuse), étude de la photoluminescence et de sa stabilité en température.

#### III.3.1. Synthèse des poudres ZnCN<sub>2</sub> dopées Mn<sup>2+</sup>

Des essais préliminaires de synthèse de  $ZnCN_2$  à partir d'un hydroxy-carbonate de zinc préalablement obtenu par co-précipitation et de nitrure de carbone ont conduit à l'obtention de  $ZnCN_2$  avec une quantité non négligeable d'oxyde de zinc ZnO. Toutefois, l'ajustement du protocole de synthèse par l'utilisation d'un précurseur oxalate de zinc  $(ZnC_2O_4)$  a conduit à l'obtention de carbodiimide de zinc monophasé. Le protocole de synthèse des précurseurs oxalates est identique à

celui des précurseurs carbonates ; on remplace seulement le carbonate de sodium par de l'oxalate d'ammonium.

Les composés  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  (x=0,0,005,0,01,0,02,0,03,0,04,0,05 et 0,1) ont été synthétisés selon la procédure décrite dans le chapitre III. 500 mg des précurseurs oxalates  $Zn_{1-x}Mn_xC_2O_4$  ( $0 \le x \le 0,1$ ), synthétisés préalablement par co-précipitation à partir de nitrate de zinc  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Sigma \ Aldrich, 98\%)$ , de chlorure de manganèse  $(MnCl_2 \cdot 4H_2O - Alfa \ Aesar, 99\%)$  et oxalate d'ammonium (( $COONH_4$ ) $_2 \cdot H_2O - Alfa \ Aesar, \ge 99\%$ ), sont mélangés avec du nitrure de carbone (ratio massique = 1:2 – ratio molaire  $\approx 1:4,1$ ). Les mélanges obtenus sont ensuite placés dans un creuset en alumine puis dans un four tubulaire. Le four est purgé 15 min sous  $N_2$  avant de passer sous flux d'ammoniac de  $12 \ L.h^{-1}$ . Le four est ensuite chauffé à  $600 \ ^{\circ}C$  pendant 1 h avec une montée en température fixée à  $10 \ ^{\circ}C.min^{-1}$ . Après retour à température ambiante, les poudres  $2n_{1-x}Mn_xCN_2$ , dont les colorations varient de blanc à blanc crème en fonction de l'augmentation du taux de dopage, sont collectées, broyées dans un mortier en agate et stockées en boîte à gants.

Notons ici que la température de 600 °C a été choisie par rapport à la stabilité de ZnCN₂ sous atmosphère réductrice. Des études préliminaires réalisées au laboratoire ont montré que celui-ci se décompose rapidement sous atmosphère d'ammoniac à partir de 650 °C.

#### III.3.2. Caractérisations physico-chimiques

#### III.3.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

L'ensemble des échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction X, reportés sur la Figure III-23a, s'indexent parfaitement dans la maille quadratique de  $ZnCN_2$  (groupe d'espace  $I\overline{4}2d$ , fiche COD #201-1886). Les pics de diffraction fins et intenses attestent d'une bonne cristallisation des échantillons. Cependant, l'apparition d'une phase secondaire attribuée à  $MnCN_2$  (groupe d'espace  $R\overline{3}m$ , fiche COD #110-0722) est observée pour des valeurs de  $x \ge 0,04$  comme en atteste la présence des raies (003) et (10 $\overline{2}$ ) situées respectivement à 18,54° et 33,22° (Figure III-23b). Des affinements de type Rietveld ont par la suite été réalisés sur la série d'échantillons. Pour chaque affinement, les atomes de zinc et de manganèse ont été considérés comme occupant le même site cristallographique (position de wyckoff : 8d), les taux d'occupation respectifs ont été calculés à partir des compositions chimiques visées. Le même facteur thermique a été appliqué pour tous les atomes occupant le site du zinc et les taux d'occupation n'ont pas été affinés. Les résultats des affinements pour l'ensemble des échantillons sont donnés dans le Tableau III-9. Le profil des affinements étant très similaire entre les échantillons, seuls l'affinement et les paramètres structuraux de  $Zn_{0.98}Mn_{0.02}CN_2$  sont présentés sur la Figure III-24 et le Tableau III-10 respectivement (cf. annexe C.4

pour les affinements et les paramètres structuraux des autres échantillons). Les faibles valeurs des indicateurs statistiques  $R_{bragg}$  et  $\chi^2$  témoignent d'une bonne qualité des affinements pour l'ensemble de la série d'échantillons. Notons également que la phase secondaire  $MnCN_2$  a été prise en compte lors de l'affinement des échantillons présentant une valeur de  $x \ge 0,05$ .

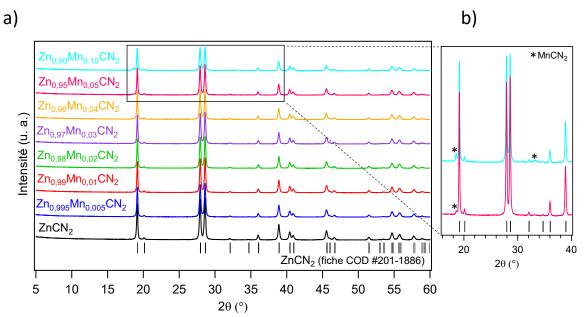


Figure III-23 : a) Diagrammes de diffraction X des échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ). b) Zoom sur les diagrammes de diffraction X des échantillons  $Zn_{0,95}Mn_{0,05}CN_2$  et  $Zn_{0,90}Mn_{0,10}CN_2$  entre 16° et 40°

Tableau III-9 : Résultats des affinements Rietveld des échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  (0  $\leq x \leq 0,1$ )

Mn <sup>2+</sup> (%)	0	0,5	1	2	3	4	5	10
Groupe d'es	pace, Z Qua	adratique <i>, 1</i> 42	<i>d</i> (n° 122), 8					
Paramètres	de maille							
a (Å)	8,8113(4)	8,8122(4)	8,8136(3)	8,8167(3)	8,8174(1)	8,8181(4)	8,8181(4)	8,8169(6)
c (Å)	5,4308(3)	5,4317(3)	5,4326(1)	5,4341(3)	5,4356(2)	5,4363(3)	5,4363(3)	5,4355(5)
V (ų)	421,65(4)	421,81(2)	422,00(3)	422,42(1)	422,60(3)	422,72(3)	422,73(4)	422,54(5)
Figures de n	nérite							
$R_p$ (%)	6,76	6,80	6,69	6,81	6,87	7,35	7,31	9,99
$R_{wp}$ (%)	7,97	7,99	7,66	7,69	7,72	8,06	8,14	10,7
$R_{exp}$ (%)	5,42	5,50	5,53	5,68	5,80	5,94	6,04	7,12
R <sub>bragg</sub>	1,96	1,89	1,40	1,74	1,57	1,85	1,82	1,75
<b>X</b> <sup>2</sup>	2,16	2,11	1,92	1,83	1,77	1,84	1,79	2,25

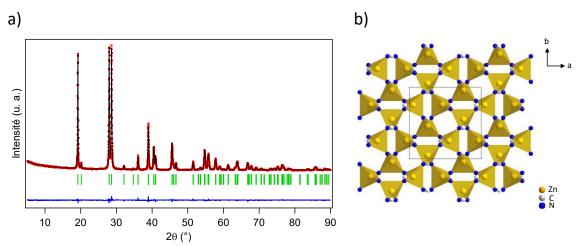


Figure III-24 : a) Exemple d'affinement Rietveld de  $Zn_{0,98}Mn_{0,02}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg.

b) Structure cristallographique de  $ZnCN_2$ 

Tableau III-10 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotrope et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans  $Zn_{0,98}Mn_{0,02}CN_2$ 

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Ų)	Occupation
Zn	8d	0,9532(1)	1/4	1/8	0,87(4)	0,98
Mn	8d	0,9532(1)	1/4	1/8	0,87(4)	0,02
С	8d	3/4	0,065(9)	3/8	1,0(2)	1
N	16e	0,8071(5)	0,0711(5)	0,1700(8)	0,4(1)	1

La structure cristallographique de ZnCN<sub>2</sub> basée sur l'affinement Rietveld est illustrée sur la Figure III-24b. Elle consiste en un réseau tri-dimensionnel de tétraèdres [ZnN<sub>4</sub>] partageant leurs sommets, l'azote se trouvant dans un environnement triangulaire formé de deux atomes de zinc et de l'atome de carbone du motif [N=C=N]. Les tétraèdres sont légèrement déformés conduisant à deux longueurs de liaison Zn-N de l'ordre de 1,98 Å et 2,04 Å. Le motif [N=C=N] est symétrique avec une longueur de liaison C-N de l'ordre de 1,21 Å mais légèrement distordue (NCN: 174,1°). A titre de comparaison, Becker *et al.* ont reporté des longueurs de liaison Zn-N identiques et une longueur de liaison C-N de l'ordre 1,22 Å avec un angle NCN de 176,3° [33].

La Figure III-25 présente l'évolution des paramètres de la maille élémentaire, a et c, ainsi que celle du volume V des échantillons en fonction des concentrations de dopage en manganèse. L'augmentation linéaire des paramètres de maille (a,c) et du volume V, avec l'augmentation du taux de dopage en  $Mn^{2+}$  jusqu'à une concentration en  $Mn^{2+}$  de 3 %mol, confirme l'insertion de  $Mn^{2+}$  au sein de la matrice. Cette légère augmentation s'explique par la substitution progressive des ions  $Zn^{2+}$   $(r_{Zn^{2+}} = 0,60 \text{ Å})$  par le dopant  $Mn^{2+}$   $(r_{Mn^{2+}} = 0,66 \text{ Å})$  de rayon ionique supérieur en coordinence IV [1]. Les paramètres de maille restent ensuite plus ou moins constants jusqu'à un taux de dopage en  $Mn^{2+}$  de 10 %mol en raison de la formation de la phase secondaire  $MnCN_2$ .

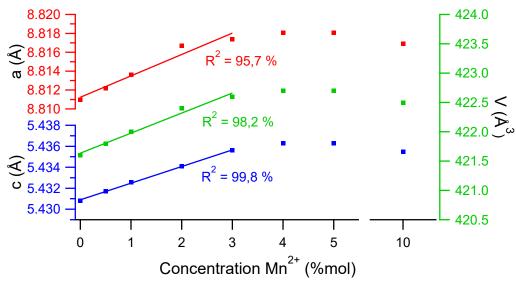


Figure III-25 : Evolution des paramètres de maille a, c et du volume V des échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ) en fonction de la concentration de  $Mn^{2+}$ 

#### III.3.2.2 <u>Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage</u>

Les clichés MEB réalisés sur les échantillons ZnCN<sub>2</sub> et Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> sont présentés sur la Figure III-26. Dans les deux cas, nous sommes en présence d'agglomérats mesurant quelques microns. Les particules élémentaires présentent un début de frittage (formation de ponts, caractéristique du stade initial). Leurs tailles nanométriques, estimées inférieures à 100 nm, sont à mettre en relation avec les conditions « douces » de la réaction de synthèse opérant à basse température (600 °C) pour seulement 1 h.

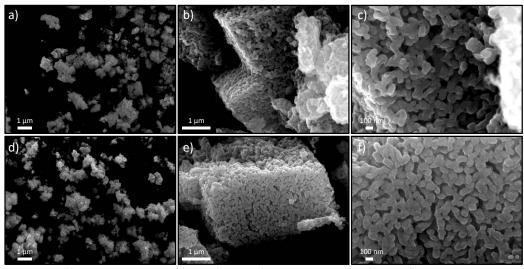


Figure III-26 : Clichés MEB des poudres ZnCN<sub>2</sub> (a, b et c) et Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> (d, e et f) sous une tension de 20 kV

#### III.3.2.3 <u>Analyses élémentaires</u>

En complément des analyses de diffraction des rayons X, des dosages chimiques ont été effectués sur chacun des échantillons pour contrôler les concentrations de dopant ainsi que les taux en azote et en oxygène. Les données obtenues regroupées dans le Tableau III-11 montrent que les quantités en Mn²+ dans chaque échantillon sont cohérentes avec les valeurs ciblées. Les teneurs en azote sont également concordantes avec les valeurs calculées, dans les limites de l'erreur expérimentale. Concernant la quantité d'oxygène présente dans les échantillons, elle ne dépasse pas les 1 %M.

Tableau III-11 : Résultats des analyses élémentaires des échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$ 

	Zn %at	Mn %at	N %M <sub>exp.</sub>	N %M <sub>calc</sub> .	ΔN %*	0 %M
ZnCN <sub>2</sub>	100	-	26,69	26,57	0,45	0,30
$Zn_{0,995}Mn_{0,005}CN_2$	99,45	0,55	27,54	26,58	3,61	0,40
$Zn_{0,99}Mn_{0,01}CN_2$	98,72	1,28	27,00	26,60	1,50	0,57
$Zn_{0,98}Mn_{0,02}CN_2$	98,03	1,97	27,63	26,62	3,79	0,32
$\textbf{Zn}_{0,97}\textbf{Mn}_{0,03}\textbf{CN}_2$	96,78	3,22	26,72	26,64	0,30	0,39
$Zn_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$	96,11	3,89	27,51	26,67	3,15	0,37
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}CN_2$	94,72	5,28	27,68	26,70	3,67	0,36
$Zn_{0,90}Mn_{0,10}CN_{2}$	89,59	10,41	26,60	26,83	0,86	0,91

<sup>\*</sup>Déviation du taux d'azote expérimental par rapport à la valeur théorique

#### III.3.2.4 <u>Analyses calorimétriques et thermogravimétriques</u>

Une analyse thermogravimétrique, couplée à une analyse calorimétrique, a été menée sur l'échantillon  $ZnCN_2$  non dopé. Cette analyse réalisée sous air simulé ( $N_2/O_2 - 80$  %vol/20 %vol) et sous azote vise à caractériser la résistance des poudres à l'oxydation et leur stabilité thermique dans une gamme de températures allant de 20 à 985 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### III.3.2.4.1 Résistance à l'oxydation

L'analyse DSC – ATG sous air simulé, présentée sur la Figure III-27, montre une perte de masse de 23,55 % à partir de 558 °C associée à un phénomène exothermique correspondant à l'oxydation de  $ZnCN_2$  en ZnO (gain de masse théorique : 22,76 %). On en conclut que la matrice  $ZnCN_2$  est stable jusqu'à environ 550 °C sous air. Au-delà de cette température,  $ZnCN_2$  s'oxyde en oxyde ZnO.

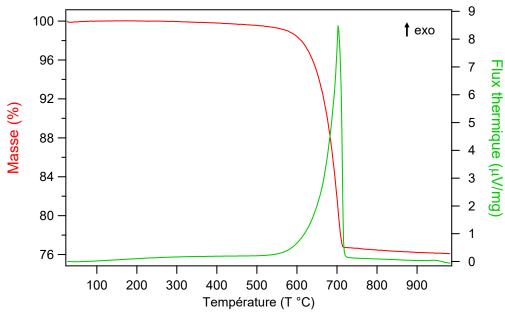


Figure III-27 : Courbes DSC – ATG du composé ZnCN₂ non dopé sous air simulé

#### III.3.2.4.2 Stabilité thermique sous atmosphère d'azote

Sous atmosphère d'azote, l'analyse ATG – DSC, présentée sur la Figure III-28, montre une perte de masse s'amorçant à 744 °C et qui se poursuit au-delà de 985 °C. La matrice ZnCN<sub>2</sub> présente ainsi une moins bonne stabilité que les matrices SrCN<sub>2</sub> et CaCN<sub>2</sub> sous atmosphère d'azote.

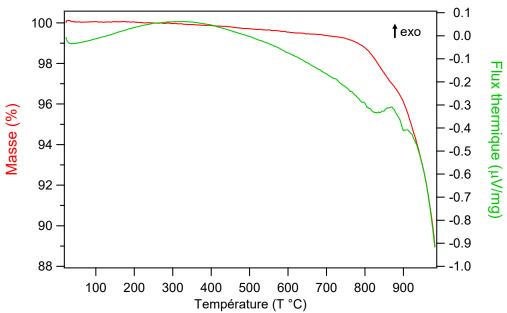


Figure III-28 : Courbes DSC – ATG du composé ZnCN2 non dopé sous N2

#### III.3.3. Caractérisations optiques

#### III.3.3.1 Spectroscopie UV-Vis

Les spectres de réflexion diffuse des échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ) sont donnés sur la Figure III-29. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. L'échantillon non dopé présente un double bord d'absorption. Le premier situé vers 250 nm, correspondant après transformée de Kubelka Munk à un gap optique d'environ 4,8 eV, est attribué aux transitions entre les bandes de valence et de conduction de la matrice hôte ZnCN<sub>2</sub> susceptibles de se produire entre les niveaux 2p(N) situés en haut de la bande de valence et les niveaux 4s(Zn) situés en bas de la bande de conduction [34]. Le second bord positionné aux alentours de 375 nm est quant à lui attribué à la présence de défauts associés aux traces d'oxygène (états 2p(O)) au sein de la matrice et correspondant à des énergies de transitions électroniques similaires à celle reportée entre les états 2p(O) et 4s(Zn) dans l'oxyde de zinc [35]. En ce qui concerne les échantillons dopés, une bande d'absorption supplémentaire peut être observée autour de 260 – 280 nm qui se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque le taux en manganèse augmente. De manière analogue aux composés CaCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, cette bande peut être attribuée à la présence de niveaux 3d(Mn) dans la bande interdite de la matrice ZnCN2. La variation de coloration des poudres allant du blanc au blanc crème est attribuée à l'absorption de l'ion Mn<sup>2+</sup> dans le domaine du visible (transitions électroniques  $3d \rightarrow 3d$ ).

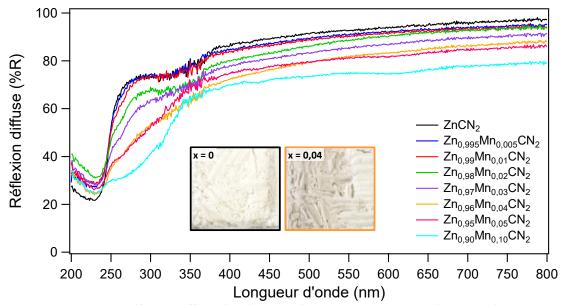


Figure III-29 : Spectres de réflexion diffuse réalisés sur les échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,1$ ). Insert : Aspect des poudres  $ZnCN_2$  et  $Zn_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$  sous lumière du jour

#### III.3.3.2 Propriétés de photoluminescence

Les propriétés de photoluminescence des échantillons ont ensuite été étudiées. Les spectres de photoluminescence obtenus sont présentés sur la Figure III-30. Les spectres d'excitation ont été enregistrés en fixant la longueur d'onde d'émission à 585 nm tandis que les spectres d'émission ont été enregistrés à 270 nm. Les spectres d'excitation des échantillons présentant des distributions spectrales similaires, seul celui de Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> est représenté. Les mesures ont été réalisées à température ambiante ; les intensités ont été normalisées par rapport à l'échantillon le plus efficace. La Figure III-31 montre l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en manganèse.

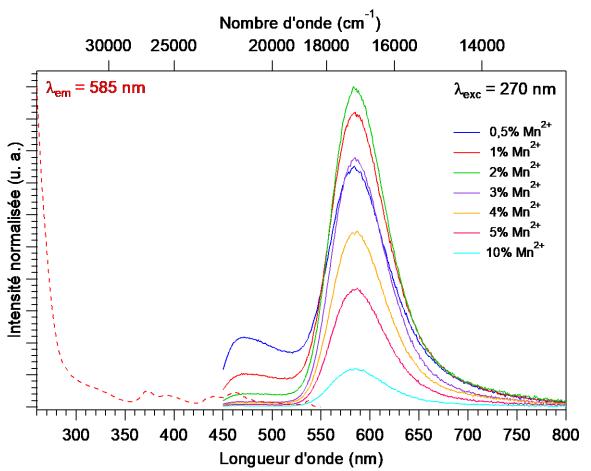


Figure III-30 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}$  = 585 nm) et d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm) normalisés des échantillons dopés  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  (0,005  $\leq x \leq$  0,1) à 300 K

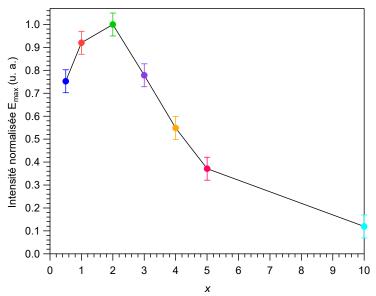


Figure III-31 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction du taux de dopage des échantillons dopés  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  (0,005  $\leq x \leq$  0,1). Barre d'incertitude =  $\pm$ 0,05

Le spectre d'excitation présente plusieurs bandes d'absorption. La première, située autour de 270 nm, est la plus intense. Elle correspond à l'absorption de la matrice hôte. Les suivantes, beaucoup moins intenses, s'étalent sur une gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 550 nm. Elles sont attribuées aux transitions électroniques entre le niveau fondamental et les niveaux excités du Mn<sup>2+</sup> [24]. Concernant les spectres d'émission, les échantillons dont les taux de dopage varient entre 0,5 et 2 %mol présentent une bande d'émission supplémentaire par rapport aux échantillons présentant des taux de dopage supérieurs à 2 %. Cette bande située entre 450 nm et 530 nm est attribuée à la luminescence intrinsèque de la matrice ZnCN2 dont les propriétés optiques seront abordées plus en détails dans le chapitre suivant. L'intensité de cette bande diminue en fonction de l'augmentation du taux de dopage et disparaît complètement pour des taux de dopage en Mn<sup>2+</sup> supérieurs à 2 %mol. La large bande d'émission centrée à environ 585 nm (FWMH estimée à 66 nm pour l'échantillon  $Zn_{0,98}Mn_{0,02}CN_2$ ) correspond aux transitions  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  du  $Mn^{2+}$ . La présence d'une seule bande liée à l'émission du manganèse indique que l'ion Mn<sup>2+</sup> n'occupe qu'un seul site au sein du réseau hôte, à savoir celui de Zn<sup>2+</sup> en site tétraédrique. L'obtention de cette émission orange est en bon accord avec celles déjà observées dans des matrices azotées où l'ion Mn<sup>2+</sup> se trouve également en substitution de l'ion Zn<sup>2+</sup>, en site tétraédrique. A titre d'exemple, nous pouvons citer les luminophores MgSiN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> ou encore ZnSiN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> qui présentent des bandes d'émission centrées respectivement à 625 nm et 620 nm [24,36]. Le taux optimal d'ions Mn<sup>2+</sup> au sein de la matrice hôte ZnCN₂ est estimé à 2 %mol (Figure III-31). Au-delà de cette concentration, l'intensité lumineuse décroît du fait de l'auto-extinction de la luminescence par concentration, mais aussi probablement à cause de la présence de MnCN₂ comme phase secondaire à partir d'un taux de dopage de 4 %mol.

On notera également que la bande d'émission du composé ZnCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> centrée à 585 nm se situe à plus basse longueur d'onde que celle du composé CaCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> centrée à 680 nm. Cette différence est liée à l'influence de la coordinence de l'ion sur la force du champ cristallin. Dans la matrice ZnCN<sub>2</sub>, l'ion Mn<sup>2+</sup> occupe un site tétraédrique tandis qu'il est en site octaédrique dans CaCN<sub>2</sub>, entraînant un effet du champ cristallin moins important dans ZnCN<sub>2</sub>. En accord avec le diagramme de Tanabe-Sugano pour une configuration d<sup>5</sup>, il en résulte une position du niveau émetteur <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>4</sup>G) de l'ion Mn<sup>2+</sup> à plus haute énergie que dans la matrice CaCN<sub>2</sub>, ce qui se traduit par une émission à plus basse longueur d'onde [37].

Une étude de déclin de luminescence, mesurant la décroissance de l'intensité lumineuse du niveau excité  ${}^4T_{1g}({}^4G)$  du Mn²+ sous excitation à 284 nm à température ambiante, a été réalisée sur l'échantillon le plus performant Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> (Figure III-32). Une durée de vie moyenne du niveau excité a été déterminée à partir de trois mesures indépendantes dont les données obtenues sont regroupées dans le Tableau III-12. Le fit des données a été réalisé à partir d'une fonction biexponentielle, indiquant que probablement, la désexcitation peut se produire à partir de deux centres émetteurs. Le temps de décroissance moyen associé à la première exponentielle est de 0,4(1) ms. La seconde composante, moins rapide, est égale à 3,6(1) ms. La valeur 0,4(1) ms est possiblement liée à des phénomènes de désexcitation impliquant des défauts de la matrice. La valeur 3,6(1) ms est, quant à elle, associée à Mn²+, l'ordre de grandeur de la milliseconde étant, en effet, comparable à ce qui est habituellement mesuré dans les matrices dopées avec du Mn²+ [38].

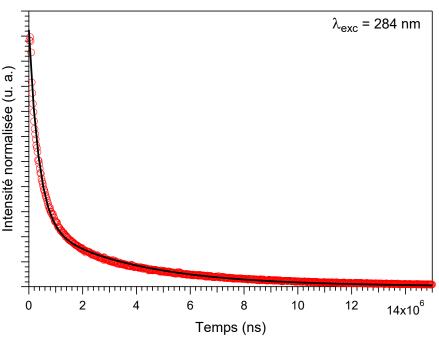


Figure III-32 : Courbe de déclin de luminescence de l'échantillon Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>

Tableau III-12 : Mesures de durée de vie de fluorescence de l'échantillon Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>

$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right)$							
Coefficients	Mesure n°1	Mesure n°2	Mesure n°3				
A <sub>1</sub>	0,768	0,770	0,769				
τ <sub>1</sub> (ms)	0,36	0,36	0,36				
A <sub>2</sub>	0,254	0,255	0,253				
τ <sub>2</sub> (ms)	3,58	3,57	3,58				

Une estimation des coordonnées colorimétriques a également été réalisée à partir du spectre d'émission de  $Zn_{0,98}Mn_{0,02}CN_2$ . Les coordonnées suivantes ont été obtenues : x=0,53; y=0,45; le point correspondant est reporté sur le diagramme trichromatique de la Figure III-33. Une photographie de la poudre sous excitation UV à 254 nm y est également présentée.

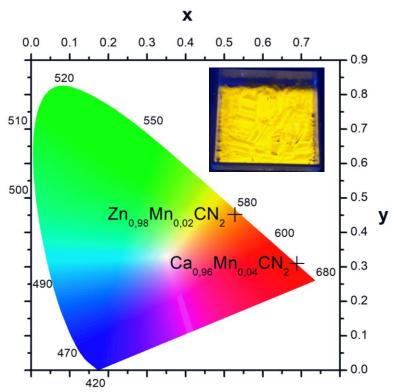


Figure III-33 : Coordonnées colorimétriques et photographie sous UV (254 nm) du composé Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub>. Les coordonnées colorimétriques du composé Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> ont été ajoutées à titre de comparaison

Enfin, l'influence de la température sur les propriétés d'émission a également été étudiée. Les spectres d'émission enregistrés à 270 nm entre 293 et 385 K sont présentés sur la Figure III-34. La Figure III-35 représente l'évolution de l'intensité de luminescence normalisée en fonction de la température. L'intensité d'émission de Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> décroît drastiquement de l'ordre de 90 % entre 293 et 385 K. La température à laquelle l'intensité de l'émission est réduite de 50 % (T<sub>1/2</sub>) est d'environ

330 K. Notons ici que le phénomène s'est montré complètement réversible. Comme mentionné dans le cas de CaCN<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, l'extinction de la luminescence peut également être attribuée à des mécanismes de relaxation vibrationnelle et d'ionisation thermique. Notons toutefois que dans le cas de ZnCN<sub>2</sub> et comme le laisse supposer la présence de bandes d'absorption et d'émission secondaires sur les spectres de réflexion diffuse et de photoluminescence, des défauts localisés dans la bande interdite peuvent aussi éventuellement jouer le rôle de centres de recombinaison non radiative. Ce point sera discuté plus en détails dans le chapitre suivant.

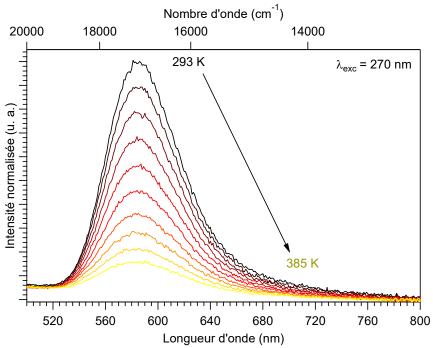


Figure III-34 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm) de  $Zn_{0,98}Mn_{0,02}CN_2$  à différentes températures (293 – 385 K)

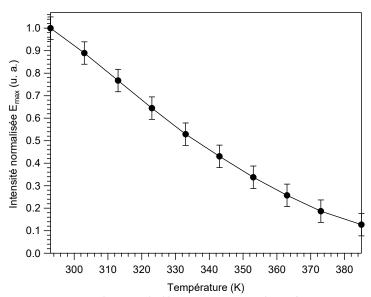


Figure III-35 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la température. Barre d'incertitude =  $\pm 0,05$ 

#### III.3.4. Conclusion

Dans cette dernière partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et optiques de  $ZnCN_2$ :  $Mn^{2+}$ . Des composés monophasés  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  (x=0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03) cristallisés ont été obtenus en seulement 1 h à 600 °C à partir d'un mélange de  $Zn_{1-x}Mn_xC_2O_4$  et de  $C_3N_4$ . La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X a montré l'apparition d'une phase secondaire identifiée comme  $MnCN_2$  dans les échantillons présentant des valeurs de  $x \ge 0,04$  tandis que les affinements Rietveld ont mis en évidence une augmentation linéaire des paramètres de maille jusqu'à un taux de dopage de 3 %mol en  $Mn^{2+}$  confirmant la substitution des cations  $Zn^{2+}$  par  $Mn^{2+}$  au sein de la matrice  $ZnCN_2$ . 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 %mol de  $Mn^{2+}$  et des mesures de luminescence en température entre 293 et 385 K indiquent une décroissance de l'intensité d'émission de l'ordre de 90 % jusqu'à 385 K de manière complètement réversible.

#### III.4. Conclusion Chapitre III

Dans ce chapitre, les propriétés structurales et optiques des matrices  $SrCN_2$ :  $Eu^{2+}$ ,  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  et  $ZnCN_2$ :  $Mn^{2+}$  préparées par une nouvelle voie de synthèse ont été étudiées.

Dans un premier temps, nous avons montré qu'il était possible de préparer sélectivement les deux polymorphes α et β-SrCN<sub>2</sub> dopés Eu<sup>2+</sup> de manière reproductible dans des conditions expérimentales similaires par ajustement du rayon moyen du cation grâce à la substitution du strontium par du baryum ou du calcium. Une étude de l'influence de la structure cristalline sur les propriétés de photoluminescence de SrCN<sub>2</sub> dopé Eu<sup>2+</sup> a été réalisée. Les deux phases présentent une émission rouge à 77 K avec des pics à 620 nm pour les composés Sr<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,93</sub>Ca<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> et à 630 nm pour Sr<sub>0,93</sub>Ba<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,02</sub>CN<sub>2</sub> sous excitation à 440 nm. Cependant, une extinction thermique très rapide de la luminescence a été observée avec l'augmentation de la température, et ce pour les deux polymorphes. Les températures auxquelles l'intensité de l'émission est réduite de 50 % se situent entre 82 K et 87 K, et l'émission est complètement éteinte à 197 K, rendant ces luminophores incompatibles en l'état pour une application LED qui nécessite une stabilité thermique bien meilleure.

Ensuite, les propriétés luminescentes et structurales du système  $Ca_{(1-x)}CN_2:Mn_x$   $(0 \le x \le 0,1)$  ont été abordées. La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X 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  $CaCN_2$ . Le système  $Ca_{(1-x)}CN_2:Mn_x$   $(0 \le x \le 0,1)$  présente une émission rouge centrée autour de 680 nm à température ambiante avec une

bande d'excitation en deçà de 270 nm. Le maximum d'émission est atteint pour 4 % de Mn<sup>2+</sup>. Des mesures de luminescence en température ont été réalisées entre 296 et 396 K 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.

Enfin, nous avons reporté pour la première fois les propriétés luminescentes du système  $Zn_{(1-x)}CN_2:Mn_x$  ( $0 \le x \le 0,1$ ). La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X a montré 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  $ZnCN_2$ . 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 293 et 385 K indiquent une décroissance de l'ordre de 90 % jusqu'à 385 K de manière complètement réversible.

#### Références

- [1] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. A. 32 (1976) 751–767.
- [2] S. Yuan, Y. Yang, F. Chevire, F. Tessier, X. Zhang, G. Chen, Photoluminescence of Eu<sup>2+</sup>-Doped Strontium Cyanamide: A Novel Host Lattice for Eu<sup>2+</sup>, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3052–3055.
- [3] M. Krings, G. Montana, R. Dronskowski, C. Wickleder, α-SrNCN:Eu<sup>2+</sup> A Novel Efficient Orange-Emitting Phosphor, Chem. Mater. 23 (2011) 1694–1699.
- [4] S. Yuan, Investigation on preparation and photoluminescence properties of phosphors used for near ultraviolet and / or blue LEDs, These de doctorat, Université de Rennes, 2010.
- [5] U. Berger, W. Schnick, Syntheses, crystal structures, and vibrational spectroscopic properties of MgCN<sub>2</sub>, SrCN<sub>2</sub>, and BaCN<sub>2</sub>, J. Alloys Compd. 206 (1994) 179–184.
- [6] M. Krings, M. Wessel, W. Wilsmann, P. Müller, R. Dronskowski, Temperature-Dependent Synthetic Routes to and Thermochemical Ranking of  $\alpha$  and  $\beta$ -SrNCN, Inorg. Chem. 49 (2010) 2267–2272.
- [7] W. Liao, R. Dronskowski, β-Strontium carbodi-imide, Acta Cryst E. 60 (2004) i124–i126.
- [8] A. Hasegawa, A. Yanase, Electronic structure of Sr monochalcogenides, J. Phys. C Solid State Phys. 13 (1980) 1995–1999.
- [9] O.E. Taurian, M. Springborg, N.E. Christensen, Self-consistent electronic structures of MgO and SrO, Solid State Commun. 55 (1985) 351–355. https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90622-2.
- [10] T. Jiang, B. Polteau, Y. Farré, L. Cario, C. Latouche, Y. Pellegrin, M. Boujtita, F. Odobel, F. Tessier, F. Cheviré, S. Jobic, Experimental and Theoretical Evidences of p-Type Conductivity in Nickel Carbodiimide Nanoparticles with a Delafossite Structure Type, Inorg. Chem. 56 (2017) 7922–7927.
- [11] Y.Q. Li, J.E.J. van Steen, J.W.H. van Krevel, G. Botty, A.C.A. Delsing, F.J. DiSalvo, G. de With, H.T. Hintzen, Luminescence properties of red-emitting M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M=Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors, J. Alloys Compd. 417 (2006) 273–279.
- [12] Y. Masubuchi, S. Nishitani, A. Hosono, Y. Kitagawa, J. Ueda, S. Tanabe, H. Yamane, M. Higuchi, S. Kikkawa, Red-emission over a wide range of wavelengths at various temperatures from tetragonal BaCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, J. Mater. Chem. C. 6 (2018) 6370–6377.
- [13] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, 1994.
- [14] M. Kubus, C. Castro, D. Enseling, T. Jüstel, Room temperature red emitting carbodiimide compound Ca(CN<sub>2</sub>):Mn<sup>2+</sup>, Opt. Mater. 59 (2016) 126–129.
- [15] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, Synthesis, Crystal Structure, and Properties of MnNCN, the First Carbodiimide of a Magnetic Transition Metal, Inorg. Chem. 44 (2005) 3001–3003.
- [16] N.G. Vannerberg, The crystal structure of calcium carbodiimide, 16 (1962) 2263–2266.
- [17] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, Phys. Rev. A. 43 (1991) 3161–3164.
- [18] J-M Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, Céramiques et Verres : Principes et techniques d'élaboration, EPFL Press, 2005

- [19] M.N. Rahaman, M.N. Rahaman, Ceramic processing and sintering, CRC Press, Taylor & Francis, 2003.
- [20] A. Hosono, R.P. Stoffel, Y. Masubuchi, R. Dronskowski, S. Kikkawa, Melting Behavior of Alkaline-Earth Metal Carbodiimides and Their Thermochemistry from First-Principles, Inorg. Chem. 58 (2019) 8938–8942.
- [21] M. Springborg, O.E. Taurian, Self-consistent electronic structures of CaO and BaO, J. Phys. C Solid State Phys. 19 (1986) 6347–6355.
- [22] C.W. Raubach, A.F. Gouveia, Y.V.B. de Santana, J.A. Varela, M.M. Ferrer, M.S. Li, E. Longo, Towards controlled synthesis and better understanding of blue shift of the CaS crystals, J. Mater. Chem. C. 2 (2014) 2743–2750.
- [23] T.D. Boyko, R.J. Green, R. Dronskowski, A. Moewes, Electronic Band Gap Reduction in Manganese Carbodiimide: MnNCN, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 12754–12761.
- [24] C.J. Duan, A.C.A. Delsing, H.T. Hintzen, Red emission from Mn<sup>2+</sup> on a tetrahedral site in MgSiN<sub>2</sub>, J. Lumin. 129 (2009) 645–649.
- [25] Z. Zhang, A.C.A. Delsing, P.H.L. Notten, J. Zhao, P. Dorenbos, H.T. Hintzen, Photoluminescence Properties of Red-Emitting Mn<sup>2+</sup> -Activated CaAlSiN <sub>3</sub> Phosphor for White-LEDs, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2 (2013) R70–R75.
- [26] T. Yamase, Emission center of CaS:Mn(x) (x = 0.1, 0.3, 0.8, 1.3 at.%) powders, Inorganica Chim. Acta. 114 (1986) L35–L37.
- J. Nara, S. Adachi, Photoluminescence properties of (Ce³+, Mn²+)-codoped CaCO₃ red phosphor, J. Appl. Phys. 113 (2013) 033519.
- [28] N. Yamashita, S. Maekawa, K. Nakamura, Influence of Paired Mn<sup>2+</sup> Centers on the Luminescence Spectra of CaS:Mn<sup>2+</sup>, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1729.
- [29] L. Shi, Y. Huang, H.J. Seo, Emission Red Shift and Unusual Band Narrowing of Mn<sup>2+</sup> in NaCaPO<sub>4</sub> Phosphor, J. Phys. Chem. A. 114 (2010) 6927–6934.
- [30] C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, A. Morell, Mn<sup>2+</sup> Concentration Effect on the Optical Properties of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn Phosphors, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 524–528.
- [31] F. Chi, X. Wei, B. Jiang, Y. Chen, C. Duan, M. Yin, Luminescence properties and the thermal quenching mechanism of Mn<sup>2+</sup> doped Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> long persistent phosphors, Dalton Trans. 47 (2018) 1303–1311.
- [32] Y.-C. Lin, M. Bettinelli, M. Karlsson, Unraveling the Mechanisms of Thermal Quenching of Luminescence in Ce3+-Doped Garnet Phosphors, Chem. Mater. 31 (2019) 3851–3862.
- [33] M. Becker, M. Jansen, Zinc cyanamide, Zn(CN<sub>2</sub>), Acta Crystallogr. C. 57 (2001) 347–348.
- [34] K. Morita, G. Mera, K. Yoshida, Y. Ikuhara, A. Klein, H.-J. Kleebe, R. Riedel, Thermal stability, morphology and electronic band gap of Zn(NCN), Solid State Sci. 23 (2013) 50–57.
- [35] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, J. Appl. Phys. 83 (1998) 5447–5451.
- [36] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, C. Miura, Y. Shimomura, N. Kijima, M. Shimada, Photo- and thermo-luminescence of zinc silicon nitride doped with divalent manganese, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 1753–1755.

- [37] Q. Zhou, L. Dolgov, A.M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M.D. Dramićanin, M.G. Brik, M. Wu, Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>4+</sup> red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review, J. Mater. Chem. C. 6 (2018) 2652–2671.
- [38] L. Cornu, Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2014.

# Chapitre IV Les luminophores émettant du bleu au rouge : CaCN<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>, CaCN<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Mn<sup>2+</sup> et ZnCN<sub>2</sub>

# Chapitre IV : Les luminophores émettant du bleu au rouge : $CaCN_2$ : $Ce^{3+}$ , $CaCN_2$ : $Ce^{3+}$ , $Mn^{2+}$ et $ZnCN_2$

I۷	1.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN₂ : Ce³+	148
	IV.1.1. Synthèse des poudres CaCN <sub>2</sub> dopées Ce <sup>3+</sup>	148
	IV.1.2. Caractérisations physico-chimiques	149
	IV.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	149
	IV.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	151
	IV.1.2.3 Analyses élémentaires	152
	IV.1.3. Caractérisations optiques	153
	IV.1.3.1 Spectroscopie UV-Vis	153
	IV.1.3.2 Propriétés de photoluminescence	154
	IV.1.4. Conclusion	160
I۷	.2. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN <sub>2</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	160
	IV.2.1. Synthèse des poudres CaCN <sub>2</sub> co-dopées Ce <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	161
	IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques	161
	IV.2.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	161
	IV.2.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage	163
	IV.2.2.3 Analyses élémentaires	164
	IV.2.3. Caractérisations optiques	165
	IV.2.3.1 Spectroscopie UV-Vis	165
	IV.2.3.2 Propriétés de photoluminescence	166
	IV.2.4. Conclusion	171
I۷	.3. Etude de la luminescence intrinsèque de ZnCN₂ préparé à partir de la voie C₃N₄	172
	IV.3.1. Caractérisations physico-chimiques	172
	IV.3.1.1 Etude structurale par diffraction des rayons X	172
	IV 3.1.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electropique à Balavage	174

## Chapitre IV : Les luminophores émettant du bleu au rouge : $CaCN_2$ : $Ce^{3+}$ , $CaCN_2$ : $Ce^{3+}$ , $Mn^{2+}$ et $ZnCN_2$

Références	183
IV.4. Conclusion Chapitre IV	181
IV.3.3. Conclusion	181
IV.3.2.2 Propriétés de photoluminescence	177
IV.3.2.1 Spectroscopie UV-Vis	176
IV.3.2. Caractérisations optiques	176
IV.3.1.3 Analyses élémentaires	175

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les luminophores  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  et  $ZnCN_2$ :  $Mn^{2+}$  présentent, à température ambiante, des propriétés d'émission dans l'orange-rouge intéressantes. Cependant en raison d'un domaine d'excitation de longueurs d'onde inférieures à 270 nm, ils sont inadaptés pour une application LED bleue ( $\lambda_{ex}$ : 450-480 nm) ou LED proche UV ( $\lambda_{ex}$ : 365-390 nm). L'objectif est ici de modifier les propriétés d'excitation de ces luminophores dans le but de les rendre compatibles pour une application LED. Le co-dopage est fréquemment employé pour modifier les propriétés d'excitation et d'émission d'un luminophore. Comme abordé dans le chapitre I, cette approche consiste à insérer des ions luminescents supplémentaires dans la matrice pour pouvoir bénéficier de leurs propriétés optiques spécifiques. En se basant sur les études de matrices co-dopées à base de  $Mn^{2+}$  reportées dans la littérature, nous avons sélectionné, comme potentiel co-dopant, l'ion  $Ce^{3+}$  qui présente généralement des bandes d'absorption entre 350 et 450 nm [1–3]. Ainsi, l'ion  $Ce^{3+}$  après excitation entre 350 et 450 nm peut transférer son énergie et activer l'émission de l'ion  $Mn^{2+}$  comme illustré sur la Figure IV-1.

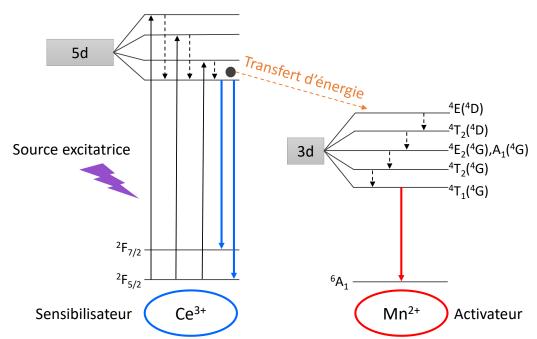


Figure IV-1 : Schéma illustrant le principe d'un transfert d'énergie entre Ce<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>

Dans ce chapitre, nous présenterons uniquement le cas d'un co-dopage  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$  au sein de la matrice  $CaCN_2$ . La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du composé  $CaCN_2$  uniquement dopé  $Ce^{3+}$ . Dans un second temps, nous étudierons l'influence d'un co-dopage  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$ 

sur les propriétés de photoluminescence du composé CaCN<sub>2</sub>. Nous y verrons notamment dans quelle mesure le contrôle du transfert d'énergie via les taux de dopants peut permettre de moduler le profil du spectre d'émission résultant respectivement de la contribution bleue du Ce<sup>3+</sup> et rouge du Mn<sup>2+</sup> dans le but d'obtenir un luminophore à très large bande d'émission. Enfin dans une dernière partie, la luminescence bleue intrinsèque du composé ZnCN<sub>2</sub> associée à une large bande d'émission s'étendant entre 360 et 700 nm sera étudiée. Nous nous attacherons à y décrire les mécanismes pouvant être à l'origine de cette luminescence.

#### IV.1. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore CaCN<sub>2</sub> : Ce<sup>3+</sup>

Avant tout essai de co-dopage Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> de la matrice CaCN<sub>2</sub>, il est nécessaire de connaître les propriétés de la matrice uniquement dopée Mn<sup>2+</sup> (cf. III.2) ou Ce<sup>3+</sup> afin de bien comprendre les propriétés de photoluminescence de la matrice co-dopée. A ce jour, les propriétés de photoluminescence de CaCN<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup> n'ont jamais été reportées dans la littérature. L'objectif de cette étude est ainsi de s'assurer qu'elles sont compatibles pour une application LED afin d'envisager le co-dopage avec Mn<sup>2+</sup>.

Dans cette partie, nous rappellerons, dans un premier temps, les conditions de synthèse des poudres  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,04$ ) étudiées. Puis nous présenterons les résultats des caractérisations physico-chimiques : analyses structurales (DRX), morphologiques (MEB) et élémentaires (EDS, dosage Oxygène/Azote). Enfin, nous nous intéresserons à leurs propriétés optiques : absorption (réflexion diffuse), étude de la photoluminescence et de sa stabilité en température.

#### IV.1.1. Synthèse des poudres CaCN<sub>2</sub> dopées Ce<sup>3+</sup>

Les composés  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  (x=0,003,0,005,0,01,0,015,0,02,0,03 et 0,04) ont été synthétisés dans les mêmes conditions que leurs homologues dopés  $Mn^{2+}$ . Les précurseurs  $Ca_{1-x}Ce_xCO_3$  ( $0 \le x \le 0,04$ ), synthétisés préalablement par co-précipitation à partir de  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 98%),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Alfa Aesar, 99,99%) et  $Na_2CO_3$  (Acros Organics, 99,95%), sont mélangés avec du nitrure de carbone  $C_3N_4$  (ratio massique = 1:4- ratio molaire  $\approx 1:4,3$ ) puis chauffés à deux reprises à  $700^\circ C$  (rampe  $10^\circ C.min^{-1}$ ) pendant 1 h sous flux d'ammoniac ( $12 L.h^{-1}$ ). Les poudres obtenues sont collectées, broyées dans un mortier en agate et stockées en boîte à gants. Leurs colorations varient du jaune pâle au jaune terne en fonction de l'augmentation du taux de dopage en cérium indiquant la réduction, au moins partielle, de ce dernier dans ces conditions expérimentales.

#### IV.1.2. Caractérisations physico-chimiques

#### IV.1.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

La Figure IV-2a présente les diagrammes de diffraction X des composés  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  (x = 0, 0,003, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,03 et 0,04) obtenus. Encore une fois, le profil des pics de diffraction, fins et intenses, indique une très bonne cristallisation des échantillons. Les poudres présentant des valeurs de x  $\leq$  0,015 sont monophasées et s'indexent parfaitement dans la maille rhomboédrique de  $CaCN_2$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , fiche COD #153-9974). Pour des valeurs de x  $\geq$  2, des raies supplémentaires de faible intensité indiquent la présence d'au moins une phase secondaire. La première a été identifiée comme étant un oxycyanamide de cérium  $Ce_2O_2CN_2$  (groupe d'espace  $P\bar{3}m1$ , fiche JCPDS #049-1164 [4]), comme en témoigne la présence des raies (001), (101) et (102) situées respectivement à 10,57°, 28,00° et 33,61° (zoom Figure IV-2b). Notons également la présence d'une raie à 28,65° qui peut être associée à la raie principale de la cérine  $CeO_2$  (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , fiche JCPDS #043-1002).

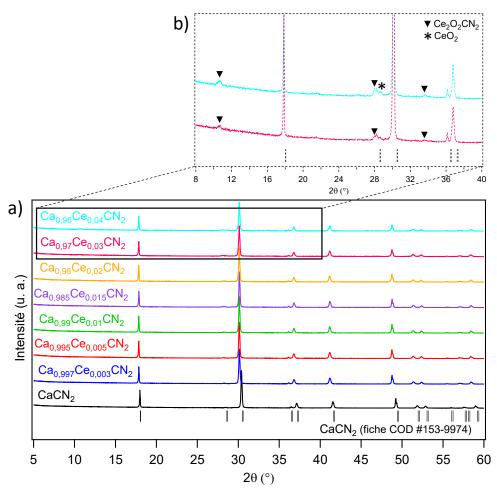


Figure IV-2 : a) Diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,04$ ). b) Zoom sur les diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{0,97}Ce_{0,03}CN_2$  et  $Ca_{0,96}Ce_{0,04}CN_2$  entre 8° et 40°

Des affinements de type Rietveld ont par la suite été réalisés sur l'ensemble des échantillons. Les atomes de calcium et de cérium ont été considérés comme occupant la même position cristallographique 3b; les taux d'occupation respectifs ont été calculés à partir des compositions chimiques visées. Le même facteur thermique a été appliqué pour tous les atomes occupant le site du calcium et les taux d'occupation n'ont pas été affinés. Pour les composés ayant des valeurs de  $x \ge 2$ , la présence de la phase secondaire  $Ce_2O_2CN_2$  a été prise en compte lors des affinements. Les résultats de l'affinement de l'ensemble des échantillons sont donnés dans le Tableau IV-1. Ces derniers étant très similaires entre les échantillons, seuls l'affinement et les paramètres structuraux de  $Ca_{0,995}Ce_{0.005}CN_2$  sont présentés sur la Figure IV-3 et le Tableau IV-2 respectivement (cf. annexe D.1 pour les affinements et les paramètres structuraux des autres échantillons).

Tableau IV-1 : Résultats des affinements Rietveld des échantillons  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,04$ )

Ce <sup>3+</sup> (%)	0	0,3	0,5	1	1,5	2	3	4
Groupe d'es	space, Z Rho	mboédrique <i>, R</i>	<i>3̄m</i> (n° 166), 3					
Paramètres	de maille							
a (Å)	3,6970(1)	3,6978(2)	3,6978(2)	3,6983(1)	3,6986(2)	3,6993(1)	3,7000(2)	3,6996(3)
c (Å)	14,767(1)	14,7688(9)	14,7690(9)	14,7725(8)	14,7728(8)	14,7740(9)	14,774(1)	14,775(1)
V (ų)	174,81(2)	174,89(1)	174,90(2)	174,99(1)	175,02(2)	175,10(1)	175,17(2)	175,14(2)
Figures de n	nérite							
$R_p$ (%)	16,3	16,7	16,3	16,0	17,0	18,2	22,5	25,7
R <sub>wp</sub> (%)	16,6	16,8	16,4	15,6	16,2	16,3	18,5	21,2
$R_{exp}$ (%)	9,05	9,24	9,16	9,24	9,48	9,86	10,6	11,0
R <sub>bragg</sub>	3,20	3,27	3,35	3,52	3,78	3,80	4,27	4,66
χ <sup>2</sup>	3,37	3,29	3,19	2,86	2,90	2,74	3,02	3,69

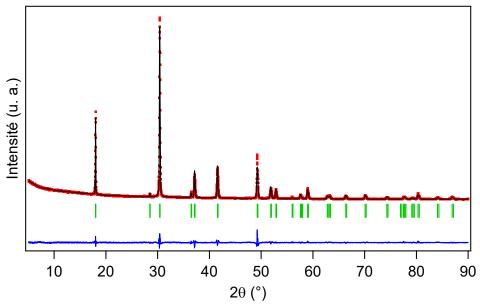


Figure IV-3 : Exemple d'affinement Rietveld de  $Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

Tableau IV-2 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotrope et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation
Са	3b	0	0	0	0,87(8)	0,995
Ce	3b	0	0	0	0,83(8)	0,005
С	За	0	0	0,5	0,9(2)	1
N	6с	0	0	0,4164(3)	0,7(1)	1

L'évolution des paramètres de la maille élémentaire, a et c, ainsi que celle du volume V des composés en fonction des concentrations de dopage en cérium est présentée sur la Figure IV-4. Au-delà de la très forte similarité des rayons ioniques entre les ions  $Ca^{2+}$  ( $r_{Ca^{2+}} = 1,00$  Å) et  $Ce^{3+}$  ( $r_{Ce^{3+}} = 1,01$  Å) en coordinence VI, une légère augmentation des dimensions de la maille élémentaire peut être observée jusqu'à un taux de dopage de 2 %mol [5]. Les paramètres de maille restent ensuite plus ou moins constants jusqu'à un taux de dopage en  $Ce^{3+}$  de 4 %mol en raison de la formation de phases secondaires, notamment de  $Ce_2O_2CN_2$ . Malgré un rayon ionique du même ordre de grandeur, la limite de solubilité du  $Ce^{3+}$  au sein de la matrice  $CaCN_2$  s'avère très vite atteinte. Ceci est probablement dû à la différence de charge entre le cation substitué  $Ca^{2+}$  et le cation substituant  $Ce^{3+}$ . Cette différence de charge peut être à l'origine de distorsions locales et/ou de création de défauts pour conserver l'électroneutralité de l'ensemble du réseau cristallin, par exemple par création de lacunes cationiques selon l'équation :  $3 Ca^{2+} \rightarrow 2 Ce^{3+} + V_{Ca}$ .

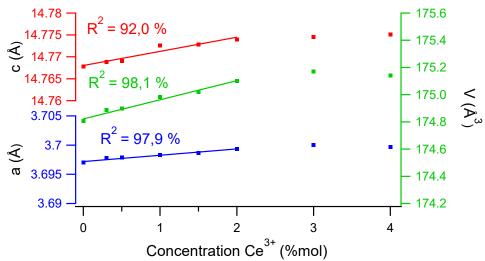


Figure IV-4 : Evolution des paramètres de maille a, c et du volume V des échantillons  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,04$ ) en fonction de la concentration de  $Ce^{3+}$ 

#### IV.1.2.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage

La Figure IV-5 présente les clichés MEB de l'échantillon Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>. La poudre présente une morphologie comparable à celle décrite pour les poudres CaCN<sub>2</sub> et Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> (cf. III.2.2.2).

On observe des agglomérats formés de particules très bien cristallisées pouvant mesurer jusqu'à 40 µm. Les particules élémentaires, de l'ordre du micromètre, sont fortement soudées entre elles, à la suite du frittage provoqué par les conditions de synthèse.

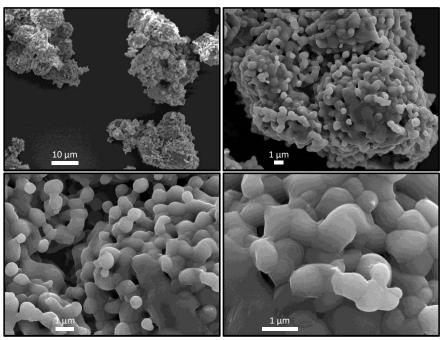


Figure IV-5 : Clichés MEB de la poudre Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub> sous une tension de 20 kV

#### IV.1.2.3 Analyses élémentaires

Des dosages chimiques par analyses EDS et LECO ont été réalisés sur la série d'échantillons afin de contrôler la quantité de cérium ainsi que les taux en azote, en oxygène et en sodium. Les données sont présentées dans le Tableau IV-3 ci-après.

Tableau IV-3 : Résultats des and	lyses élémentaires des échantillons	$Ca_{1-x}Ce_xCN_2 \ (0 \le x \le 0.04)$
----------------------------------	-------------------------------------	---

	Ca %at	Ce %at*	Na %at	N %M <sub>exp.</sub>	N %M <sub>calc</sub> .	ΔN %**	O %M
Ca <sub>0,997</sub> Ce <sub>0,003</sub> CN <sub>2</sub>	98,83	0,45 (0,45)	0,72	34,45	34,83	1,09	0,51
$Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$	98,11	0,59 (0,60)	1,30	34,19	34,75	1,64	0,41
$Ca_{0,99}Ce_{0,01}CN_2$	96,47	1,28 (1,31)	2,25	35,34	34,53	2,34	0,78
$Ca_{0,985}Ce_{0,015}CN_2$	95,75	1,61 (1,65)	2,64	34,35	34,32	0,09	0,55
$Ca_{0,98}Ce_{0,02}CN_2$	95,19	2,17 (2,23)	2,64	33,23	34,11	2,58	0,41
$Ca_{0,97}Ce_{0,03}CN_2$	94,86	3,35 (3,41)	1,79	32,22	33,70	4,39	1,36
$Ca_{0,96}Ce_{0,04}CN_2$	91,86	4,76 (4,93)	3,38	31,77	33,30	4,59	1,22

<sup>\*</sup>Les valeurs sans parenthèses représentent les taux de Ce prenant en compte les taux de Na Les valeurs entre parenthèses sont les taux de Ce calculés sans prendre en compte les taux de Na \*\*Déviation du taux d'azote expérimental par rapport à la valeur théorique

Les résultats obtenus montrent que la quantité de  $Ce^{3+}$  dans les échantillons présentant des valeurs de  $x \le 0,02$  est en bon accord avec les valeurs visées. Dans le cas des échantillons ayant des valeurs de  $x \ge 0,03$ , on constate un taux de cérium légèrement plus élevé que les valeurs attendues. En ce qui concerne la teneur en azote, elle est conforme aux valeurs calculées dans les limites de la précision de la mesure. On notera toutefois une tendance à la baisse de celle-ci dans les échantillons ayant des valeurs de  $x \ge 0,03$  ainsi qu'une augmentation des quantités d'oxygène associées à la présence des impuretés  $Ce_2O_2CN_2$  et  $CeO_2$ . Enfin, la quantité de sodium résiduel dans chaque échantillon ne dépasse pas 3,5 %at. Comme mentionné précédemment, la présence de sodium résiduel dans les échantillons (jusqu'à 3,5 %at) peut être attribuée à l'utilisation de précurseurs carbonates obtenus par méthode de co-précipitation à partir de carbonate de sodium.

#### IV.1.3. Caractérisations optiques

#### IV.1.3.1 Spectroscopie UV-Vis

Les spectres de réflexion diffuse des échantillons  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,04$ ) sont représentés sur la Figure IV-6. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm.

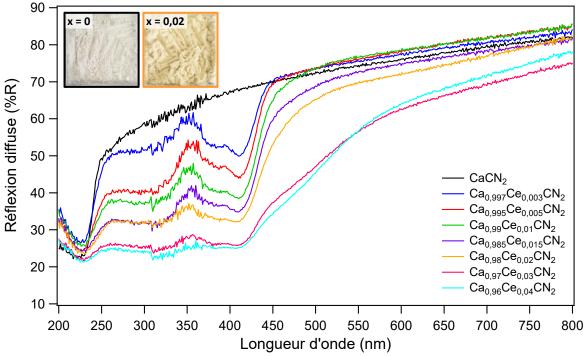


Figure IV-6 : Spectres de réflexion diffuse réalisés sur les échantillons  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  ( $0 \le x \le 0,04$ ). Insert : Aspect des poudres  $CaCN_2$  et  $Ca_{0,98}Ce_{0,02}CN_2$  sous lumière du jour

Les échantillons dopés présentent un bord d'absorption situé à 250 nm correspondant essentiellement aux transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction de la

matrice hôte  $CaCN_2$  (cf. III.2.3.1). Deux bandes d'absorption dont l'intensité augmente avec le taux de dopage en cérium sont respectivement observées entre 265 - 340 et 370 - 450 nm. Ces bandes n'étant pas visibles dans le cas de l'échantillon non dopé, elles ne peuvent être attribuées qu'aux transitions  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $Ce^{3+}$ .

Notons également que les composés ayant des valeurs de  $x \ge 3$  présentent une bande d'absorption supplémentaire entre 450-600 nm. Celle-ci est attribuée à l'absorption de  $Ce_2O_2CN_2$  présent en quantité non négligeable au sein de ces échantillons et décrit comme présentant une coloration jaune pâle d'après sa fiche JCPDS (fiche JCPDS #049-1164).

#### IV.1.3.2 Propriétés de photoluminescence

Une étude des propriétés de photoluminescence à température ambiante en fonction de la concentration en dopant Ce<sup>3+</sup> a été réalisée de façon à déterminer la concentration optimale en cérium. Les spectres de photoluminescence des échantillons dopés sont présentés sur la Figure IV-7. Les spectres d'excitation ont été enregistrés en fixant la longueur d'onde d'émission à 462 nm. Ceux-ci ayant des distributions spectrales similaires, seul celui de Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub> est représenté. Les spectres d'émission ont été enregistrés sous excitation à 386 nm. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'échantillon présentant l'émission la plus intense. La Figure IV-8 montre l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en cérium.

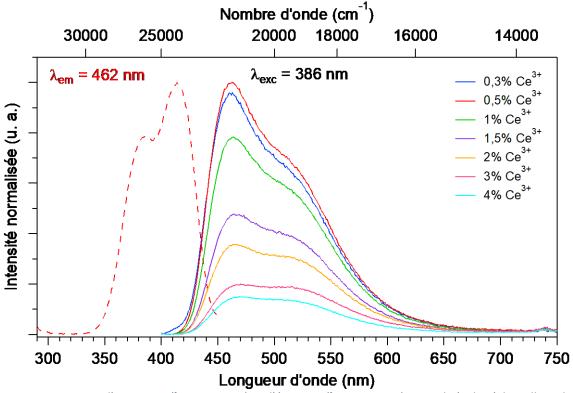


Figure IV-7 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}$  = 462 nm) et d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 386 nm) normalisés des échantillons dopés  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04 à 300 K

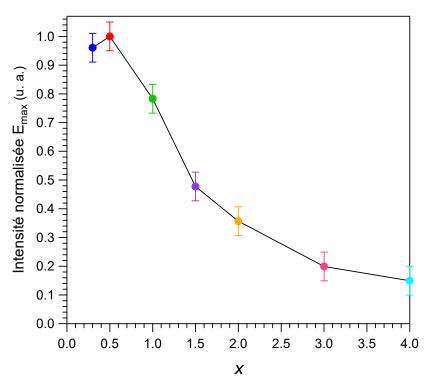


Figure IV-8 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction du taux de dopage des échantillons dopés  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04). Barre d'incertitude =  $\pm$ 0,05

Le spectre d'excitation est composé d'une double bande se recouvrant partiellement avec des maxima situés respectivement à 384 et 414 nm. Ces bandes qui s'étendent sur une gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 450 nm sont caractéristiques de transitions  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $Ce^{3+}$  [6,7], en bonne corrélation avec les bandes d'absorption observées sur les spectres de réflexion diffuse. Notons également que ce domaine d'excitation est compatible avec le domaine d'émission d'une LED proche UV : 365 à 410 nm, rendant ce luminophore potentiellement adapté pour une application LED.

Sous excitation à 386 nm, les spectres d'émission des échantillons présentent une large double bande entre 400 et 650 nm se recouvrant partiellement (FWMH estimée à 100 nm pour l'échantillon  $Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$ ), dont les maxima ont été estimés à 462 (pic principal) et 510 nm, à partir d'un ajustement gaussien permettant de déconvoluer la double bande en deux contributions (cf. annexe D.3). Cet écart de 48 nm, soit environ 2037 cm<sup>-1</sup>, entre ces deux maxima est du même ordre de grandeur que la valeur théorique de 2000 cm<sup>-1</sup> attendue entre les deux sous-niveaux 4f du cérium trivalent, et permet ainsi d'associer cette double bande aux transitions  $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$  et  $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (cf. 1.3.3.4) [8]. La présence de cette unique double bande liée à l'émission du cérium indique également que l'ion  $Ce^{3+}$  n'occupe qu'un seul site au sein du réseau hôte, à savoir celui de  $Ca^{2+}$  en site octaédrique. L'obtention de cette émission cyan est en bon accord avec celles déjà observées dans des matrices sulfures et oxydes où l'ion  $Ce^{3+}$  se trouve en site octaédrique. On peut citer par exemple les luminophores  $SrS: Ce^{3+}$ ,  $CaS: Ce^{3+}$  et  $CaO: Ce^{3+}$  qui présentent un profil de bande d'émission similaire,

et dont les pics principaux sont respectivement centrés à 477, 504 et 550 nm [2,9]. Le taux optimal d'ions Ce<sup>3+</sup> au sein de la matrice hôte CaCN<sub>2</sub> est estimé à 0,5 %mol (Figure IV-8). Au-delà de cette concentration, l'intensité lumineuse décroît jusqu'à 85 %. A titre de comparaison, un taux de dopage optimal similaire a été reporté dans le cas du luminophore CaS : Ce<sup>3+</sup>. Cette diminution des propriétés de photoluminescence observée peut être associée à une auto-extinction de la luminescence par concentration, à la formation de distorsions locales liée à la différence de charge entre Ca<sup>2+</sup> et Ce<sup>3+</sup> augmentant la probabilité de relaxation non radiative ou encore à l'apparition de Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> comme phase secondaire à partir d'un taux de dopage de 2 %mol.

Une étude de déclin de luminescence, mesurant la décroissance de l'intensité lumineuse du niveau excité 5d du  $Ce^{3+}$  sous excitation à 394 nm à température ambiante, a été réalisée sur l'échantillon le plus performant  $Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$  (Figure IV-9). Une durée de vie du niveau excité a été déterminée à partir de trois mesures indépendantes dont les données sont regroupées dans le Tableau IV-4. Le fit des données a été réalisé à partir d'une fonction bi-exponentielle. Les temps de décroissance  $\tau_1$  et  $\tau_2$  associés sont de 3,0(1) ns et 7,3(1) ns avec des amplitudes très proches, en accord avec les deux transitions possibles de l'état excité vers les niveaux  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$ . De plus, l'ordre de grandeur de la nanoseconde est comparable à ce qui est habituellement mesuré dans les matrices dopées avec du  $Ce^{3+}$  [7,10,11].

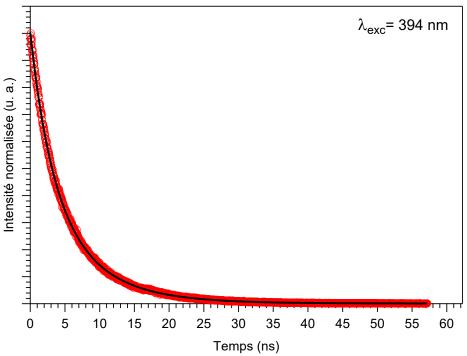


Figure IV-9 : Courbe de déclin de luminescence de l'échantillon Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>

Tableau IV-4: Mesures de durée de vie de fluorescence de l'échantillon Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>

$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right)$								
Coefficients	Mesure n°1	Mesure n°2	Mesure n°3					
A <sub>1</sub>	0,525	0,531	0,510					
τ <sub>1</sub> (ns)	3,07	3,08	3,00					
A <sub>2</sub>	0,477	0,471	0,494					
τ <sub>2</sub> (ns)	7,32	7,39	7,26					

Les coordonnées colorimétriques de  $Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$  ont également été mesurées à partir de son spectre d'émission. Les coordonnées : x = 0,19 ; y = 0,29 ont été obtenues ; le point correspondant est reporté sur le diagramme trichromatique de la Figure IV-10. Les coordonnées colorimétriques des luminophores  $SrS : Ce^{3+}$ ,  $CaS : Ce^{3+}$  et  $CaO : Ce^{3+}$  ont été ajoutées à titre de comparaison. Une photographie de la poudre sous une excitation proche UV de 365 nm y est également présentée.

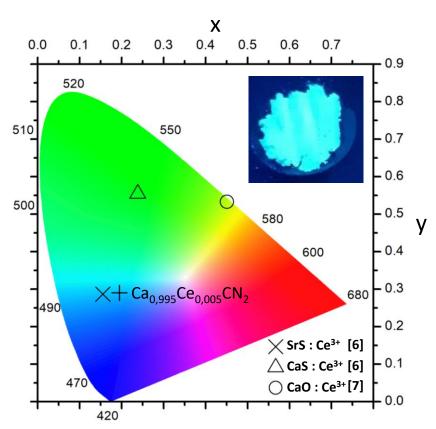


Figure IV-10 : Coordonnées colorimétriques et photographie sous proche UV (365 nm) du composé Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>

De plus, une étude du rendement quantique, permettant de caractériser la capacité d'un matériau luminescent à réémettre de manière radiative les photons qu'il a absorbés, a été réalisée à température ambiante sur l'échantillon Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub> sous excitation à 386 nm. Le rendement quantique interne (excitation via le Ce<sup>3+</sup>) est déterminé à partir de cinq mesures indépendantes. Celuici a été estimé à 11,5(1,4) %, ce qui est relativement faible pour une application comme luminophore dans l'éclairage LED qui requiert généralement un rendement le plus élevé possible. A titre de comparaison, un rendement quantique supérieur à 85 % est généralement reporté pour le luminophore YAG : Ce<sup>3+</sup> [12].

L'influence de la température sur les propriétés d'émission a été étudiée. Des mesures en température ont été réalisées sur l'échantillon  $Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$  entre 293 et 387 K par intervalles de 10 K. Les spectres d'émission obtenus enregistrés à 386 nm sont présentés sur la Figure IV-11. Afin de simplifier la lecture, la Figure IV-12 représente l'évolution de l'intensité de luminescence normalisée en fonction de la température. L'intensité d'émission de  $Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$  décroît de l'ordre de 80 % jusqu'à 393 K. La température à laquelle l'intensité de l'émission est réduite de 50 %  $(T_{1/2})$  est d'environ 330 K. Le luminophore YAG :  $Ce^{3+}$ , qui est souvent utilisé comme référence pour évaluer la stabilité thermique d'un luminophore, présente généralement une température  $T_{1/2}$  d'environ 500 K [13].

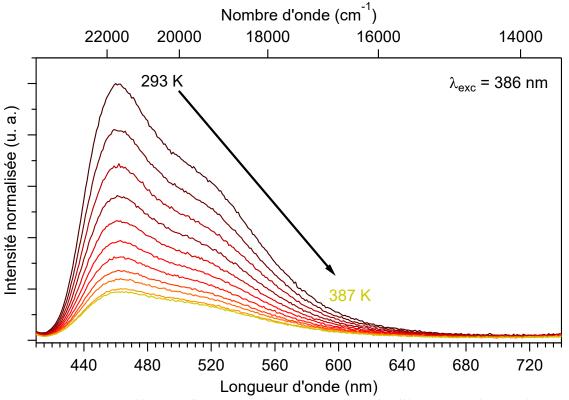


Figure IV-11 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 386 nm) de Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub> à différentes températures (293 – 387 K)

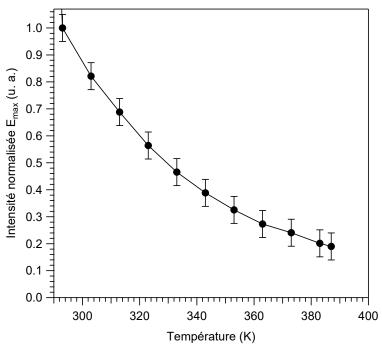


Figure IV-12 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la température. Barre d'incertitude =  $\pm 0,05$ 

Au vu de la diminution rapide de l'intensité d'émission en fonction de l'augmentation de la température et du faible rendement quantique à température ambiante, une étude à basse température entre 77 et 300 K par intervalles de 25 K a également été effectuée afin d'évaluer de façon plus précise la stabilité thermique de l'émission. Les spectres d'émission obtenus enregistrés à 386 nm sont présentés sur la Figure IV-13.

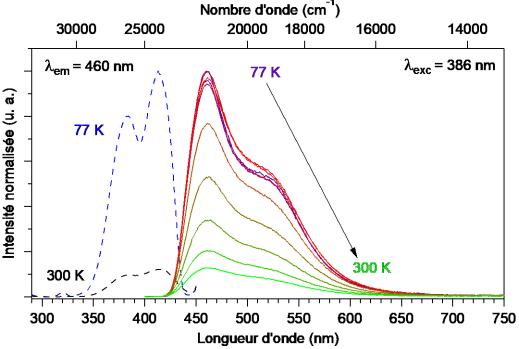


Figure IV-13 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 386 nm) de Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub> à basses températures (77 – 300 K)

On remarque que l'intensité d'émission est relativement stable jusqu'à 150 K avant de décroître de l'ordre de 80 % jusqu'à 300 K. Ainsi, ces résultats montrent qu'il y a déjà une forte extinction de la luminescence à température ambiante ce qui peut être corrélé au faible rendement quantique obtenu.

De manière analogue à  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  et comme souvent reporté dans la littérature dans le cas des luminophores dopés  $Ce^{3+}$ , cette extinction de la luminescence peut être attribuée à des mécanismes de relaxation vibrationnelle et d'ionisation thermique.

#### IV.1.4. Conclusion

Dans cette partie, une étude approfondie des propriétés structurales et optiques de CaCN<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup> a été réalisée. Dans un premier temps, il a été montré qu'il était possible d'obtenir les composés monophasés Ca<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CN<sub>2</sub> (x = 0, 0,003, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02) cristallisés à 700 °C à partir d'un mélange de Ca<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CO<sub>3</sub> et de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X et affinements Rietveld a permis, d'une part, par suivi de l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage, de confirmer la substitution des cations Ca<sup>2+</sup> par Ce<sup>3+</sup> au sein de la structure de CaCN<sub>2</sub> et d'autre part, de détecter la présence des phases secondaires Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> dans les échantillons présentant des valeurs de  $x \ge 0.03$ . Le système  $Ca_{(1-x)}CN_2 : Ce_x (0 \le x \le 0.04)$  présente une émission cyan à température ambiante attribuée à une double bande dont les maximas ont été estimés à 462 et 510 nm avec une bande d'excitation qui s'étend sur une gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 450 nm, rendant le luminophore compatible pour une application LED nUV. Le maximum d'émission est atteint pour 0,05 %mol de Ce<sup>3+</sup>. Des mesures de luminescence en température entre 77 et 387 K ont montré une faible stabilité thermique de l'émission. L'intensité de luminescence est relativement stable jusqu'à 150 K avant de diminuer de l'ordre de 96 % jusqu'à 387 K avec un rendement quantique de seulement 11 % environ à température ambiante. Le phénomène s'avère toutefois être totalement réversible.

### IV.2. Etude des propriétés structurales et optiques du luminophore $CaCN_2$ : $Ce^{3+}$ , $Mn^{2+}$

Cette deuxième partie porte sur l'étude de l'influence d'un co-dopage  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$  sur la luminescence de la matrice  $CaCN_2$ . L'intérêt ici est de chercher à combiner les caractéristiques d'excitation du luminophore  $CaCN_2$ :  $Ce^{3+}$  (i.e. 350 à 450 nm) avec les propriétés d'émission du luminophore  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  (i.e. 570 à 850 nm) afin d'obtenir un luminophore rouge excitable dans la gamme proche UV/bleu.

#### IV.2.1. Synthèse des poudres CaCN<sub>2</sub> co-dopées Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>

Les composés Ca<sub>0,997-x</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>x</sub>CN<sub>2</sub> (x = 0,003, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 et 0,04) ont été synthétisés dans les mêmes conditions que leurs homologues dopés Mn<sup>2+</sup> et Ce<sup>3+</sup>. Les précurseurs Ca<sub>0,997-x</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>x</sub>CO<sub>3</sub> (x = 0,003, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 et 0,04), synthétisés préalablement par co-précipitation à partir de CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 98%), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 99,99%), MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 99%) et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Acros Organics, 99,95%), sont respectivement mélangés avec du nitrure de carbone, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ratio massique = 1 : 4) puis chauffés à deux reprises à 700°C (rampe 10°C.min<sup>-1</sup>) pendant 1 h sous flux d'ammoniac (12 L.h<sup>-1</sup>). Les poudres obtenues sont collectées, broyées en mortier d'agate et stockées en boîte à gants. Leurs couleurs varient du blanc au marron clair en fonction de l'augmentation du taux de dopage en manganèse.

#### IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques

#### IV.2.2.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04), présentés sur la Figure IV-14, s'indexent parfaitement dans la maille rhomboédrique  $CaCN_2$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , fiche COD #153-9974). Le profil des pics de diffraction, fins et intenses, atteste de la très bonne cristallisation des échantillons. Aucune trace de phase secondaire n'a été détectée.

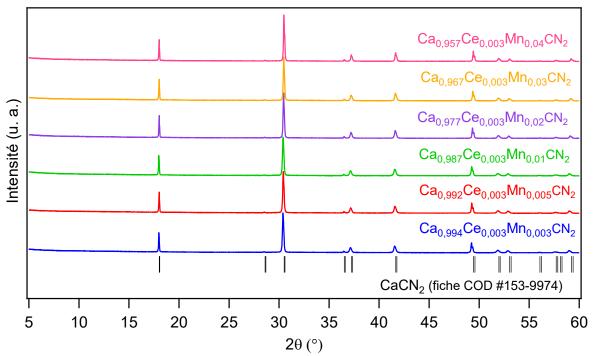


Figure IV-14 : Diagrammes de diffraction X des échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq$  x  $\leq$  0,04)

Par la suite, des affinements de type Rietveld ont été réalisés sur l'ensemble des enregistrements en temps long des échantillons en utilisant le même protocole que précédemment. Les résultats de l'affinement de l'ensemble des échantillons sont reportés dans le Tableau IV-5. Ces derniers étant très similaires entre les échantillons, seuls l'affinement et les paramètres structuraux de Ca<sub>0,987</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0.01</sub>CN<sub>2</sub> sont présentés sur la Figure IV-15 et le Tableau IV-5 respectivement (cf. annexe D.2 pour les affinements et les paramètres structuraux des autres échantillons). Les données du composé Ca<sub>0,997</sub>Ce<sub>0,003</sub>CN<sub>2</sub> ont été rappelées à titre d'élément de comparaison.

Tableau IV-5 : Résultats des affinements Rietveld des échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq 0,04$ )

Ce <sup>3+</sup> (%)				0,3			
Mn²+ (%)	0	0,3	0,5	1	2	3	4
Groupe d'esp	ace, Z Rhomb	oédrique <i>, R3n</i>	n (n° 166), 3		i i		i
Paramètres d	e maille						
a (Å)	3,6978(2)	3,6969(2)	3,6965(1)	3,6950(1)	3,6909(1)	3,6878(1)	3,6840 (1)
c (Å)	14,7688(9)	14,768(1)	14,768(1)	14,764(1)	14,7604(8)	14,7562(7)	14,7515(6)
V (ų)	174,89(1)	174,80(2)	174,76(2)	174,58(1)	174,14(1)	173,80(1)	173,391(9)
Figures de mé	rite						
R <sub>p</sub> (%)	16,7	17,7	17,5	17,3	16,4	16,4	16,0
R <sub>wp</sub> (%)	16,8	18,1	17,8	17,1	16,2	15,6	15,0
R <sub>exp</sub> (%)	9,24	10,7	10,6	10,9	10,4	10,7	10,7
R <sub>bragg</sub>	3,27	3,41	3,79	3,29	3,13	3,04	2,93
χ²	3,29	2,88	2,81	2,48	2,40	2,11	1,96

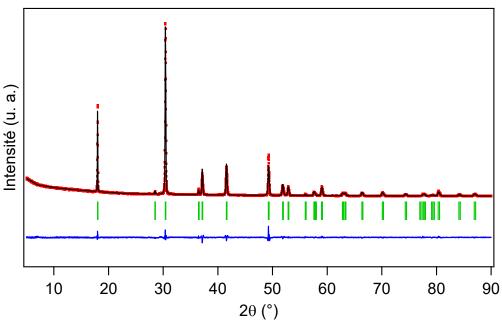


Figure IV-15 : Exemple d'affinement Rietveld de Ca<sub>0,987</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0.01</sub>CN<sub>2</sub>: profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

Tableau IV-6 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotrope et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans Ca<sub>0,987</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0.01</sub>CN<sub>2</sub>

Atome	Position	х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation
Ca	3b	0	0	0	0,88(8)	0,987
Ce	3b	0	0	0	0,88(8)	0,003
Mn	3b	0	0	0	0,88(8)	0,01
C	За	0	0	0,5	0,8(2)	1
N	6с	0	0	0,4162(3)	0,8(1)	1

L'évolution des paramètres de la maille élémentaire, a et c, ainsi que celle du volume V des échantillons co-dopés en fonction des concentrations de dopage en cérium et en manganèse est représentée sur la Figure IV-16. Comme démontré au chapitre III sur la série d'échantillons  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$ , la diminution linéaire des paramètres de maille (a, c) et du volume V, avec l'augmentation du taux de dopage en  $Mn^{2+}$ , suit la loi de Vegard et confirme l'insertion du cation au sein de la structure de la matrice hôte  $CaCN_2$  [14]. On notera l'obtention de valeurs légèrement supérieures à celles obtenues sur la série d'échantillons  $CaCN_2$ :  $Mn^{2+}$  associée à la contribution du cérium.

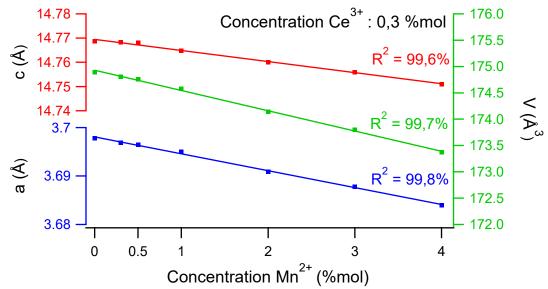


Figure IV-16 : Evolution des paramètres de maille a, c et du volume V des échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04) en fonction de la concentration de  $Mn^{2+}$ 

#### IV.2.2.2 <u>Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage</u>

La Figure IV-17 présente les clichés MEB de l'échantillon  $Ca_{0,957}Ce_{0,003}Mn_{0,04}CN_2$ . La morphologie de la poudre est similaire à celle observée dans le cas des échantillons dopés  $Mn^{2+}$  ou  $Ce^{3+}$ . On observe des agglomérats, pouvant mesurer jusqu'à 10  $\mu$ m, formés de particules très bien cristallisées de l'ordre du micromètre. On note un degré de frittage comparable à celui observé pour les échantillons dopés  $Mn^{2+}$  ou  $Ce^{3+}$ , synthétisés à la même température (700 °C).

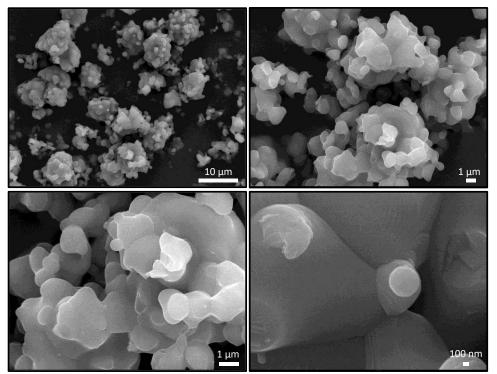


Figure IV-17 : Clichés MEB de la poudre  $Ca_{0,957}Ce_{0,003}Mn_{0,04}CN_2$  à différents grossissements sous une tension de 20 kV

#### IV.2.2.3 Analyses élémentaires

Des dosages chimiques par analyses EDS et LECO ont été effectués sur la série d'échantillons afin de déterminer la quantité de dopant ainsi que les taux en azote, en oxygène et en sodium. Les données obtenues sont regroupées dans le Tableau IV-7 ci-dessous. Les résultats montrent que les quantités de Ce<sup>3+</sup> et de Mn<sup>2+</sup> dans l'ensemble des échantillons sont en bon accord avec les valeurs visées. Les teneurs en azote sont conformes aux valeurs calculées tandis que les taux d'oxygène ne dépassent pas 1 %M.

Tableau IV-7 : Résultats des analyses élémentaires des échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04)

х	Ca %at	Ce %at*	Mn %at*	Na %at	N %M <sub>exp.</sub>	N %M <sub>calc.</sub>	ΔN %**	O %M
0,003	96,31	0,28 (0,29)	0,31 (0,32)	3,10	34,58	34,81	0,66	0,37
0,005	97,92	0,30 (0,30)	0,62 (0,63)	1,16	33,89	34,80	2,61	0,57
0,01	97,29	0,34 (0,34)	1,17 (1,18)	1,20	34,27	34,77	1,44	0,88
0,02	94,37	0,31 (0,32)	1,95 (2,02)	3,37	33,62	34,70	3,11	0,26
0,03	94,30	0,34 (0,35)	3,66 (3,72)	1,70	33,66	34,64	2,83	0,90
0,04	94,00	0,29 (0,29)	4,05 (4,12)	1,66	33,13	34,58	4,20	0,87

<sup>\*</sup>Les valeurs sans parenthèses représentent les taux de Mn prenant en compte les taux de Na Les valeurs entre parenthèses sont les taux de Mn calculés sans prendre en compte les taux de Na \*\*Déviation du taux d'azote expérimental par rapport à la valeur théorique

#### IV.2.3. Caractérisations optiques

#### IV.2.3.1 Spectroscopie UV-Vis

Les spectres en réflexion diffuse des échantillons co-dopés sont représentés sur la Figure IV-18. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Les spectres des composés CaCN<sub>2</sub> et Ca<sub>0,997</sub>Ce<sub>0,003</sub>CN<sub>2</sub> ont été ajoutés à titre d'éléments de comparaison.

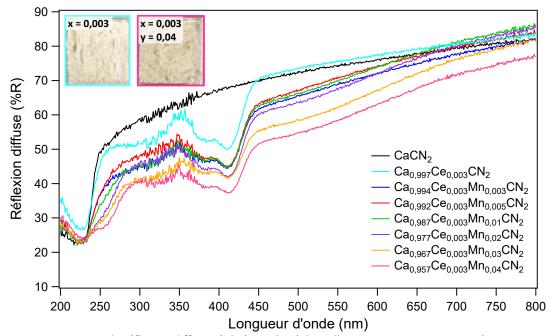


Figure IV-18 : Spectres de réflexion diffuse réalisés sur les échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq$  x  $\leq$  0,04). Insert : Aspect des poudres  $Ca_{0,997}Ce_{0,003}CN_2$  et  $Ca_{0,957}Ce_{0,003}Mn_{0,04}CN_2$  sous lumière du jour

On retrouve sur les spectres des échantillons co-dopés les contributions du cérium et du manganèse préalablement observées sur les séries d'échantillons uniquement dopés Mn<sup>2+</sup> ou Ce<sup>3+</sup>, à savoir :

- Un premier bord d'absorption situé à 250 nm correspondant essentiellement aux transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction de la matrice hôte CaCN<sub>2</sub>.
- Une bande d'absorption attribuée à la présence de niveaux 3d(Mn) dans la bande interdite de la matrice CaCN<sub>2</sub> autour de 260 – 280 nm, qui se décale vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation du taux de manganèse.
- Les deux bandes d'absorption associées aux transitions  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion Ce<sup>3+</sup> entre 265 340 et 370 450 nm.
- L'absorption de l'ion Mn<sup>2+</sup> dans le domaine du visible, attribuée aux transitions électroniques  $3d \rightarrow 3d$ .

La couleur des échantillons dopés varie du blanc légèrement crème à brun clair en fonction de l'augmentation du pourcentage en ions  $Mn^{2+}$  au sein de la matrice. Tout comme pour  $CaCN_2: Mn^{2+}$ , cette évolution de la coloration des poudres est due à l'absorption des ions  $Mn^{2+}$  dans le domaine du visible, attribuée aux transitions électroniques  $3d(Mn) \rightarrow 3d(Mn)$ .

#### IV.2.3.2 Propriétés de photoluminescence

Les propriétés de photoluminescence des échantillons co-dopés ont ensuite été étudiées à température ambiante. Les spectres de photoluminescence obtenus sont présentés sur la Figure IV-19. Les spectres d'excitation de l'échantillon  $Ca_{0,987}Ce_{0,003}Mn_{0,01}CN_2$  ont été enregistrés en fixant respectivement la longueur d'onde d'émission à 462 nm et 680 nm tandis que les spectres d'émission de la série d'échantillons ont été enregistrés à 386 nm. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'échantillon le plus efficace à 680 nm. La Figure IV-20 montre l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en manganèse.

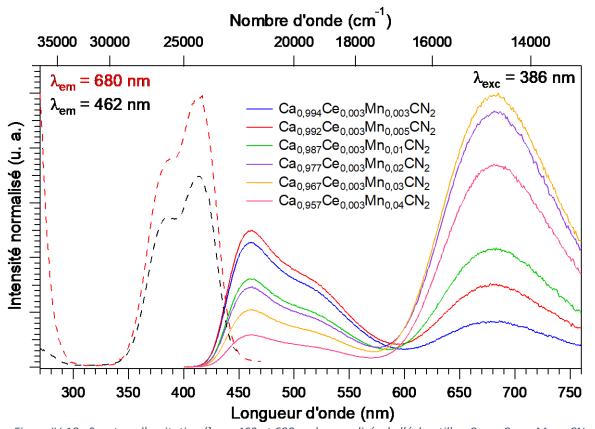


Figure IV-19 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}$  = 462 et 680 nm) normalisés de l'échantillon  $Ca_{0,987}Ce_{0,003}Mn_{0,01}CN_2$  et d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 386 nm) normalisés des échantillons dopés  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04) à 300 K

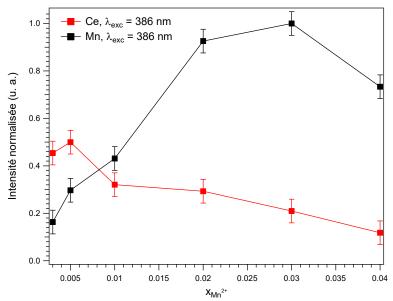


Figure IV-20 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée de  $Ce^{3+}$  (462 nm) et  $Mn^{2+}$  (680 nm) en fonction du taux de dopage des échantillons dopés  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq 0,04$ ). Barre d'incertitude =  $\pm 0,05$ 

Le spectre d'excitation de  $Ca_{0,987}Ce_{0,003}Mn_{0,01}CN_2$ , enregistré à 680 nm, longueur d'onde caractéristique de la transition  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  à l'origine de l'émission du  $Mn^{2+}$  au sein de la matrice  $CaCN_2$ , présente deux bandes d'excitation. La première, située autour de 270 nm, est attribuée à l'absorption de la matrice hôte. La seconde, composée d'une double bande se recouvrant partiellement entre 350 et 450 nm, correspond par analogie aux résultats obtenus sur la série d'échantillons  $CaCN_2$  dopés  $Ce^{3+}$  aux transitions  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion cérium (cf. IV.1.3.2). La présence de cette bande d'absorption sur le spectre d'excitation obtenu à 680 nm met en évidence l'existence d'un transfert d'énergie des ions  $Ce^{3+}$  vers les ions  $Mn^{2+}$ .

Sous excitation à 386 nm, on retrouve sur les spectres, quel que soit l'échantillon, les bandes d'émission caractéristiques des ions  $Ce^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ . La première bande d'émission, située entre 400 et 580 nm, est la double bande associée aux transitions  $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$  et  $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$  du  $Ce^{3+}$ . Les maxima ont été estimés à 462 (pic principal) et 508 nm, à partir d'un ajustement gaussien permettant de déconvoluer la bande en deux contributions. La seconde bande d'émission est quant à elle centrée à environ 680 nm et correspond aux transitions  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  du  $Mn^{2+}$ . Les variations de l'intensité d'émission en fonction de la concentration en ions  $Mn^{2+}$  montrent une diminution progressive de l'intensité d'émission du  $Ce^{3+}$  au profit de celle du  $Mn^{2+}$  qui augmente de façon continue de 0,3 à 3 %mol(Mn). A partir de 4 %mol(Mn), l'intensité d'émission décroît du fait de l'auto-extinction de la luminescence par concentration. Un comportement similaire des intensités respectives des émissions associées aux ions  $Ce^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  a déjà été observé dans d'autres matrices co-dopées  $Ce^{3+}$  –  $Mn^{2+}$ . On peut citer par exemple les matrices CaO:  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  ou encore  $Sr_3La(PO_4)_3$ :  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  [2,15]. Ce phénomène confirme un transfert d'énergie de l'ion  $Ce^{3+}$ , qui joue le rôle de sensibilisateur, vers l'ion

accepteur Mn<sup>2+</sup>. Ce transfert d'énergie coopératif entre les ions dopants permet de moduler le profil du spectre d'émission. En ajustant le ratio Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, il devient possible de favoriser soit la composante bleue du Ce<sup>3+</sup> soit la composante rouge du Mn<sup>2+</sup>.

Les mesures de temps de vie peuvent également mettre en évidence un transfert d'énergie entre deux centres luminescents. En effet, le profil de la bande d'émission de l'ion Ce<sup>3+</sup> n'étant pas modifié par rapport à celui obtenu dans le cas des échantillons mono-dopés CaCN2 : Ce3+, il est très probable que le processus de transfert d'énergie soit de type non radiatif. Ainsi, on peut s'attendre à ce que le temps de décroissance du niveau excité  $5d^1$  du  $Ce^{3+}$  soit réduit par l'ajout de ce chemin non radiatif [8]. Pour vérifier cette hypothèse, une étude de déclin de luminescence, mesurant la décroissance de l'intensité lumineuse du niveau excité  $5d^1$  du  $Ce^{3+}$  sous excitation à 394 nm à température ambiante, a été réalisée sur l'échantillon Ca<sub>0,957</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> (Figure IV-21). Une durée de vie moyenne du niveau excité a été déterminée à partir de trois mesures indépendantes dont les données obtenues sont regroupées dans le Tableau V-12 ci-dessous. Comme pour CaCN2 : Ce3+, le fit des données a été réalisé à partir d'une fonction bi-exponentielle ; les temps de décroissance  $\tau_1$  et  $\tau_2$ associés sont de 1,8(1) ns et 5,3(1) ns avec des amplitudes très proches. Comme supposé, l'introduction de Mn<sup>2+</sup> diminue le temps de vie des ions Ce<sup>3+</sup> par rapport à l'échantillon mono-dopé  $Ca_{0,995}Ce_{0,005}CN_2$  ( $\tau_1$  = 3,0(1) ns,  $\tau_2$  = 7,3(1) ns), preuve d'un transfert d'énergie coopératif entre l'ion Ce3+ et Mn2+. Notons ici que des mesures de temps de vie ont également été réalisées sur un échantillon co-dopé Ca<sub>0,985</sub>Ce<sub>0,005</sub>Mn<sub>0,01</sub>CN<sub>2</sub> dans le but de comparer deux échantillons avec des taux de cérium identiques. Les temps de décroissance  $\tau_1$  et  $\tau_2$  mesurés sont de 1,8(1) ns et 5,0(1) ns, valeurs très proches de celles obtenues avec  $Ca_{0,957}Ce_{0,003}Mn_{0,04}CN_2$ .

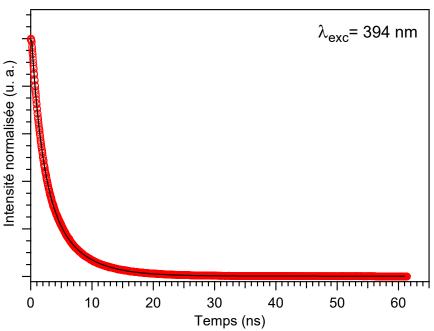


Figure IV-21 : Courbe de déclin de luminescence de l'échantillon Ca<sub>0,957</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>

Tableau IV-8: Mesures de durée de vie de fluorescence de l'échantillon Ca<sub>0,957</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub>

	$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right)$	$+ A_2 \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right)$	
Coefficients	Mesure n°1	Mesure n°2	Mesure n°3
A <sub>1</sub>	0,596	0,592	0,590
τ <sub>1</sub> (ns)	1,81	1,80	1,80
A <sub>2</sub>	0,432	0,433	0,432
τ <sub>2</sub> (ns)	5,31	5,30	5,29

Les coordonnées colorimétriques de la série d'échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$   $(0,003 \le x \le 0,04)$  ont également été mesurées à partir de leurs spectres d'émission. Les coordonnées obtenues sont données dans le Tableau IV-9, les points correspondants sont représentés sur le diagramme trichromatique de la Figure IV-22. Les photographies des poudres sous excitation proche UV y sont également présentées. Les points représentatifs de la couleur d'émission de chacun des échantillons montrent l'obtention d'un gradient de couleur, variant du cyan au rouge en passant par une teinte de blanc, en fonction de l'augmentation du taux de dopage en manganèse.

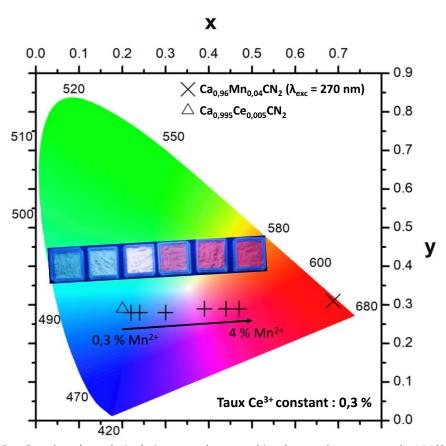


Figure IV-22 : : Coordonnées colorimétriques et photographies des poudres sous proche UV (365 nm) des composés  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq$  x  $\leq$  0,04)

### Chapitre IV : Les luminophores émettant du bleu au rouge : $CaCN_2$ : $Ce^{3+}$ , $CaCN_2$ : $Ce^{3+}$ , $Mn^{2+}$ et $ZnCN_2$

Tableau IV-9 : Coordonnées colorimétriques des échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04)

Ce <sup>3+</sup> (%)	0,3						
Mn <sup>2+</sup> (%)	0,3	0,5	1	2	3	4	
Coordonnées colorimétriques							
x	0,22	0,24	0,30	0,39	0,44	0,47	
у	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29	

Une étude de l'influence de la température sur les propriétés d'émission a été réalisée. Les mesures en température ont été réalisées sur l'échantillon  $Ca_{0,957}Ce_{0,003}Mn_{0,04}CN_2$  entre 293 et 383 K par intervalles de 10 K. Les spectres d'émission obtenus enregistrés à 386 nm sont présentés sur la Figure IV-23. Afin de simplifier la lecture, la Figure IV-24 représente l'évolution de l'intensité de luminescence normalisée en fonction de la température.

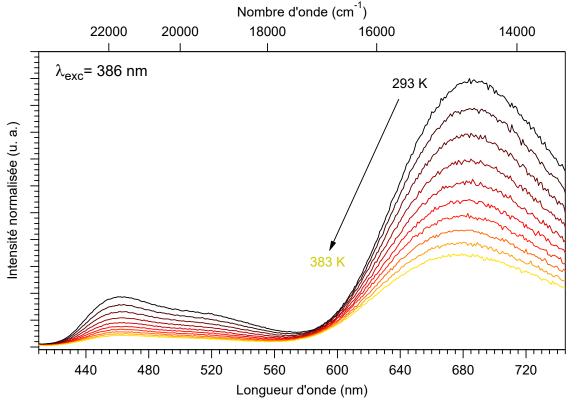


Figure IV-23 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 386 nm) de Ca<sub>0,957</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> à différentes températures (293 – 383 K)

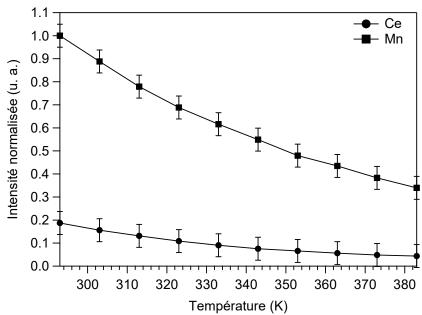


Figure IV-24 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la température. Barre d'incertitude =  $\pm 0.05$ 

L'intensité d'émission de Ca<sub>0,957</sub>Ce<sub>0,003</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> décroît entre 293 et 383 K de l'ordre de 80 % pour la bande du Ce<sup>3+</sup> (max centré à 462 nm) et de 66 % pour la bande du Mn<sup>2+</sup> (centrée à 684 nm). Cette diminution d'intensité de 80 % pour la bande du cérium est comparable à celle observée sur l'échantillon mono-dopé Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>. En revanche, la diminution d'intensité de la bande du manganèse s'avère plus importante que celle observée dans l'échantillon mono-dopé Ca<sub>0,96</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> (diminution de 20 %). Cette faible stabilité thermique rend ce luminophore difficilement utilisable en l'état pour une application LED où des stabilités thermiques plus élevées sont requises. Notons également que les baisses d'intensités de l'émission du cérium et du manganèse avec l'augmentation de la température ne sont pas proportionnelles, entraînant également une variation de la couleur de l'émission avec la température.

Cette baisse d'intensité peut s'expliquer par un transfert d'énergie moins efficace entre les ions  $Ce^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  causée par la plus faible stabilité thermique de l'état excité du  $Ce^{3+}$  avec l'augmentation de la température comme discuté dans le cas de  $CaCN_2$ :  $Ce^{3+}$ .

#### IV.2.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence d'un co-dopage  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$  sur la luminescence de la matrice  $CaCN_2$ . Dans un premier temps, il a été montré qu'il était possible d'obtenir des composés cristallisés monophasés  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq$  x  $\leq$  0,04) à 700 °C à partir de mélanges de  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCO_3$  et de  $C_3N_4$ . Les caractérisations optiques ont permis de mettre en évidence un transfert d'énergie coopératif du  $Ce^{3+}$  vers  $Mn^{2+}$ . En faisant varier le ratio entre les ions dopants, il a

été possible de moduler les propriétés d'émission du matériau permettant l'obtention de luminophores présentant des émissions variant du cyan au rouge en passant par une teinte de blanc, excitables entre 350 et 450 nm, domaine d'excitation compatible avec celui des LEDs émettant dans le proche UV. La faible stabilité thermique de l'émission en température rend, néanmoins, ces luminophores peu adaptés pour être utilisés tels quels dans un dispositif LED. Toutefois, des pistes d'amélioration peuvent être envisagées pour améliorer les propriétés optiques des composés. La plus prometteuse semble être une compensation de charge du cérium trivalent par un élément monovalent [16].

### IV.3. Etude de la luminescence intrinsèque de $ZnCN_2$ préparé à partir de la voie $C_3N_4$

L'étude des propriétés luminescentes de  $ZnCN_2$ :  $Mn^{2+}$  a révélé la présence d'une large bande d'émission dans la gamme 450-530 nm pour les très faibles taux de Mn ( $\leq 2$  %mol). Cette bande est attribuée à une luminescence intrinsèque de la matrice  $ZnCN_2$  préparée par la voie nitrure de carbone. Dans cette partie, l'objectif de l'étude est de déterminer l'origine de la photoluminescence intrinsèque du matériau. Pour ce faire, nous allons comparer les propriétés du composé  $ZnCN_2$  synthétisé par voie nitrure de carbone (cf. III.3.1) à celles d'un composé  $ZnCN_2$  synthétisé par précipitation, selon le protocole de synthèse décrit dans la partie II.1.1, qui selon la littérature, ne présente pas ce phénomène.

Pour différencier les deux échantillons, le composé synthétisé par voie nitrure de carbone sera nommé ZnCN<sub>2</sub>-CN tandis que celui synthétisé par voie de co-précipitation sera noté ZnCN<sub>2</sub>-CP.

#### IV.3.1. Caractérisations physico-chimiques

#### IV.3.1.1 Etude structurale par diffraction des rayons X

Les deux échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction X des deux composés, représentés sur la Figure IV-25, présentent un profil similaire et s'indexent dans une structure quadratique  $ZnCN_2$  (groupe d'espace  $I\overline{4}2d$ , fiche COD #201-1886). Les pics de diffraction fins et intenses attestent d'une bonne cristallisation des échantillons. On notera toutefois que les pics de diffraction de l'échantillon  $ZnCN_2$ -CP sont légèrement plus fins, indiquant une taille des cristallites plus importante. Ce résultat peut notamment s'expliquer par la méthode de synthèse employée qui est basée sur la libération lente de  $Zn^{2+}$  en solution à partir du complexe  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ . Cette cinétique lente de réaction qui est contrôlée par l'évaporation de l'ammoniac en

condition ambiante favorise la croissance cristalline vis-à-vis de la germination. Des affinements par la méthode Le Bail confirment une taille moyenne des cristallites supérieure pour l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CP, de l'ordre de 152 nm contre 78 nm pour l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CN. Notons ici que dans le cas de ZnCN<sub>2</sub>-CP, cette estimation est à prendre avec beaucoup de précaution car elle peut sous-estimer la taille réelle des cristallites. Pour des tailles supérieures à 150 nm, ce paramètre n'a plus vraiment d'influence sur la largeur des pics de diffraction.

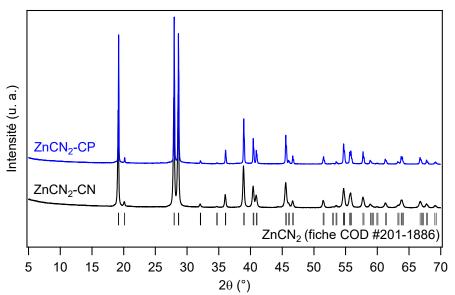


Figure IV-25 : Diagrammes de diffraction X des échantillons ZnCN<sub>2</sub>-CN et ZnCN<sub>2</sub>-CP

Un affinement de type Rietveld a été réalisé sur l'échantillon  $ZnCN_2$ -CP. Les résultats de l'affinement sont reportés dans le Tableau IV-10 où sont également rappelés ceux de  $ZnCN_2$ -CN. L'affinement et les paramètres structuraux de  $ZnCN_2$ -CP sont présentés sur la Figure IV-26 et le Tableau IV-11 respectivement. Les paramètres de maille (a, c) et le volume V des deux échantillons sont du même ordre de grandeur. On note toutefois des valeurs légèrement supérieures, de l'ordre de quelques  $10^{-3}$  Å, pour l'échantillon  $ZnCN_2$ -CP.

Tableau IV-10 : Résultats de l'affinement Rietveld de l'échantillons ZnCN2-CP

Echantillon	ZnCN <sub>2</sub> -CP	ZnCN <sub>2</sub> -CN		
Groupe d'espace, Z	Quadratique, I $\overline{4}$ 2d (n° 122), 8			
a (Å)	8,8189(6)	8,8113(4)		
c (Å)	5,4334(4)	5,4308(3)		
Volume (ų)	422,57(5)	421,65(4)		
R <sub>p</sub> (%)	11,1	6,76		
$R_{wp}$ (%)	11,6	7,97		
$R_{exp}$ (%)	5,87	5,42		
R <sub>bragg</sub>	3,61	1,96		
χ²	3,90	2,16		

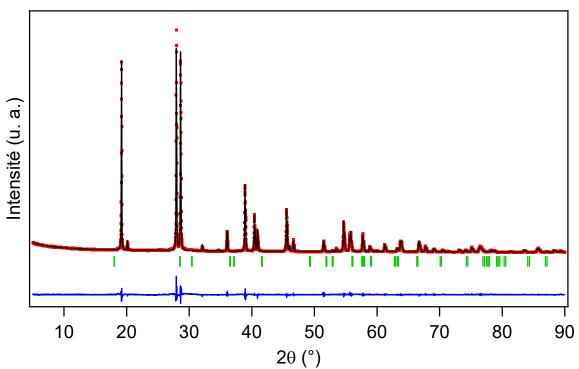


Figure IV-26 : Affinement Rietveld de ZnCN2-CP : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe de différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg.

Tableau IV-11 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotrope et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans ZnCN<sub>2</sub>-CP

Atome	Position	X	у	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation
Zn	8d	0,9532(4)	1/4	1/8	1,19(4)	1
С	8d	3/4	0,066(2)	3/8	1,05(2)	1
N	16e	0,693(1)	0,071(1)	0,581(2)	0,4(1)	1

#### IV.3.1.2 Etude de la morphologie des poudres par Microscopie Electronique à Balayage

Les clichés MEB réalisés sur l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CP sont présentés sur la Figure IV-27. Les clichés de l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CN précédemment discutés (cf. III.3.2.2) ont été ajoutés à titre de comparaison. La poudre ZnCN<sub>2</sub>-CP présente une morphologie différente de celle observée pour l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CN. Elle se présente sous la forme d'agglomérats pouvant mesurer jusqu'à une dizaine de microns. Les particules élémentaires se présentent sous forme de plaquettes orientées aléatoirement, de taille micrométrique et dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas de ZnCN<sub>2</sub>-CN, la taille nanométrique des particules élémentaires (< 100 nm) est en bon accord avec la taille des cristallites de l'ordre de 78 nm estimée par affinement Le Bail alors que dans le cas de ZnCN<sub>2</sub>-CP, l'analyse MEB confirme que la taille des cristallites estimée par diffraction des rayons X était largement sous-estimée.

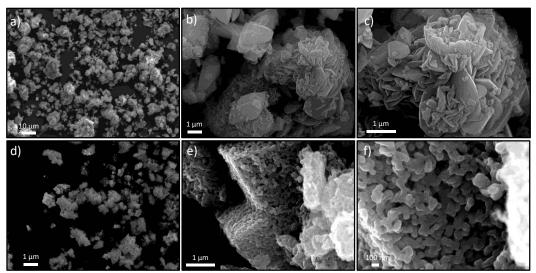


Figure IV-27 : Images MEB des poudres ZnCN<sub>2</sub>-CP (a, b et c) comparées à celles de ZnCN<sub>2</sub>-CN (d, e et f) sous une tension de 20 kV

#### IV.3.1.3 Analyses élémentaires

Des dosages chimiques par analyse LECO ont été effectués sur l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CP afin de déterminer ses taux en azote et en oxygène. Le Tableau IV-12 regroupe les données obtenues ainsi que celles de l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CN pour comparaison.

Tableau IV-12 : Résultats des analyses élémentaires des échantillons ZnCN<sub>2</sub>-CP et ZnCN<sub>2</sub>-CN

	N %M <sub>exp.</sub>	N %M <sub>calc</sub> .	ΔN %*	O %M
ZnCN <sub>2</sub> -CP	26,65	26,57	0,30	3,62
ZnCN <sub>2</sub> -CN	26,69	26,57	0,45	0,30

<sup>\*</sup>Déviation du taux d'azote expérimental par rapport à la valeur théorique

La teneur en azote de l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CP, très proche de la valeur calculée, est comparable à celle obtenue pour ZnCN<sub>2</sub>-CN. La quantité d'oxygène est, quant à elle, très supérieure à celle de l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CN. Cette différence peut s'expliquer par les méthodes de synthèse employées. En effet, des groupements hydroxyls (-OH) de la voie co-précipitation (utilisant des solutions aqueuses) peuvent subsister au sein des poudres après séchage. Leur présence résiduelle peut expliquer ce taux d'oxygène anormalement élevé. La voie solide-solide permet au contraire de s'affranchir d'une telle contamination. Notons ici que la présence d'une phase secondaire oxygénée telle que ZnO est écartée au vu des analyses de diffraction des rayons X.

#### IV.3.2. Caractérisations optiques

#### IV.3.2.1 Spectroscopie UV-Vis

Les spectres de réflexion diffuse des échantillons  $ZnCN_2$ -CP et  $ZnCN_2$ -CN sont donnés sur la Figure IV-28. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm.

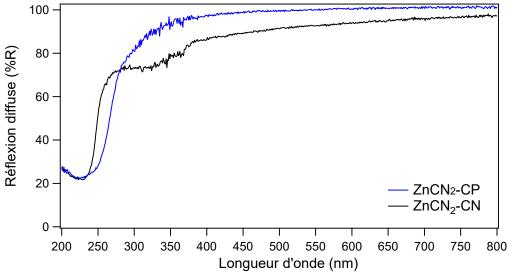


Figure IV-28 : Spectres de réflexion diffuse des échantillons ZnCN2-CP et ZnCN2-CN

Les spectres de réflexion diffuse des deux échantillons présentent des profils différents. Celui de l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CN a déjà été discuté dans le chapitre précédent (cf. III.2.3.1). Pour rappel, le premier bord d'absorption dans l'UV situé vers 250 nm (correspondant à un gap optique d'environ 4,8 eV) est attribué aux transitions entre les bandes de valence et de conduction de la matrice. Le second, positionné aux alentours de 375 nm, est probablement dû à la présence de défauts associés à la présence de traces d'oxygène au sein de la matrice. Dans le cas de l'échantillon ZnCN2-CP, on retrouve le bord d'absorption attribué aux transitions entre les bandes de valence et de conduction de la matrice à environ 280 nm, correspondant après transformée de Kubelka Munk à un gap de 4,55 eV déterminé graphiquement. Cette différence de gap optique entre les deux échantillons peut être attribuée à la différence de morphologie des deux composés. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de Morita et al. portant sur l'étude de l'influence d'un recuit sur le gap optique de ZnCN2 obtenu par co-précipitation [17]. Ils ont démontré que l'échantillon ayant subi un recuit à 1100°C possède un gap optique plus grand que celui non recuit (4,93 eV contre 4,32 eV). On observe également un léger affaissement entre 300 et 400 nm laissant supposer la présence d'une absorption secondaire qui, de la même façon que pour ZnCN₂-CN, peut être associée à une contribution de l'oxygène. Toutefois, cet affaissement, moins marqué que dans l'échantillon ZnCN2-CN, semble

indiquer que l'oxygène détecté en analyse élémentaire ne se localiserait pas, contrairement à ZnCN<sub>2</sub>-CN, dans le réseau mais plutôt en surface. Ceci tend à confirmer notre hypothèse de départ qui suggérait que la présence d'oxygène était plutôt liée à une hydroxylation de surface.

#### IV.3.2.2 Propriétés de photoluminescence

L'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CP préparé ne possédant pas de propriétés de photoluminescence, en accord avec les résultats de la littérature, nous traiterons dans cette partie uniquement celles de ZnCN<sub>2</sub>-CN. Les spectres de photoluminescence de l'échantillon sont présentés sur la Figure IV-29. Les mesures ont été réalisées à température ambiante. Le spectre d'excitation a été enregistré en fixant la longueur d'onde d'émission à 440 nm tandis que deux spectres d'émission ont été enregistrés à 270 et 330 nm respectivement.

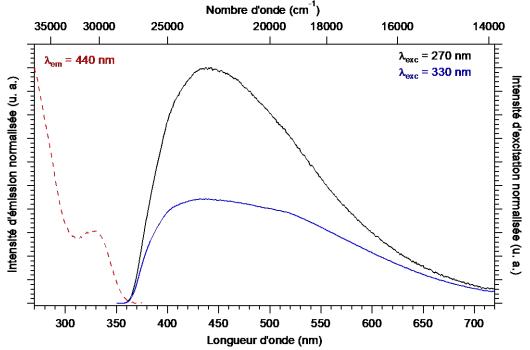
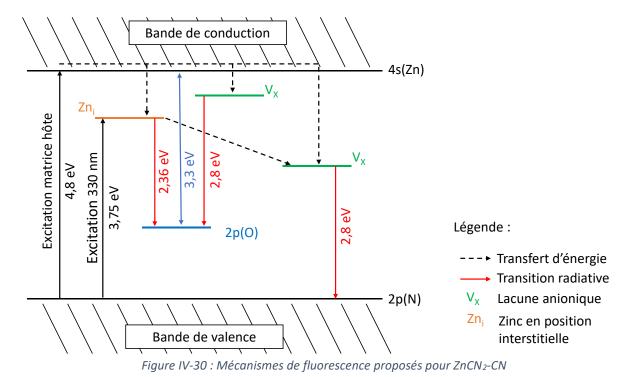


Figure IV-29 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}$  = 440 nm) et d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm et 330 nm) normalisés de l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CN

Le spectre d'excitation présente deux bandes d'absorption. La première, située autour de 270 nm (4,8 eV), est la plus intense. Elle est associée aux transitions entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La seconde, moins intense, centrée à 330 nm (3,75 eV) est très probablement liée à la présence de défauts au sein de la matrice, en bonne corrélation avec la bande d'absorption observée sur le spectre de réflexion diffuse. Sous excitation à 270 nm, le spectre d'émission présente une large bande qui peut être centrée à 440 nm (2,8 eV) avec un épaulement vers 525 nm (2,36 eV) et une largeur à mi-hauteur (FWMH) d'environ 170 nm. La présence de cet épaulement indique que la bande d'émission observée est probablement la somme d'au moins deux

contributions. Une excitation à plus basse énergie ( $\lambda_{exc}$  = 330 nm) entraîne un aplanissement de la bande d'émission attribué à une diminution beaucoup plus importante de la composante située à 440 nm par rapport à celle située vers 525 nm.

Ce profil de bande d'émission, large et avec la présence d'épaulement, est généralement observé dans les matrices telles que ZnO ou ZnS où des défauts localisés tels que des lacunes ou des atomes en position interstitielle sont à l'origine de la photoluminescence [18–20]. Toutefois, les propriétés de photoluminescence de la matrice ZnCN<sub>2</sub> étant reportées pour la première fois dans ces travaux, il est difficile d'attribuer avec certitude leur origine. Néanmoins, par analogie aux mécanismes de fluorescence répertoriés dans la littérature pour ZnO, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses quant à la nature de ceux qui ont lieu dans ZnCN<sub>2</sub>. Les différents mécanismes de fluorescence proposés pour ZnCN<sub>2</sub> sont schématisés sur la Figure IV-30.



La bande de valence et la bande de conduction, construites respectivement sur les orbitales 2p de l'azote, et 4s du zinc, sont séparées d'une énergie de 4,8 eV, correspondant au gap optique mesuré dans  $ZnCN_2$ -CN. Les niveaux 2p(O) sont placés à 3,3 eV de la bande de conduction par analogie au gap optique habituellement reporté dans ZnO [21].

L'obtention de deux bandes d'absorption sur le spectre d'excitation permet de définir deux voies d'excitation possibles. La première correspond à une transition BV → BC tandis que la seconde, centrée à 330 nm, ne peut être attribuée qu'à une transition entre la BV et des niveaux localisés associés à des défauts dans la bande interdite (lacune anionique, zinc en position interstitielle). Notons

que la nature des défauts ( $V_x$  et  $Zn_i$ ) associés aux niveaux d'énergie sur le schéma n'est donnée qu'à titre d'exemple.

L'émission située à 440 nm peut être associée à plusieurs voies de désexcitations radiatives. Elle peut être due à une transition depuis un niveau donneur peu profond vers les niveaux 2p(O) ou à une transition depuis un niveau donneur profond vers la BV. Enfin, l'émission située à 525 nm peut être associée à une transition depuis des niveaux localisés associés à des défauts vers les niveaux 2p(O).

Des mesures de déclin de luminescence à température ambiante sous une excitation de 284 nm ont été réalisées sur l'échantillon. Une durée de vie moyenne égale à 1,3(1) ms a été déterminée à partir de trois mesures indépendantes dont le fit des données a été réalisé à partir d'une fonction mono-exponentielle. Notons ici que devant les différentes voies de désexcitations possibles, il est très difficile d'attribuer à quelles transitions correspond la valeur de durée de vie moyenne obtenue.

Une estimation des coordonnées colorimétriques a été réalisée à partir du spectre d'émission de  $ZnCN_2$ -CN. Les coordonnées suivantes ont été obtenues : x = 0,232 ; y = 0,264. Le point correspondant est représenté sur le diagramme trichromatique de la Figure IV-31 de même qu'une photographie de la poudre sous excitation UV à 254 nm. A titre de comparaison, Kumar *et al.* ont reporté les coordonnées : x = 0,40 ; y = 0,48 pour leur composé ZnO, matrice très largement étudiée pour ses propriétés de photoluminescence intrinsèque [22].

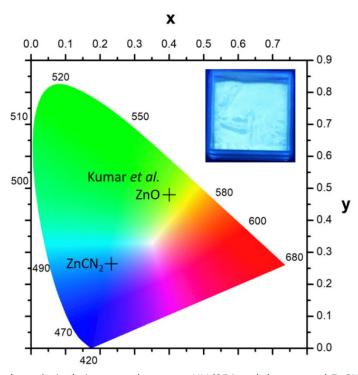


Figure IV-31 : Coordonnées colorimétriques et photo sous UV (254 nm) du composé ZnCN<sub>2</sub>-CN. Les coordonnées du composé ZnO issu de [22] ont été ajouté à titre de comparaison

Enfin, l'influence de la température sur les propriétés d'émission a également été étudiée. Les spectres d'émission enregistrés à 270 nm entre 293 et 383 K sont présentés sur la Figure IV-32. La Figure IV-33 représente l'évolution de l'intensité de luminescence normalisée en fonction de la température. L'intensité d'émission de ZnCN<sub>2</sub>-CN décroît de l'ordre de 47 % entre 293 et 383 K. Notons ici que le phénomène s'est montré relativement bien réversible, avec toutefois une légère perte d'intensité après retour à température ambiante qui peut s'expliquer par un réarrangement des défauts dans le réseau avec la température.

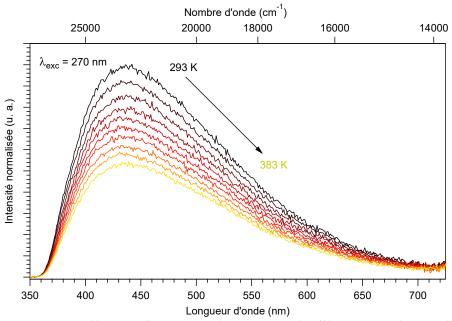


Figure IV-32 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm) de ZnCN<sub>2</sub>-CN à différentes températures (293 – 383 K)

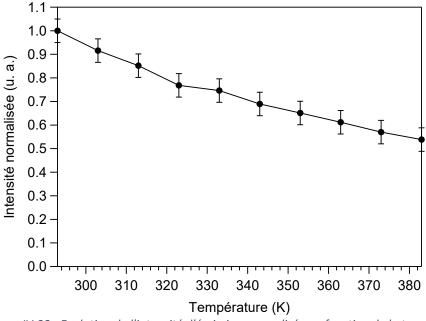


Figure IV-33 : Evolution de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la température. Barre d'incertitude =  $\pm 0,05$ 

#### IV.3.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré sur la base d'une étude comparative entre deux composés ZnCN<sub>2</sub> synthétisés par des voies de synthèse différentes que la photoluminescence intrinsèque de ZnCN<sub>2</sub> était fortement dépendante de la voie de synthèse utilisée. En effet, l'échantillon ZnCN<sub>2</sub>-CP synthétisé par voie de co-précipitation n'a montré aucune propriété de photoluminescence tandis que celui synthétisé par voie nitrure de carbone présente une émission bleue à température ambiante attribuée à une large bande centrée à 440 nm avec la présence d'un épaulement à 525 nm. Cette photoluminescence a été attribuée à la présence de défauts au sein de la matrice tels que des lacunes anioniques ou des atomes de zinc interstitiels. Par analogie avec les systèmes ZnO et ZnS qui présentent également des propriétés de photoluminescence intrinsèques et en prenant en compte les données expérimentales obtenues, nous avons proposé différents mécanismes pouvant être à l'origine des propriétés de photoluminescence de ZnCN<sub>2</sub>. Enfin des mesures de luminescence en température entre 293 et 383 K ont également montré une décroissance de l'intensité d'émission de l'ordre de 46 % jusqu'à 383 K.

#### IV.4. Conclusion Chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps étudié les propriétés structurales et optiques du système  $Ca_{(1-x)}CN_2:Ce_x(0,003 \le x \le 0,04)$  avant d'envisager un éventuel co-dopage avec du manganèse pour moduler les propriétés optiques de  $CaCN_2:Mn^{2+}$ . La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X a permis de détecter la présence des phases secondaires  $Ce_2O_2CN_2$  et  $CeO_2$  dans les échantillons présentant des valeurs de  $x \ge 0,015$ , indiquant une faible solubilité du cérium dans la structure de  $CaCN_2$ . Toutefois, les échantillons monophasés présentent une émission cyan 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 387 K de manière complètement réversible. En plus de présenter des propriétés d'émission intéressantes, ce luminophore est compatible pour une application LED émettant dans le proche UV.

Forts de ces résultats encourageants, une étude de l'influence sur la luminescence d'un co-dopage  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$  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 le système  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq$  x  $\leq$  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

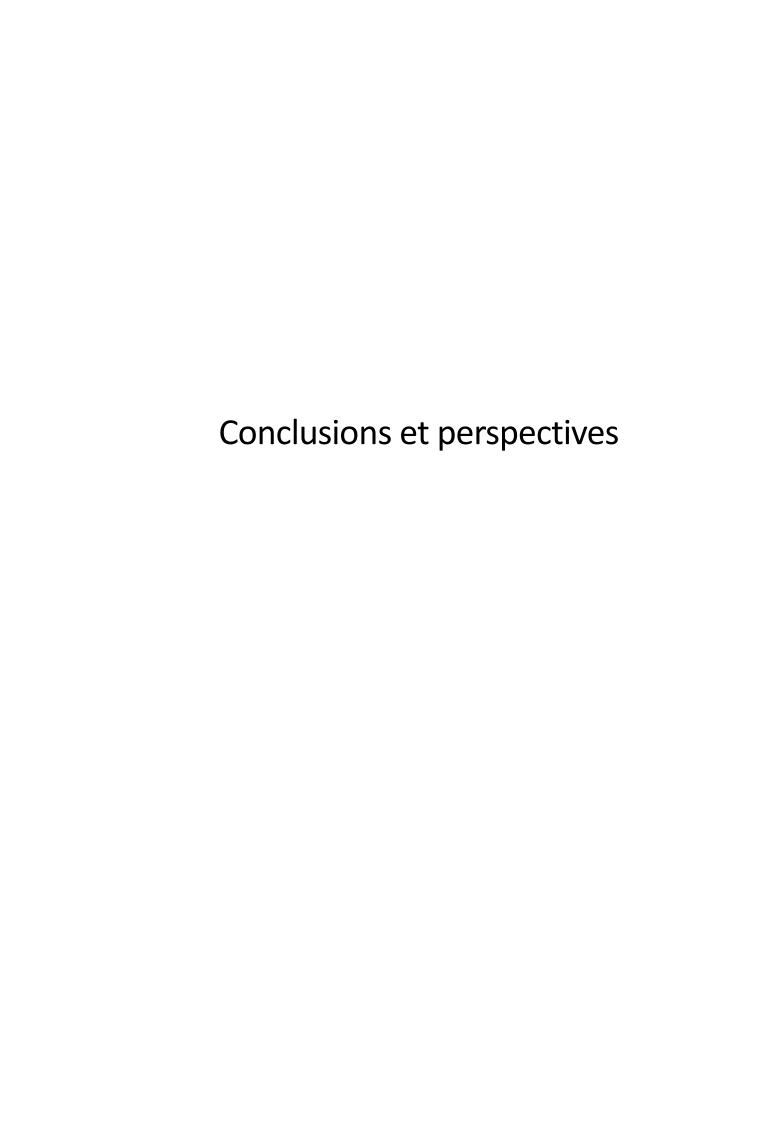
possible de moduler les propriétés d'émission du matériau permettant l'obtention de luminophores blanc et rouge excitables entre 350 et 450 nm, domaine d'excitation compatible avec celui des LEDs émettant dans le proche UV. Néanmoins, la faible stabilité thermique de l'émission en température rend ces luminophores peu adaptés pour être utilisés tels quels dans un dispositif LED. Toutefois, une compensation de charge du cérium trivalent par un élément monovalent tel que Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup> pourrait être envisagée afin d'améliorer les propriétés de ces luminophores.

Enfin, nous avons montré que la matrice ZnCN<sub>2</sub> synthétisée par la voie nitrure de carbone présentait des propriétés de photoluminescence intrinsèque. Le composé présente une émission bleue à température ambiante attribuée à une large bande centrée à 440 nm avec la présence d'un épaulement à 525 nm. Cette photoluminescence a été attribuée à la présence de défauts au sein de la matrice (lacunes anioniques ou atomes de zinc interstitiels). Par analogie avec les systèmes ZnO et ZnS qui présentent également des propriétés de photoluminescence intrinsèque et en prenant en compte nos données expérimentales, nous avons pu proposer différents mécanismes pouvant être à l'origine des propriétés de photoluminescence de ZnCN<sub>2</sub>.

#### Références

- J. Nara, S. Adachi, Photoluminescence properties of (Ce³+, Mn²+)-codoped CaCO₃ red phosphor, J. Appl. Phys. 113 (2013) 033519.
- [2] Q. Liu, H. Yin, T. Liu, C. Wang, R. Liu, W. Lü, H. You, Luminescent properties and energy transfer of CaO:Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphors for white LED, J. Lumin. 177 (2016) 349–353.
- [3] J. Si, L. Wang, L. Liu, W. Yi, G. Cai, T. Takeda, S. Funahashi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, Structure, luminescence and energy transfer in Ce<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> codoped γ-AlON phosphors, J. Mater. Chem. C. 7 (2019) 733–742.
- [4] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Syntheses and Crystal Structures of Trigonal Rare-Earth Dioxymonocyanamides,Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>(Ln= Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), J. Solid State Chem. 125 (1996) 37–42.
- [5] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. A. 32 (1976) 751–767.
- [6] X. Ji, J. Zhang, Y. Li, S. Liao, X. Zhang, Z. Yang, Z. Wang, Z. Qiu, W. Zhou, L. Yu, S. Lian, Improving Quantum Efficiency and Thermal Stability in Blue-Emitting Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> Phosphor via Solid Solution, Chem. Mater. 30 (2018) 5137–5147.
- [7] Q.-Q. Zhu, L. Wang, N. Hirosaki, L.Y. Hao, X. Xu, R.-J. Xie, Extra-Broad Band Orange-Emitting Ce<sup>3+</sup>-Doped Y<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>9</sub>O Phosphor for Solid-State Lighting: Electronic, Crystal Structures and Luminescence Properties, Chem. Mater. 28 (2016) 4829–4839.
- [8] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, 1994.
- [9] D.N. Game, N.B. Ingale, S.K. Omanwar, Converted white light emitting diodes from Ce<sup>3+</sup> doping of alkali earth sulfide phosphors, Mater. Discov. 4 (2016) 1–7.
- [10] R. Yu, J. Wang, M. Zhang, J. Zhang, H. Yuan, Q. Su, A new blue-emitting phosphor of Ce<sup>3+</sup>-activated CaLaGa<sub>3</sub>S<sub>6</sub>O for white-light-emitting diodes, Chem. Phys. Lett. 453 (2008) 197–201.
- [11] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, Temperature Quenching of Yellow Ce<sup>3+</sup> Luminescence in YAG:Ce, Chem. Mater. 21 (2009) 2077–2084.
- [12] A.A. Setlur, Phosphors for LED-based Solid-State Lighting, Electrochem. Soc. Interface. (2009) 5.
- [13] Y.Q. Li, N. Hirosaki, R.J. Xie, T. Takeda, M. Mitomo, Yellow-Orange-Emitting CaAlSiN<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> Phosphor: Structure, Photoluminescence, and Application in White LEDs, Chem. Mater. 20 (2008) 6704–6714.
- [14] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, Phys. Rev. A. 43 (1991) 3161–3164. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161.
- [15] Z. Wang, S. Lou, P. Li, Enhanced orange—red emission of Sr<sub>3</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> via energy transfer, J. Lumin. 156 (2014) 87–90.
- [16] G. Li, Y. Lai, T. Cui, H. Yu, D. Liu, S. Gan, Luminescence properties and charge compensation of Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> doped with Ce<sup>3+</sup> and alkali metal ions, Mater. Chem. Phys. 124 (2010) 1094–1099.
- [17] K. Morita, G. Mera, K. Yoshida, Y. Ikuhara, A. Klein, H.-J. Kleebe, R. Riedel, Thermal stability, morphology and electronic band gap of Zn(NCN), Solid State Sci. 23 (2013) 50–57.

- [18] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M. Jafelicci Jr, M.R. Davolos, Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 749–754.
- [19] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai, Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 561–572.
- [20] J.-C. Lee, D.-H. Park, Self-defects properties of ZnS with sintering temperature, Mater. Lett. 57 (2003) 2872–2878.
- [21] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, J. Appl. Phys. 83 (1998) 5447–5451.
- [22] V. Kumar, H.C. Swart, M. Gohain, V. Kumar, S. Som, B.C.B. Bezuindenhoudt, O.M. Ntwaeaborwa, Influence of ultrasonication times on the tunable colour emission of ZnO nanophosphors for lighting applications, Ultrason. Sonochem. 21 (2014) 1549–1556.



### Conclusions

Ce travail de thèse a permis d'étudier le potentiel comme matériaux luminophores de différents composés carbodiimides inorganiques (co)-dopés Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> mais aussi Mn<sup>2+</sup> en vue d'une application comme luminophores dans les dispositifs LEDs.

Dans un premier temps, une étude exploratoire sur la synthèse du composé  $SrCN_2$  nous a permis d'élaborer une nouvelle méthode de synthèse 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 1 h à des températures modérées ( $600-800\,^{\circ}C$ ) sous  $NH_3$ . Le nitrure de carbone est obtenu par simple traitement thermique du composé mélamine ( $C_3H_6N_6$ ) tandis que le carbonate ou l'oxalate sont synthétisés par co-précipitation en solution aqueuse. Cette approche a été retenue car elle permet, d'une part, un meilleur contrôle des paramètres de synthèse, mais également d'envisager un dopage plus homogène des matrices carbodiimides par la suite.

Cette nouvelle méthode de synthèse a d'abord été appliquée à l'étude du composé  $SrCN_2$  dopé  $Eu^{2+}$ . Nous avons montré qu'il est possible de préparer sélectivement les deux polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> dopées  $Eu^{2+}$  de manière reproductible dans des conditions expérimentales similaires (800 °C – 1 h) par ajustement du rayon moyen du cation grâce à la substitution du strontium par du baryum ou du calcium. Une étude de l'influence de la structure cristalline sur les propriétés de photoluminescence de  $SrCN_2$  dopé  $Eu^{2+}$  a montré que les deux phases  $\alpha$ -SrCN<sub>2</sub> et  $\beta$ -SrCN<sub>2</sub> présentent une émission rouge à 77 K, attribuée aux transitions  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  de l'europium divalent, avec une large bande à 620 nm pour les composés  $Sr_{0.98}Eu_{0.02}CN_2$  et  $Sr_{0.93}Ca_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  et à 630 nm pour  $Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}CN_2$  sous excitation à 440 nm. La présence d'une unique bande d'émission a permis de montrer que l'ion  $Eu^{2+}$  n'occupe qu'un seul site dans le réseau hôte, à savoir celui de  $Sr^{2+}$  en site octaédrique. Bien que le domaine d'excitation soit compatible pour une application dans une ED bleue, une extinction thermique très rapide de la luminescence a été observée avec l'augmentation de la température, et ce pour les deux polymorphes. Les températures auxquelles l'intensité de l'émission est réduite de 50 % se situent entre 82 K et 87 K, et à 197 K, l'émission est complètement éteinte rendant ces luminophores incompatibles avec l'application visée.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et luminescentes du système  $Ca_{(1-x)}CN_2:Mn_x$ . La série d'échantillons  $Ca_{(1-x)}CN_2:Mn_x$  a été synthétisée à partir d'un mélange de  $Ca_{1-x}Mn_xCO_3$  et de  $C_3N_4$  à 700 °C pendant 1 h sous NH<sub>3</sub>. La caractérisation des poudres par diffraction X et affinements Rietveld a permis, par suivi de l'évolution des paramètres de

#### Conclusions et perspectives

maille en fonction du taux de dopage, de confirmer la substitution des cations  $Ca^{2+}$  par  $Mn^{2+}$ , en site octaédrique, au sein de la structure de  $CaCN_2$ . Sous excitation à 270 nm, le système  $Ca_{(1:x)}CN_2$ : $Mn_x$   $(0 \le x \le 0,1)$  présente une émission rouge centrée autour de 680 nm à température ambiante correspondant aux transitions  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  du  $Mn^{2+}$ . Nous avons également montré que les conditions de synthèse utilisées dans cette étude permettent d'obtenir une meilleure solubilité de  $Mn^{2+}$  dans  $CaCN_2$  par rapport à ce qui était reporté dans la littérature (voie métathèse). Nous avons ainsi pu déterminer plus efficacement la concentration optimale de manganèse pour ce luminophore qui s'avère être de 4 % de  $Mn^{2+}$ . Des mesures de luminescence en température ont été réalisées entre 296 et 396 K 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. Bien que présentant une émission dans le rouge intéressante, le domaine d'excitation de  $Ca_{(1-x)}CN_2$ : $Mn_x$  se situe trop loin dans l'UV (< 270 nm) pour être utilisé avec une LED bleue ou proche UV. Par conséquent, nous avons entrepris d'étudier l'influence sur la luminescence d'un co-dopage  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$  au sein de la matrice  $CaCN_2$ , l'intérêt étant de pouvoir moduler les propriétés luminescentes du système en fonction du ratio entre les ions dopants afin de le rendre compatible pour l'application visée.

Pour ce faire, nous avons d'abord étudié les propriétés structurales et optiques du système  $Ca_{(1-x)}CN_2:Ce_x$  (0,003  $\leq x \leq$  0,04). Le même protocole de synthèse que dans le cas de  $Ca_{(1-x)}CN_2:Mn_x$  a été appliqué. La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X indique une faible solubilité du cérium dans la structure de CaCN<sub>2</sub> (< 1,5 % Ce<sup>3+</sup>). La luminescence bleue du cérium est reportée pour la première fois dans CaCN₂ et se caractérise par une émission intense à température ambiante centrée autour de 462 nm avec un épaulement à 520 nm caractéristique des transitions  $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$  et  $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ . 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 rapidement de l'ordre de 80 % jusqu'à 387 K de manière complètement réversible. Du fait de la large bande d'excitation de CaCN<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup>, située entre 350 et 450 nm, ce luminophore serait compatible avec des dispositifs à base de LED émettant dans le proche UV. Suite à ces résultats encourageants, une étude de l'influence sur la luminescence d'un co-dopage Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> au sein de la matrice CaCN<sub>2</sub> a été entreprise. Les premiers résultats obtenus sur le système  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (0,003  $\leq x \leq 0,04$ ) ont montré un transfert coopératif de l'énergie absorbée par Ce<sup>3+</sup> à Mn<sup>2+</sup>. 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, domaine d'excitation compatible avec celui des LEDs émettant dans le proche UV. Néanmoins, la stabilité thermique de ces luminophores, comparable à celle de Ca<sub>(1-x)</sub>CN<sub>2</sub>:Ce<sub>x</sub>, rend ces matériaux peu adaptés en l'état pour une application LED.

#### Conclusions et perspectives

Enfin, nous avons reporté pour la première fois les propriétés luminescentes du système  $Zn_{(1-x)}CN_2$ : $Mn_x$  ( $0 \le x \le 0,1$ ). La série d'échantillons  $Zn_{(1-x)}CN_2$ : $Mn_x$  a été synthétisée à partir d'un mélange de  $Zn_{1-x}Mn_xC_2O_4$  et de  $C_3N_4$  à 600 °C pendant 1 h sous NH<sub>3</sub>. La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X a montré 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  $Mn^{2+}$ , en site tétraédrique, au sein de la matrice  $ZnCN_2$ . Ces échantillons présentent une émission orange centrée autour de 585 nm à température ambiante correspondant aux transitions  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  du  $Mn^{2+}$  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 293 et 385 K indiquent une décroissance de l'ordre de 80 % jusqu'à 385 K de manière complètement réversible. De façon similaire à ce qui est habituellement reporté dans les matrices nitrures, l'environnement purement azoté des matrices carbodiimides conduit à un effet de champ cristallin important se traduisant par un décalage important de l'émission du manganèse vers les grandes longueurs d'ondes quelle que soit sa coordinence.

Nous avons également montré que la matrice ZnCN<sub>2</sub> synthétisée par la voie nitrure de carbone présente des propriétés de photoluminescence intrinsèque. Le composé présente une émission bleue à température ambiante attribuée à une large bande s'étendant entre 360 et 700 nm, centrée à 440 nm avec la présence d'un épaulement à 525 nm. Cette photoluminescence a été attribuée à la présence de défauts au sein de la matrice (lacunes anioniques, atomes de zinc interstitiels ou défauts oxygénés). Par analogie avec les systèmes ZnO et ZnS qui présentent également des propriétés de photoluminescence intrinsèque et en prenant en compte nos données expérimentales, nous avons pu proposer différents mécanismes pouvant être à l'origine des propriétés de photoluminescence de ZnCN<sub>2</sub>.

## Perspectives...

Les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse se sont révélés très prometteurs et les perspectives sont multiples.

La méthode de synthèse développée dans le cadre de ces travaux de thèse pourrait être appliquée à la synthèse d'autres systèmes carbodiimides. Des essais préliminaires réalisés au laboratoire ont d'ores et déjà montré la possibilité d'obtenir rapidement des composés tels que  $La_2O_2CN_2$  ou encore le composé mixte  $SrZn(CN_2)_2$ .

La recherche de nouvelles compositions carbodiimides et d'autres dopages (Yb/Er, Cr³+ etc...) peut également être envisagée. Récemment, nous avons obtenu le luminophore vert CaCN<sub>2</sub>: Tb³+ qui sous excitation à 270 nm présente les raies d'émission caractéristiques du Tb³+ entre 470 et 650 nm dont la plus intense est centrée à 542,5 nm (Figure 1).

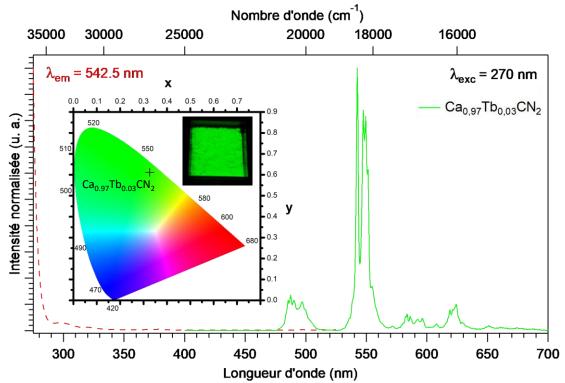


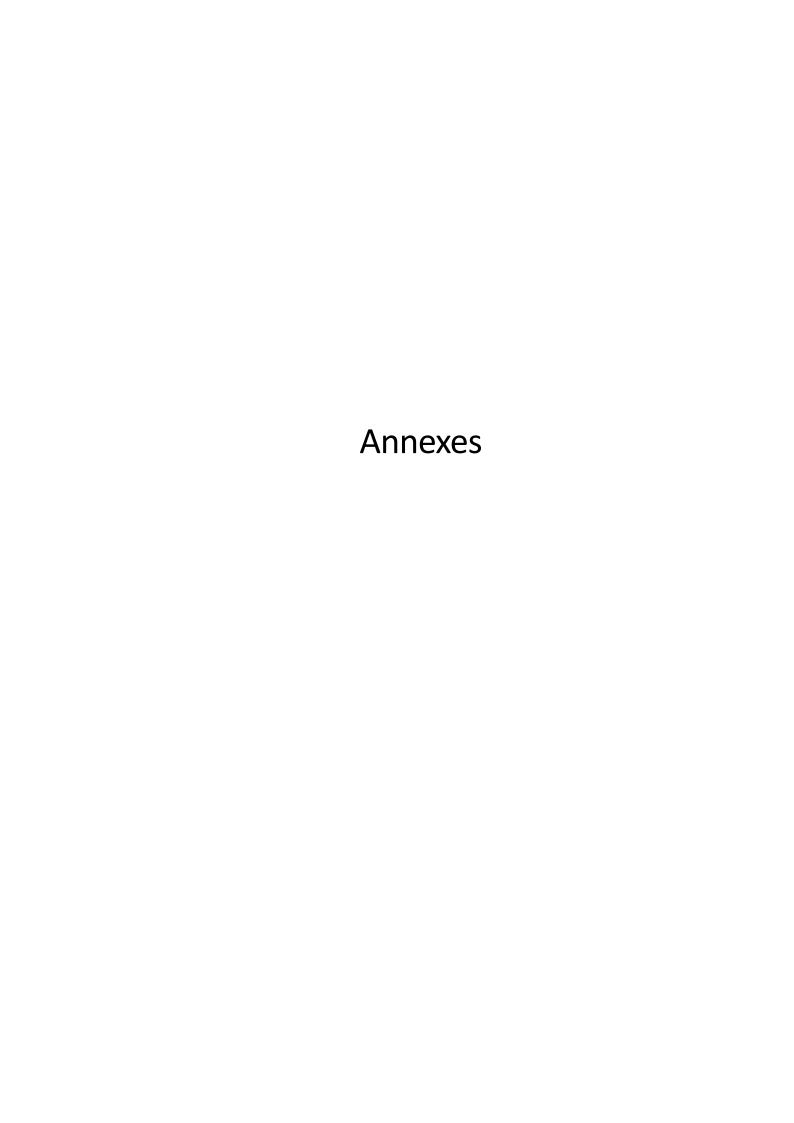
Figure 1 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}$  = 542,5 nm) et d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 270 nm) normalisés du composé  $Ca_{0,97}Tb_{0,03}CN_2$ . Insert : Coordonnées colorimétriques et photo sous UV (270 nm) du composé  $Ca_{0,97}Tb_{0,03}CN_2$ 

Concernant les luminophores carbodiimides étudiés dans ces travaux de thèse, l'essentiel du travail d'optimisation porte sur la stabilité de la luminescence en température qui doit être améliorée pour que les matériaux puissent être utilisés dans une application LED. Une étude plus approfondie des propriétés de photoluminescence est donc nécessaire afin d'évaluer les effets combinés des

## Conclusions et perspectives

concentrations en dopants et de la température sur l'extinction de la luminescence. Des mesures à basses températures peuvent par exemple être envisagées dans le but de clarifier les mécanismes en jeu.

Enfin, le dernier axe de recherche serait d'identifier d'autres sensibilisateurs compatibles avec les conditions de synthèses des luminophores carbodiimides étudiés afin de moduler leurs propriétés d'excitation, notamment pour le composé  $ZnCN_2:Mn^{2+}$ .



#### Annexe A

## Techniques expérimentales de caractérisations

#### A.1. Caractérisations structurales – Diffraction des rayons X (DRX)

#### A.1.1. Principe

La technique de diffraction des rayons X sur poudre est une technique d'analyse non destructive couramment utilisée dans le domaine de la chimie des solides cristallisés. Un faisceau de rayons X, dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les solides, est focalisé sur une poudre constituée d'un ensemble de grains, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations possibles soient rencontrées.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence thêta ( $\theta$ ), les plans réticulaires (hkl), équidistants de  $d_{hkl}$  (distance interréticulaire), vont réfléchir l'onde électromagnétique. L'organisation périodique de ces plans réticulaires va entraîner un phénomène de diffraction et les plans réticulaires en phase vont former une figure d'interférence selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$
 (avec n entier)

En pratique, on utilise un rayonnement X monochromatique, de longueur d'onde connue  $\lambda$ , et on mesure, pour chaque angle  $\theta$ , l'intensité I du rayonnement. L'intensité est non nulle pour chaque angle correspondant à une interférence constructive due à la diffraction par les plans réticulaires. On obtient ainsi une liste de couples ( $\theta$ , I) dont on peut déduire la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ .

La Figure A-1 présente le schéma du montage en réflexion, dit de Bragg-Brentano, couramment utilisé pour les mesures sur poudre. La source monochromatique est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence et est placée sur le cercle du diffractomètre. L'échantillon est placé de sorte que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre. En configuration thêta-thêta, l'échantillon est fixe dans l'axe de l'échantillon et ce sont la source et le détecteur qui sont mobiles, selon une vitesse angulaire  $\omega$ . Pour un angle d'incidence nul, la source, l'échantillon et la fenêtre du détecteur sont alignés. L'échantillon peut tourner autour de son axe afin d'améliorer la statistique de comptage et limiter l'influence de l'orientation préférentielle aléatoire des cristallites dans le plan de l'échantillon.

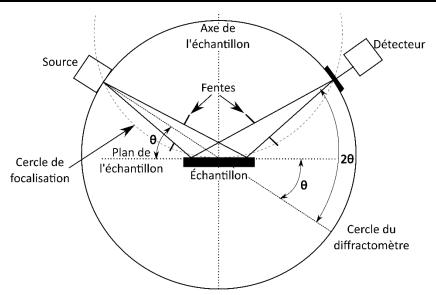


Figure A-1 : Schéma de principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano

À tout moment, le plan de l'échantillon est tangent au cercle de focalisation, qui passe par la source et la fenêtre du détecteur. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano : les rayons du faisceau monochromatique, qui sont issus de la source et légèrement divergents et diffractés avec le même angle de Bragg par les cristallites en orientation aléatoire, atteignent simultanément le détecteur.

#### A.1.2. Mesures et appareillage

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés sur un diffractomètre PANanalytical X'Pert Pro équipé d'un système goniométrique en géométrie thêta-thêta et muni d'un détecteur PIXcel 1D. La source est composée d'un tube à rayons X muni d'une anticathode de cuivre. Elle est alimentée par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. La longueur d'onde de la radiation émise correspond à un mélange de la raie  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda$  = 1,54056 Å) et de la raie  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda$  = 1,54439 Å) du cuivre dans un ratio d'intensité  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}=0,5$  ( $\bar{\lambda}$  = 1,54184 Å). La radiation  $K_{\beta}$  est éliminée avec un filtre de nickel. Les logiciels Data Collector et HighScore Plus ont respectivement été utilisés pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction.

- Les enregistrements des diagrammes de diffraction X pour l'identification de phases ont été réalisés à température ambiante de 5° à 90° en 2θ avec un pas de 0,026° et un temps de comptage équivalent à 40 secondes par pas pour une durée totale d'acquisition d'environ 8min45s.
- Les enregistrements en temps long ont été réalisés sur certains échantillons afin d'obtenir une meilleure résolution dans le but de réaliser des affinements structuraux. Ces mesures ont été

effectuées de 5° à 120° en 2 $\theta$  avec un pas de 0,0131° et un temps de comptage équivalent à 200 secondes par pas.

Par comparaison avec une base de données (fichiers COD et JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques), en utilisant comme premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie l'espèce concernée.

#### A.1.3. Affinements structuraux

Les affinements structuraux (paramètre de maille, taux d'occupation, facteur d'agitation thermique...) ont été réalisés par affinement de type Rietveld à l'aide du logiciel FullProf suite [1,2]. L'analyse consiste à affiner un diagramme de diffraction X calculé à partir d'un modèle structural pour le faire correspondre au diagramme expérimental en ajustant les paramètres du modèle par la méthode des moindres carrés. Dans le cadre de ces travaux, une fonction pseudo-Voigt, définie comme une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) et d'une fonction Gaussienne (G) de même largeur à mi-hauteur, sera utilisée. Pour chaque analyse, les écarts-types estimés ont été corrigés en utilisant le coefficient de Berar et Lelann calculé à partir de l'affinement de la structure [3,4]. Les tailles de cristallites ont quant à elles été déterminées par affinement de profil (méthode Le Bail) en utilisant l'équation de Scherrer qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des cristallites:

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, t la taille des cristallites.

#### A.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### A.2.1. Principe

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'un objet. Il apporte des informations sur la forme, la taille ou la texture d'une poudre. Il permet d'atteindre des grossissements et une profondeur de champ inaccessibles en microscopie optique. Un faisceau d'électrons primaires, d'un diamètre pouvant varier de quelques nanomètres à un micromètre environ, monocinétique, balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électron.

La Figure A-2 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui comporte 4 parties distinctes :

- Le canon à électrons, qui est assimilé à une source ponctuelle d'électrons (par focalisation) : les électrons sont extraits d'une pointe d'un matériau conducteur porté à haute température (tungstène, LaB<sub>6</sub>, etc...) par une anode (diaphragme) sous haute tension (10 à 50 kV). La tension de l'anode fixe l'énergie (la vitesse) du faisceau d'électrons.
- Le système de focalisation : les électrons sont sensibles aux champs électriques et magnétiques. Des bobines générant un champ magnétique dont le design focalise en un point (focal) les électrons comme une lentille optique focalise les rayons lumineux.
- Le système de balayage composé de bobines de déflexion permet au faisceau incident de couvrir ligne par ligne la région à étudier. Le faisceau d'électrons de l'écran cathodique se déplace de façon synchrone, ligne par ligne; à chaque position du faisceau incident sur l'échantillon correspond une position homologue du spot sur l'écran cathodique.
- La lentille objectif qui permet la mise au point sur la surface de l'échantillon. Elle contrôle la conicité du faisceau et le focalise sur la surface de l'échantillon.
- Le système porte-échantillon.
- Une série de détecteurs pour l'imagerie et la micro-analyse.

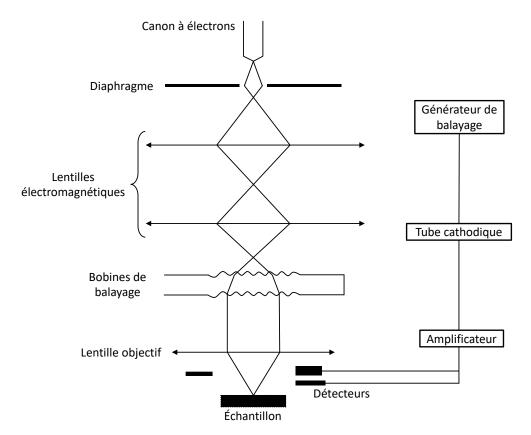


Figure A-2 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage

Bombardé par un faisceau d'électrons, un point de la surface du matériau réémet plusieurs signaux caractéristiques dont les principaux sont :

- Des électrons rétrodiffusés, qui sont des électrons primaires incidents ayant subi suffisamment d'interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon pour ressortir de ce dernier. Leur énergie moyenne est égale ou supérieure à 50 % de l'énergie des électrons primaires. Grâce à des détecteurs appropriés, il est possible de capter les électrons rétrodiffusés pour obtenir une image de l'échantillon qui met en évidence soit la topographie de l'échantillon, soit ses variations locales de composition chimique.
- Des électrons secondaires, qui sont des électrons de faibles énergies (≤ 50 eV) produits par l'interaction des électrons primaires avec les électrons faiblement liés de la couche de valence ou de conduction des atomes de l'échantillon. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une image de l'échantillon représentative de son relief (contraste topographique).
- Des rayons X, créés par l'interaction des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques profondes des atomes cibles. La détection des rayons X et la mesure de l'énergie de ces raies caractéristiques permettent de déterminer le numéro atomique Z des atomes cibles qui les ont émis.
- Des électrons Auger, produits au cours de l'interaction des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques des atomes cibles. Comme les rayons X, ces électrons Auger ont des énergies bien spécifiques. La détection de ces électrons rend possible une analyse chimique élémentaire très superficielle de l'échantillon.

#### A.2.2. Appareillage

L'étude de la morphologie des échantillons a été réalisée au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) de l'Université de Rennes 1. Les clichés MEB ont été collectés sur un microscope à balayage à effet de champ JEOL JSM 7100 F. La tension d'accélération a été fixée à 20 kV et la distance de travail à 6 mm.

Par rapport au microscope électronique en transmission (MET), le MEB nécessite peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon, cependant celui-ci doit être conducteur ou rendu conducteur par métallisation (or, or-palladium, ...) de la surface pour éviter l'accumulation de charges. Tous les échantillons étudiés au cours de ces travaux étant isolants, leur surface a été métallisée avant analyse.

#### A.3. Analyses élémentaires

#### A.3.1. Analyse élémentaire : dosage oxygène/azote

#### A.3.1.1 Principe

Les dosages de l'oxygène et de l'azote sont réalisés simultanément à partir d'un analyseur LECO $^{\circ}$ . Le principe de la mesure repose sur la fusion réductrice sous gaz inerte d'un composé  $MO_xN_y$ . Les produits oxydés sont réduits à haute température par le carbone avec formation de monoxyde de carbone CO selon la réaction :

$$MO_xN_y + C \rightarrow MC_z + xCO^{\uparrow} + \frac{y}{2}N_2^{\uparrow}$$

A l'entrée de l'analyseur, le monoxyde de carbone CO est totalement converti en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> par réaction catalytique sur un oxyde de cuivre (CuO). Simultanément, l'azote est libéré sous forme de diazote (N<sub>2</sub>) dans le four et entraîné par de l'hélium. Le mélange gazeux traverse ensuite un détecteur infrarouge (détection du CO<sub>2</sub>) et une cellule de conductivité thermique différentielle (détection N<sub>2</sub>) qui délivrent chacun un signal proportionnel aux concentrations respectives en oxygène et en azote.

#### A.3.1.2 <u>Appareillage et mode opératoire</u>

Les dosages de l'oxygène et de l'azote ont été réalisés sur un analyseur LECO®TC-600. L'appareil a été calibré grâce à des standards LECO®.

Expérimentalement, quelques milligrammes de poudre à doser sont déposés dans une capsule en étain, elle-même placée dans un panier en nickel. Ces matériaux sont destinés à abaisser la température de fusion ou de décomposition des produits analysés. L'ensemble est alors introduit à chaud dans un creuset en graphite. Ce dernier sert de résistance et de source de carbone et aura préalablement été porté à 3000 °C. Les cellules de mesures enregistrent un signal proportionnel aux quantités d'azote et d'oxygène détectées, qui est ensuite intégré et normalisé par rapport à la prise de masse d'échantillon à analyser. L'erreur expérimentale sur la mesure est estimée inférieure à 5 % et les taux d'oxygène et d'azote sont exprimés en pourcentage massique (%M).

#### A.3.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS

#### A.3.2.1 Principe

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy) utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques (Figure A-3). Certains de ces rayons X (appelés raies caractéristiques) ont des énergies bien spécifiques, dont la valeur dépend du numéro atomique Z des atomes qui composent l'échantillon. L'énergie émise par les différentes couches électroniques est connue pour tous les éléments stables du tableau périodique. Il est ainsi possible d'identifier précisément les atomes présents localement dans l'échantillon. S'il n'y a pas de recouvrement entre les émissions des différents éléments, il est possible de quantifier les proportions relatives des éléments détectés.

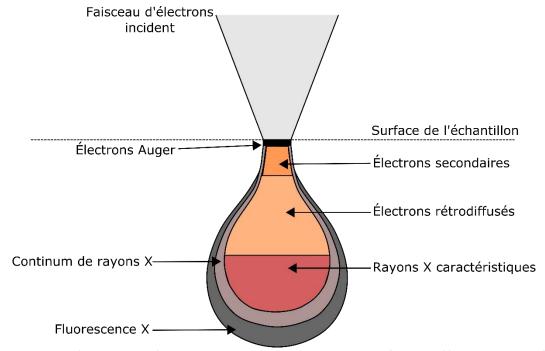


Figure A-3 : Représentation schématique de la poire d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

#### A.1.1.1 Appareillage

Un microscope JEOL IT 300 équipé d'un spectrophotomètre à rayons X à dispersion d'énergie a été utilisé pour mesurer la concentration des ions dopants au sein des matériaux étudiés. La profondeur analysée est de l'ordre du micron, pour une tension d'accélération des électrons de 20 kV et un courant de sonde de 7,45 nA. La surface de tous les échantillons étudiés, qui ne sont pas conducteurs, a été métallisée à l'or avant analyse.

#### A.1.2. Analyse thermique (DSC – ATG)

#### A.1.2.1 Principe

Les analyses calorimétriques (DSC) et thermogravimétriques (ATG) sont des techniques d'analyse thermique qui permettent de suivre respectivement la variation du flux thermique et de masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Le principe de l'analyse consiste à mesurer la différence de masse et de température existant entre deux creusets, l'un contenant quelques milligrammes de l'échantillon à analyser et l'autre, un creuset vide, jouant le rôle de référence. Cette technique est souvent appliquée aux études de décomposition thermique de matériaux. Ces derniers se décomposent généralement en oxydes (sous air ou oxygène) via des phénomènes exo ou endothermiques. Ainsi ces deux techniques de caractérisation permettent de déterminer les domaines de stabilité thermique, sous différentes atmosphères (inerte ou oxydante), des produits analysés. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons réalisé ces analyses afin d'étudier la stabilité thermique des matériaux carbodiimides.

#### A.1.2.2 Appareillage

L'appareil utilisé est un analyseur NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Figure A-4). Les analyses ont été réalisées sous air simulé ( $N_2/O_2 - 80$  %vol/20 %vol) et sous azote ( $N_2 - 100$  %vol) dans une gamme de températures allant de 20 à 985 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Les diagrammes obtenus sont traités à partir du logiciel Proteus Analysis.



Figure A-4: Photographie de l'appareil d'analyse thermique STA 449 F3 Jupiter

#### A.4. Méthodes de caractérisations optiques

#### A.4.1. Spectroscopie Ultra-Violet-Visible (UV-Vis)

#### A.4.1.1 Principe

Les mesures d'absorption dans les domaines de l'ultra-violet et du visible sont effectuées par analyse en réflexion diffuse. Cette technique de mesure donne accès aux caractéristiques d'absorption des échantillons pulvérulents. La poudre est soumise à un rayonnement incident d'intensité I<sub>0</sub>. Celuici est partiellement absorbé et la partie réfléchie est recueillie et son intensité mesurée. La réflexion peut se faire de deux façons différentes, soit la réflexion est diffuse dans toutes les directions de l'espace, soit la réflexion est spéculaire (type miroir) dans une seule direction selon la loi de Descartes. Dans notre cas, le montage du spectrophotomètre utilisé permet de mesurer uniquement la composante diffuse.

#### A.4.1.2 Allure des spectres

La composante diffuse est la résultante de l'absorption (ce qui est absorbé ne peut être diffusé) et de la diffusion par les particules. La forme de la courbe obtenue est donc gouvernée par des paramètres intrinsèques (la structure de bande du matériau) et influencée par des paramètres extrinsèques (taille, forme, densité des particules).

L'allure générale d'un spectre de réflexion diffuse d'un semi-conducteur à large bande est illustrée sur la Figure A-5.

- Les rayonnements de faible énergie (λ > 550 nm sur la Figure A-5) ne peuvent provoquer de transitions électroniques. L'absorption est donc nulle, et la valeur de la réflexion diffuse, maximale, est gouvernée uniquement par la diffusion.
- Lorsque l'énergie du rayonnement incident est sensiblement égale à la valeur du gap optique du matériau, une décroissance brutale de l'intensité est observée. C'est le bord d'absorption.
   Il s'explique par l'augmentation rapide de la probabilité des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, et donc de l'absorption du matériau.
- Les rayonnements d'énergie supérieure au gap ( $\lambda$  < 450 nm sur la figure) sont intégralement absorbés et la réflexion diffuse est quasi-nulle.

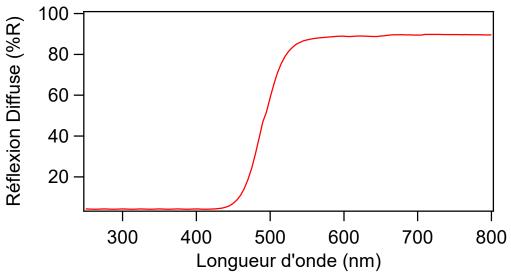


Figure A-5 : Allure générale d'un spectre de réflexion diffuse

A partir des spectres de réflexion diffuse, il est également possible d'estimer la valeur du gap optique des matériaux à partir de la théorie de Kubelka-Munk [5]. Celle-ci fait appel à de nombreuses approximations compte tenu de la complexité des processus de diffusion qui prennent forme dans l'échantillon sondé, il faut supposer :

- La distribution de l'intensité de diffusion est isotrope, cela implique que la composante spéculaire de la réflexion soit éliminée.
- L'épaisseur de la couche est suffisante par rapport à la taille des particules, distribuée de façon aléatoire, pour qu'on puisse la considérer comme infinie.

Ces deux conditions seront vérifiées lors de toutes les mesures effectuées au cours de ces travaux.

L'intensité diffusée peut alors être exprimée selon la fonction de Kubelka-Munk :

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

où  $R_{\infty}$  est la réflexion de l'échantillon d'épaisseur infinie à une longueur d'onde donnée, K le coefficient d'absorption et S, le coefficient de diffusion.

Lorsque la taille des particules est 5 fois supérieure à la longueur d'onde maximale du rayonnement, le coefficient de diffusion S est indépendant de la longueur d'onde [6]. La courbe  $K/S = f(R_{\infty})$  est alors représentative du spectre d'absorption lié aux transitions mises en jeu dans le matériau : le gap optique (Figure A-6).

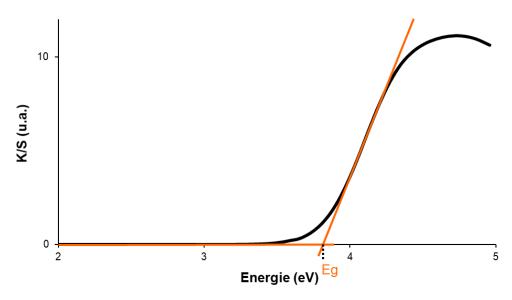


Figure A-6 : Détermination du gap optique

Lorsque cette condition n'est pas vérifiée, les résultats deviennent qualitatifs et on doit en toute rigueur tenir compte des différences de granulométrie entre plusieurs échantillons afin de pouvoir les comparer.

#### A.4.1.3 Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre VARIAN Cary 100 Scan équipé du logiciel Varian WinUV et d'une sphère intégrante LABSPHERE (DRC-CA-30I) de 70 mm de diamètre permettant des mesures en réflexion diffuse dans une gamme de 200 à 800 nm. La Figure A-7 présente schématiquement la cellule de mesure.

L'échantillon est placé sous forme pulvérulente dans un porte échantillon vertical permettant de compacter les poudres contre une fenêtre en quartz. La réflexion diffuse d'un échantillon n'est jamais mesurée de façon absolue. Le flux réfléchi est rapporté à celui d'un étalon réfléchissant dans la totalité de la gamme de longueurs d'onde définie (BaSO4).

Les données expérimentales ont été collectées dans la gamme 200 – 800 nm par pas de 1 nm avec un temps d'intégration de 0,5 sec.

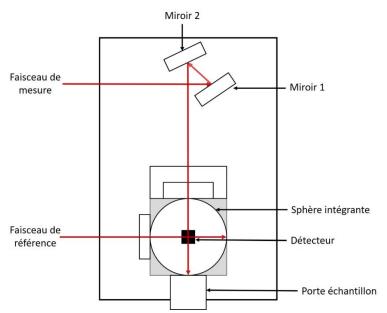


Figure A-7 : Schéma de principe de la cellule de mesure de réflexion diffuse

#### A.4.2. Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence a été utilisée dans le but d'étudier les propriétés photoluminescentes de nos poudres dopées par des ions terres rares ou de métaux de transition.

#### A.4.2.1 Principe

L'enregistrement de la fluorescence et du temps de déclin de celle-ci s'effectue sur un spectrofluorimètre. Le principe de cet appareil est illustré sur la Figure A-8.

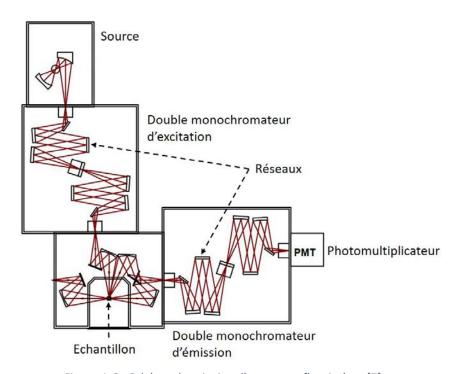


Figure A-8 : Schéma de principe d'un spectrofluorimètre [7]

Une source lumineuse, généralement une lampe au Xénon, émet un rayonnement continu de 250 à 2500 nm. Le rayonnement polychromatique est dirigé grâce à un miroir elliptique dans un premier monochromateur, dit d'excitation. La sélection en longueur d'onde s'effectue grâce à un système de réseaux mobiles permettant de séparer les longueurs d'onde, et de fentes, sur lesquelles sont dirigées les longueurs d'onde sélectionnées. Une partie de ce rayonnement monochromatique d'excitation obtenu est prélevée et dirigée vers une photodiode (mesure R). Sinon, le rayonnement incident est focalisé sur la surface de l'échantillon, où ont lieu les phénomènes de photoluminescence. Le rayonnement émis par l'échantillon traverse ensuite un second monochromateur, dit d'émission. L'intensité du rayonnement monochromatique est mesurée grâce à un photomultiplicateur (mesure S) par balayage de la longueur d'onde via le monochromateur d'émission.

Les intensités lumineuses peuvent être modulées grâce au système de fentes présentes dans le monochromateur d'excitation et d'émission. Plus les fentes sont ouvertes, plus le rayonnement sera intense, mais en retour la résolution des spectres sera obligatoirement affectée. L'ouverture globale des fentes doit permettre de se placer dans la zone de réponse adéquate du photomultiplicateur (maximum de 1.8 x 10<sup>6</sup> cps sur le signal brut) pour obtenir le meilleur compromis possible entre l'intensité de la luminescence et la résolution (déconvolution) des bandes de luminescence. Les intensités mesurées R et S doivent être corrigées des fonctions d'appareillage des monochromateurs et du photomultiplicateur (mesures R<sub>c</sub> et S<sub>c</sub>).

Pour éviter d'enregistrer l'intense réflexion diffuse passant à travers le monochromateur d'émission à sa longueur d'onde (celle du rayonnement incident) et à ses multiples harmoniques ou combinaison de fréquences, différents filtres peuvent être placés après l'échantillon. Sinon, l'enregistrement est limité à des domaines situés entre les longueurs d'onde multiples du rayonnement réfléchi.

#### A.4.2.2 <u>Appareillage</u>

Les mesures de fluorescence ont été réalisées sur poudre à l'INSA Rennes avec l'aide de Yan Suffren (Maître de conférences), sur un spectrofluorimètre évolutif de la compagnie Horiba Jobin-Yvon (HJY) Fluorolog-3 (FL3-2iHR550) qui est équipé de différents compartiments. Il contient un module contenant deux sources xénon CW (450 W) et pulsée ( $\lambda_{\rm exc}$  = 250 – 2500 nm), deux doubles monochromateurs d'excitation et d'émission, et un compartiment échantillon pouvant accueillir plusieurs types de support d'échantillon en fonction du type de mesure réalisé. Le spectrofluorimètre possède deux détecteurs, un photomultiplicateur pour le domaine UV-Visible-proche IR (R928P, sensibilité = 200 – 850 nm) et une photodiode pouvant être refroidie à l'azote liquide pour le

domaine du proche infrarouge InGaAs (sensibilité = 800 – 1600 nm). Il est alimenté par un contrôleur SpectrAcq et contrôlé par un PC via le logiciel FluorEssence.

Pour les mesures à température ambiante, la poudre est tassée dans la cavité d'un porteéchantillon solide rotatif qui est surmonté d'une lame de quartz de façon à obtenir une surface plane dans le plan de focalisation du faisceau incident. Notons ici que pour pouvoir comparer les mesures réalisées au cours d'une journée, le porte échantillon est fixé solidement à l'équerre du spectrofluorimètre et la rotation du support est elle-même clairement identifiée et fixée, pour ne pas changer la distance entre la surface de la poudre et le plan de focalisation.

Concernant les mesures des durées de vie, un module TCSPC (Time-Correlated-Single-Photon-Counting) Delta Hub (contrôleur temporel) couplé à une delta diode permettant de mesurer des durées de vie entre 500 ps et 10 μs (au-dessus de 10 μs en mode BURST) a été utilisé en complément de la source xénon pulsée de base. Le module TCSPC est couplé à l'une des 8 sources delta diode pulsées monochromatiques additionnelles et disponibles pour réaliser les mesures de durée de vie. Les durées de vie sont enregistrées avec le logiciel Data Station et traitées avec le logiciel DAS6.

Les mesures à basse température ont été réalisées à l'aide d'un cryostat OptistatCF (*Oxford Inst.*) permettant des mesures entre 77 K et 300 K (avec bain d'azote liquide), l'échantillon étant directement collé sur une plaque de cuivre (avec une laque d'argent conductrice) elle-même introduite dans le cryostat. Concernant les mesures à haute température, un module Peltier F3004 (*HJY*) permettant de chauffer entre 263 K et 383 K a été utilisé, l'échantillon étant cette fois-ci chargé dans un support solide approprié (surmonté d'une lame de quartz), lui-même placé dans le module Peltier.

Les rendements quantiques ont été mesurés à l'aide d'une sphère d'intégration de la société HJY grâce à la formule suivante :

$$\varphi = \frac{(E_c - E_a)}{(L_a - L_c)}$$

où  $E_c$  et  $L_c$  sont les spectres d'émission intégrée et d'absorption à la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon, tandis que  $E_a$  et  $L_a$  représentent respectivement les spectres d'émission intégrée «à blanc» et d'absorption «à blanc» d'une cuve vide.

Pour chaque mesure, les largeurs des fentes d'excitation et d'émission sont réglées de manière à avoir une intensité de luminescence maximale de l'ordre de  $1.8 \times 10^6$  cps pour éviter la saturation du photomultiplicateur. Si seule la mesure  $S_c/R_c$  est utilisée, l'enregistrement de S et R permet de vérifier que l'on se trouve dans le domaine de réponse linéaire du photomultiplicateur et de la photodiode.

Concernant l'estimation des coordonnées colorimétriques, les calculs ont été effectués dans le système de référence CIE 1931 X, Y, Z. Les trois composantes X, Y et Z du modèle représentent respectivement la teinte, la luminance (intensité lumineuse pondérée par la sensibilité spectrale de l'œil) et la saturation. Ces trois valeurs, appelées coordonnées tristimulus, sont obtenues à partir du spectre d'émission et sont données par :

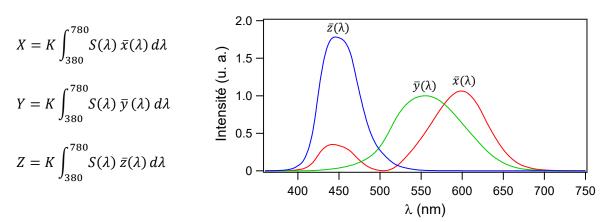


Figure A-9 : Spectres de la sensibilité spectrale de l'œil humain

#### Avec:

 $S(\lambda)$  la distribution de l'énergie spectrale,

 $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  les fonctions colorimétriques décrivant la sensibilité spectrale de l'observateur colorimétrique standard (Figure A-9),

 $K = 683 \text{ Im.W}^{-1}$  est obtenu par normalisation de la composante Y de manière que, à la longueur d'onde  $\lambda = 560 \text{ nm}$ , on obtienne Y = 100.

Les coordonnées trichromatiques x, y et z sont obtenues à partir des relations suivantes :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$
$$z = 1 - x - y$$

#### Références

- [1] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Phys. B Condens. Matter. 192 (1993) 55–69.
- [2] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis, Mater. Sci. Forum: Eur. Powder Diffraction EPDIC7 378–381, (2001) 118–123.
- [3] J.-F. Bérar, P. Lelann, E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations, J. Appl. Cryst. 24 (1991) 1–5.
- [4] J.-F. Bérar, Data optimization and propagation of errors in powder diffraction, "Acc. Pow. Diff II", NIST sp. Pub 846 (1992), p. 63.
- [5] D. Kubelka, L. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys. 12, (1931) 593–601.
- [6] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique, Phys. Status Solidi B. 38 (1970) 363–367.
- [7] https://www.horiba.com/, consulté le 19/05/2020.

# Annexe B Données complémentaires du Chapitre II

#### B.1. Diagramme de diffraction X des précurseurs Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CO<sub>3</sub> et Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CO<sub>3</sub>

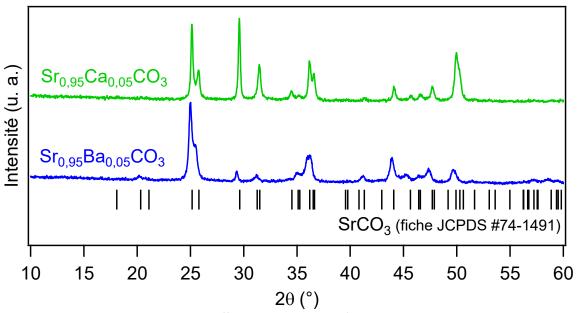


Figure B-1 : Diagrammes de diffraction X des composés Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CO<sub>3</sub> et Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CO<sub>3</sub>

#### B.2. Affinement Rietveld des échantillons Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> et Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub>

#### B.2.1. Figures des affinements Rietveld

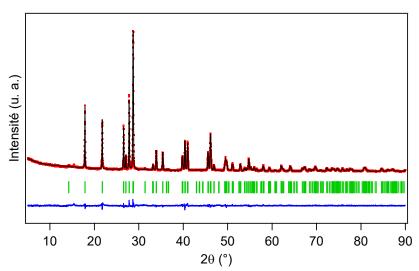


Figure B-2 : Affinement Rietveld de Sr<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg.

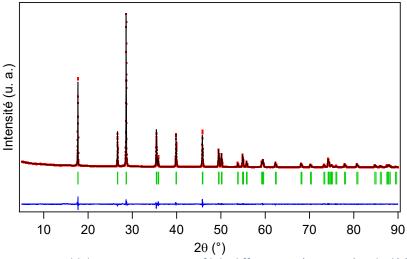


Figure B-3 : Affinement Rietveld de Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

#### B.2.2. Paramètres structuraux

Tableau B-1 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans les échantillons  $Sr_{0,95}Ba_{0,05}CN_2$  et  $Sr_{0,95}Ca_{0,05}CN_2$ 

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation	
	$Sr_{0,95}Ba_{0,05}CN_2$						
Sr	4c	0,1309(2)	1/4	0,1156(4)	0,9(1)	0,95	
Ва	4c	0,1309(2)	1/4	0,1156(4)	0,9(1)	0,05	
С	4c	0,376(2)	1/4	0,127(4)	0,3(5)	1	
N1	4c	0,331(1)	1/4	-0,693(3)	-0,6(4)	1	
N2	4c	0,424(1)	1/4	0,318(3)	-0,8(5)	1	
Sr <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> CN <sub>2</sub>							
Sr	3b	1/3	2/3	1/6	0,90(4)	0,95	
Ca	3b	1/3	2/3	1/6	0,90(4)	0,05	
С	За	0	0	0	0,8(2)	1	
N	6с	0	0	0,8153(3)	0,9(1)	1	

## Annexe C Données complémentaires du Chapitre III

C.1. Spectres d'émission en fonction de la température des échantillons  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$ ,  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  et  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$ 

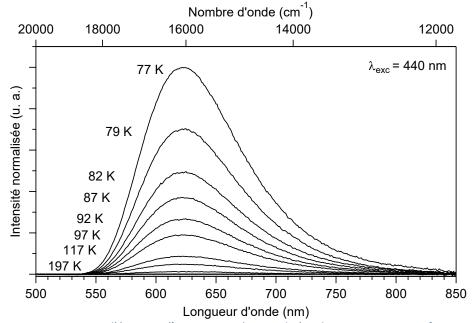


Figure C-1 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 440 nm) normalisées de  $Sr_{0,98}Eu_{0,02}CN_2$  en fonction de la température (77 – 197 K)

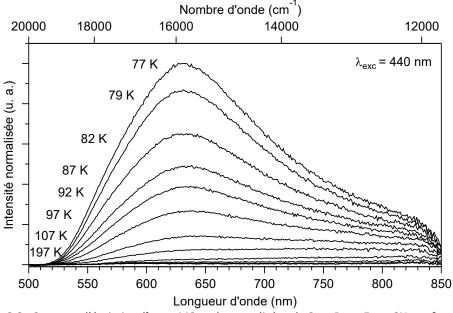


Figure C-2 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 440 nm) normalisées de  $Sr_{0,93}Ba_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  en fonction de la température (77 – 197 K)

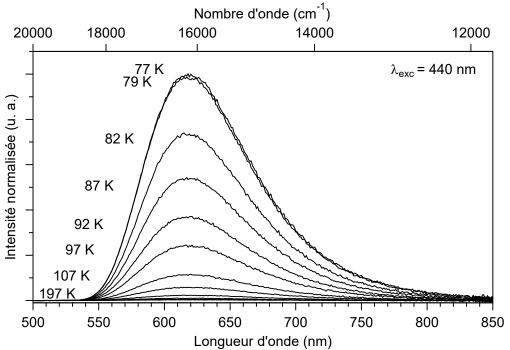


Figure C-3 : Spectres d'émission ( $\lambda_{exc}$  = 440 nm) normalisées de  $Sr_{0,93}Ca_{0,05}Eu_{0,02}CN_2$  en fonction de la température (77 – 197 K)

# C.2. Affinement Rietveld des échantillons $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$ (x = 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05 et 0,1)

#### C.2.1. Figures des affinements Rietveld

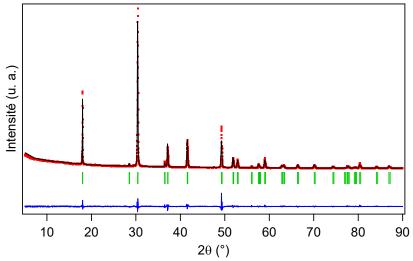


Figure C-4 : Affinement Rietveld de CaCN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

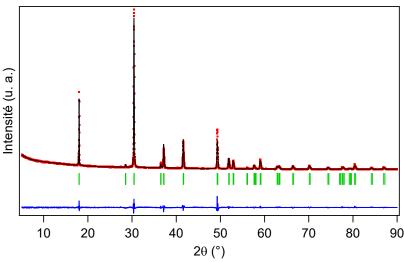


Figure C-5 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,995}Mn_{0,005}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

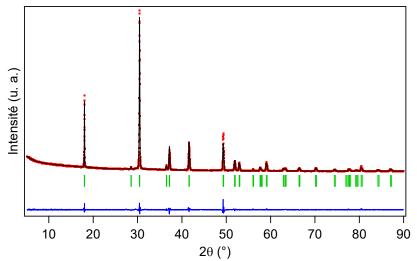


Figure C-6 : Affinement Rietveld de Ca<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

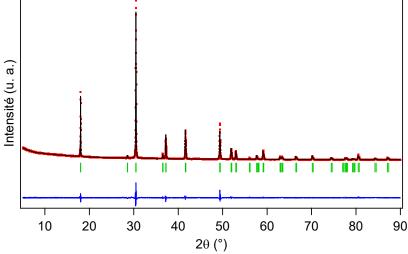


Figure C-7 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,98}Mn_{0,02}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

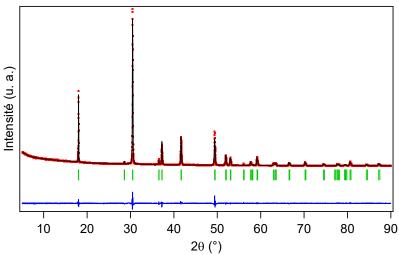


Figure C-8 : Affinement Rietveld de Ca<sub>0,97</sub>Mn<sub>0,03</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

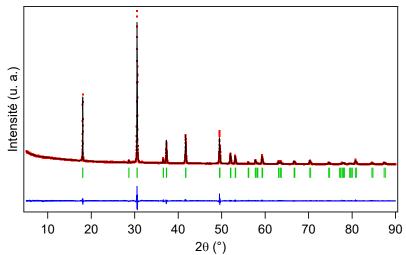


Figure C-9 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,95}Mn_{0,05}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

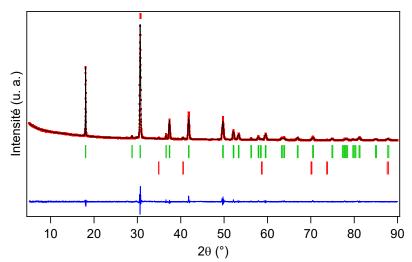


Figure C-10 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,90}Mn_{0,10}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg des phases  $CaCN_2$  (en vert) et MnO (en rouge)

### C.2.2. Paramètres structuraux

Tableau C-1 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans les échantillons  $Ca_{1-x}Mn_xCN_2$  (0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,1)

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation	
CaCN₂							
Са	3b	0	0	0	0,88(8)	1	
C	За	0	0	0,5	0,8(2)	1	
N	6с	0	0	0,4162(3)	0,8(1)	1	
	<del>-</del>	Ca	7 <sub>0,995</sub> M	n <sub>0,005</sub> CN <sub>2</sub>	=		
Са	3b	0	0	0	0,82(8)	0,995	
Mn	3b	0	0	0	0,82(8)	0,005	
C	За	0	0	0,5	0,8(2)	1	
N	6с	0	0	0,4162(3)	0,8(1)	1	
		C	a <sub>0,99</sub> M	n <sub>0,01</sub> CN <sub>2</sub>	-		
Са	3b	0	0	0	0,87(8)	0,99	
Mn	3b	0	0	0	0,87(8)	0,01	
C	За	0	0	0,5	0,7(2)	1	
N	6с	0	0	0,4165(3)	0,7(1)	1	
Ca <sub>0,98</sub> Mn <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub>							
Са	3b	0	0	0	0,81(6)	0,98	
Mn	3b	0	0	0	0,81(6)	0,02	
C	За	0	0	0,5	0,6(2)	1	
N	6с	0	0	0,4165(2)	0,7(1)	1	
	-	C	a <sub>0,97</sub> M	n <sub>0,03</sub> CN <sub>2</sub>	-	-	
Са	3b	0	0	0	0,91(6)	0,97	
Mn	3b	0	0	0	0,91(6)	0,03	
C	За	0	0	0,5	0,6(2)	1	
N	6с	0	0	0,4165(2)	0,7(1)	1	
		C	a <sub>0,95</sub> M	n <sub>0,05</sub> CN <sub>2</sub>			
Са	3b	0	0	0	0,79(6)	0,95	
Mn	3b	0	0	0	0,79(6)	0,05	
C	За	0	0	0,5	0,5(1)	1	
N	6с	0	0	0,4163(2)	0,5(1)	1	
		C	a <sub>0,90</sub> M	n <sub>0,10</sub> CN <sub>2</sub>			
Са	3b	0	0	0	1,0(1)	0,90	
Mn	3b	0	0	0	1,0(1)	0,10	
С	За	0	0	0,5	0,8(2)	1	
N	6c	0	0	0,4170(2)	0,8(2)	1	

# C.3. Affinement Rietveld des échantillons $Ca_{0,96-x}Sr_xMn_{0,04}CN_2$ (x = 0,10, 0,30 et 0,50)

### C.3.1. Figures des affinements Rietveld

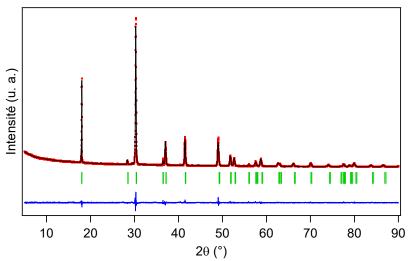


Figure C-11 : Affinement Rietveld de Ca<sub>0,86</sub>Sr<sub>0,10</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

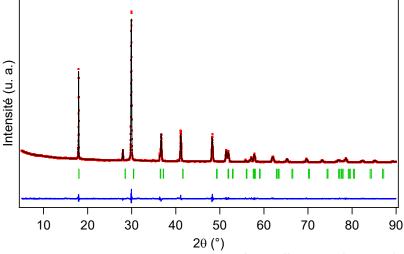


Figure C-12 : Affinement Rietveld de Ca<sub>0,66</sub>Sr<sub>0,30</sub>Mn<sub>0,04</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

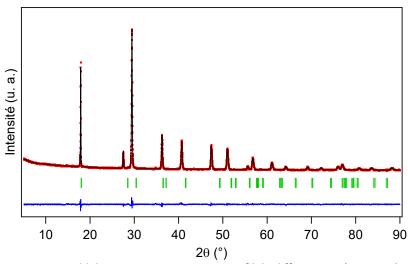


Figure C-13 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,46}Sr_{0,50}Mn_{0,04}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

#### C.3.2. Paramètres structuraux

Tableau C-2 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans les échantillons  $Ca_{0,86}Sr_{0,10}Mn_{0,04}CN_2$ ,  $Ca_{0,66}Sr_{0,30}Mn_{0,04}CN_2$  et  $Ca_{0,46}Sr_{0,50}Mn_{0,04}CN_2$ .

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Ų)	Occupation
		Ca <sub>0</sub>	,86 <b>Sr</b> 0,10	Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>		
Са	3b	0	0	0	1,08(2)	0,86
Sr	3b	0	0	0	1,08(2)	0,10
Mn	3b	0	0	0	1,08(2)	0,04
C	За	0	0	0,5	0,62(8)	1
N	6c	0	0	0,4169(3)	0,9(1)	1
	<del>-</del>	Cao	,66 <b>Sr</b> 0,30	Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>		
Са	3b	0	0	0	1,44(2)	0,66
Sr	3b	0	0	0	1,44(2)	0,30
Mn	3b	0	0	0	1,44(2)	0,04
C	За	0	0	0,5	1,2(2)	1
N	6c	0	0	0,4177(3)	1,3(1)	1
		Cao	,46 <b>Sr</b> 0,50	Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>		-
Са	3b	0	0	0	1,28(7)	0,46
Sr	3b	0	0	0	1,28(7)	0,50
Mn	3b	0	0	0	1,28(7)	0,04
C	3a	0	0	0,5	1,4(2)	1
N	6c	0	0	0,4182(3)	0,9(2)	1

C.4. Affinement Rietveld des échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  (x = 0, 0,005, 0,01, 0,03, 0,04, 0,05 et 0,1)

### C.4.1. Figures des affinements Rietveld

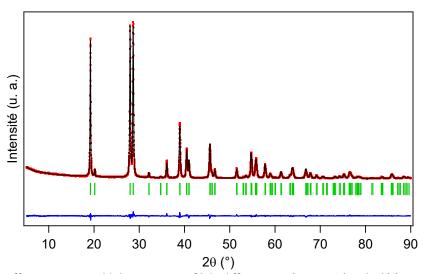


Figure C-14 : Affinement Rietveld de  $ZnCN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

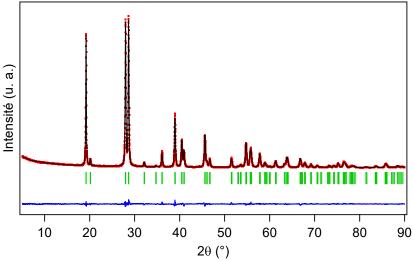


Figure C-15 : Affinement Rietveld de Zn<sub>0,995</sub>Mn<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

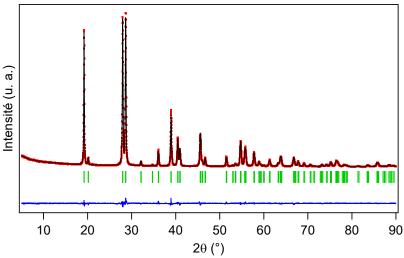


Figure C-16 : Affinement Rietveld de  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

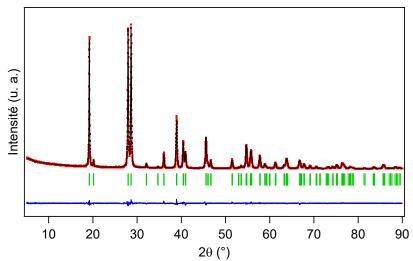


Figure C-17 : Affinement Rietveld de Zn<sub>0,97</sub>Mn<sub>0,03</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

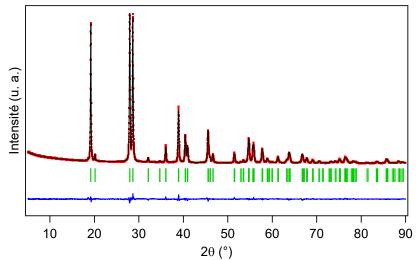


Figure C-18 : Affinement Rietveld de  $Zn_{0,96}Mn_{0,04}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

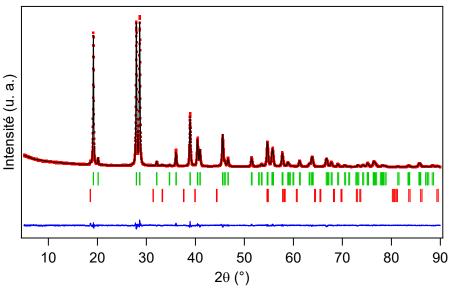


Figure C-19 : Affinement Rietveld de  $Zn_{0,95}Mn_{0,05}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg des phases  $ZnCN_2$  (en vert) et  $MnCN_2$  (en rouge)

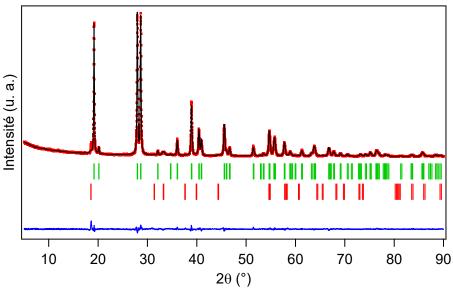


Figure C-20 : Affinement Rietveld de  $Zn_{0,90}Mn_{0,10}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg des phases  $ZnCN_2$  (en vert) et  $MnCN_2$  (en rouge).

### C.4.3. Paramètres structuraux

Tableau C-3 ; Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans les échantillons  $Zn_{1-x}Mn_xCN_2$  (0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,1)

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occupation		
	ZnCN₂							
Zn	8d	0,9532(2)	0,25	0,125	0,81(5)	1		
C	8d	0,75	0,066(1)	0,375	1,1(3)	1		
N	16e	0,807(6)	0,071(6)	0,171(1)	0,4(1)	1		
	-	-	Zn <sub>0,995</sub> Mn <sub>0,005</sub>	CN <sub>2</sub>	-	-		
Zn	8d	0,9531(2)	0,25	0,125	0,83(5)	0,995		
Mn	8d	0,9531(2)	0,25	0,125	0,83(5)	0,005		
C	8d	0,75	0,066(1)	0,375	1,1(3)	1		
N	16e	0,808(6)	0,071(6)	0,171(1)	0,3(1)	1		
			Zn <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> C	N <sub>2</sub>				
Zn	8d	0,9532(1)	0,25	0,125	0,78(4)	0,99		
Mn	8d	0,9532(1)	0,25	0,125	0,78(4)	0,01		
C	8d	0,75	0,0657(9)	0,375	0,9(2)	1		
N	16e	0,8075(5)	0,0720(4)	0,1702(8)	0,3(1)	1		
	$Zn_{0,97}Mn_{0,03}CN_2$							
Zn	8d	0,9534(1)	0,25	0,125	0,86(3)	0,97		
Mn	8d	0,9534(1)	0,25	0,125	0,86(3)	0,03		
C	8d	0,75	0,0671(8)	0,375	1,1(2)	1		
N	16e	0,8075(5)	0,0744(4)	0,1697(8)	0,5(1)	1		
	•		Zn <sub>0,96</sub> Mn <sub>0,04</sub> C	N <sub>2</sub>	-	-		
Zn	8d	0,9533(1)	0,25	0,125	0,84(4)	0,96		
Mn	8d	0,9533(1)	0,25	0,125	0,84(4)	0,04		
C	8d	0,75	0,0647(9)	0,375	1,1(2)	1		
N	16e	0,8075(5)	0,0718(5)	0,1701(9)	0,4(1)	1		
	-	-	Zn <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,05</sub> C	N <sub>2</sub>	-	-		
Zn	8d	0,9534(1)	0,25	0,125	0,87(4)	0,95		
Mn	8d	0,9534(1)	0,25	0,125	0,87(4)	0,05		
C	8d	0,75	0,0660(9)	0,375	1,2(2)	1		
N	16e	0,8068(5)	0,0716(5)	0,1714(8)	0,5(1)	1		
			Zn <sub>0,90</sub> Mn <sub>0,10</sub> C	N <sub>2</sub>				
Zn	8d	0,9533(2)	0,25	0,125	0,73(7)	0,90		
Mn	8d	0,9533(2)	0,25	0,125	0,73(7)	0,10		
C	8d	0,75	0,0637(9)	0,375	1,0(4)	1		
N	16e	0,807(1)	0,0720(8)	0,169(1)	0,4(2)	1		

## Annexe D Données complémentaires du Chapitre IV

D.1. Affinement Rietveld des échantillons  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  (x = 0, 0,003, 0,01, 0,015, 0,02, 0,3 et 0,4)

### D.1.1. Figures des affinements Rietveld

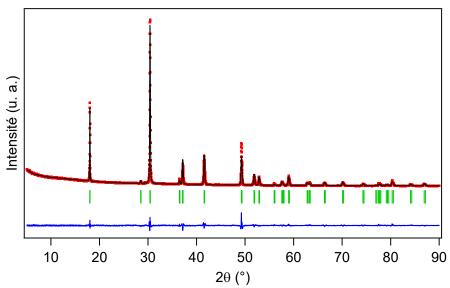


Figure D-1 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,997}Ce_{0,003}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg.

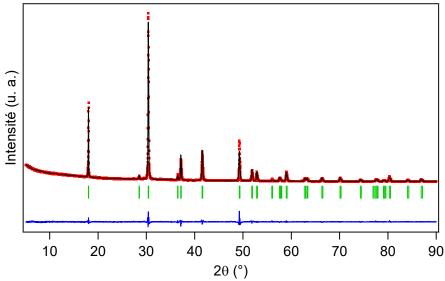


Figure D-2 : Affinement Rietveld de Ca<sub>0,99</sub>Ce<sub>0,01</sub>CN<sub>2</sub> : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg.

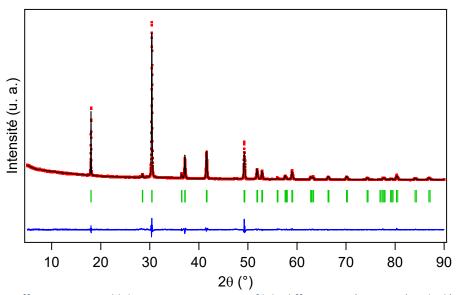


Figure D-3 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,985}Ce_{0,015}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

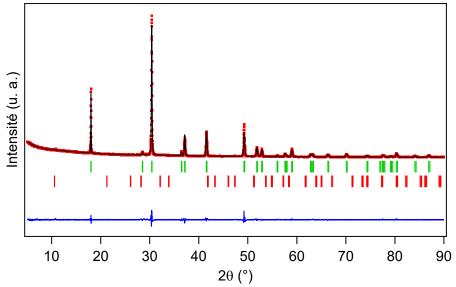


Figure D-4 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,98}Ce_{0,02}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg des phases  $CaCN_2$  (en vert) et  $Ce_2O_2CN_2$  (en rouge)

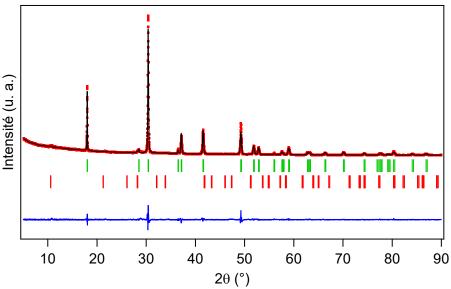


Figure D-5 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,97}Ce_{0,03}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg des phases  $CaCN_2$  (en vert) et  $Ce_2O_2CN_2$  (en rouge)

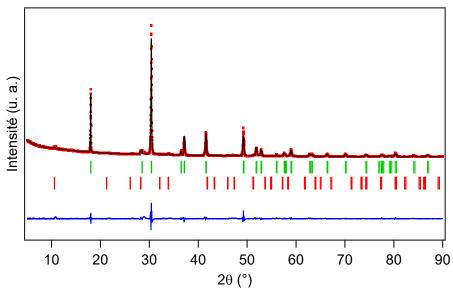


Figure D-6 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,96}Ce_{0,04}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg des phases  $CaCN_2$  (en vert) et  $Ce_2O_2CN_2$  (en rouge)

### D.1.2. Paramètres structuraux

Tableau D-1 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans les échantillons  $Ca_{1-x}Ce_xCN_2$  (0,003, 0,01, 0,015, 0,02, 0,03, 0,4)

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Ų)	Occupation		
Ca <sub>0,997</sub> Ce <sub>0,003</sub> CN <sub>2</sub>								
Са	3b	0	0	0	0,88(9)	0,997		
Ce	3b	0	0	0	0,88(9)	0,003		
С	3а	0	0	0,5	0,8(2)	1		
N	6c	0	0	0,4162(3)	0,8(1)	1		
	<del>-</del>	(	Ca <sub>0,99</sub> C	e <sub>0,01</sub> CN <sub>2</sub>	=			
Са	3b	0	0	0	0,93(8)	0,99		
Ce	3b	0	0	0	0,93(8)	0,01		
C	За	0	0	0,5	1,0(2)	1		
N	6с	0	0	0,4162(3)	1,0(1)	1		
	-	C	a <sub>0,985</sub> C	e <sub>0,015</sub> CN <sub>2</sub>	-	-		
Са	3b	0	0	0	0,87(9)	0,985		
Ce	3b	0	0	0	0,87(9)	0,015		
С	За	0	0	0,5	0,9(2)	1		
N	6c	0	0	0,4163(3)	0,9(2)	1		
		(	Ca <sub>0,98</sub> C	e <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub>				
Са	3b	0	0	0	0,86(9)	0,98		
Се	3b	0	0	0	0,86(9)	0,02		
C	За	0	0	0,5	0,9(2)	1		
N	6c	0	0	0,4165(3)	0,8(1)	1		
		(	Ca <sub>0,97</sub> C	e <sub>0,03</sub> CN <sub>2</sub>				
Са	3b	0	0	0	0,8(1)	0,97		
Ce	3b	0	0	0	0,8(1)	0,03		
C	За	0	0	0,5	0,6(3)	1		
N	6с	0	0	0,4168(3)	0,6(2)	1		
	-	(	Ca <sub>0,96</sub> Co	e <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>	-	<u> </u>		
Са	3b	0	0	0	0,9(1)	0,96		
Ce	3b	0	0	0	1,0(1)	0,04		
С	3a	0	0	0,5	0,7(2)	1		
N	6c	0	0	0,4165(5)	0,5(2)	1		

### D.2. Déconvolution de la double bande d'émission de Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>

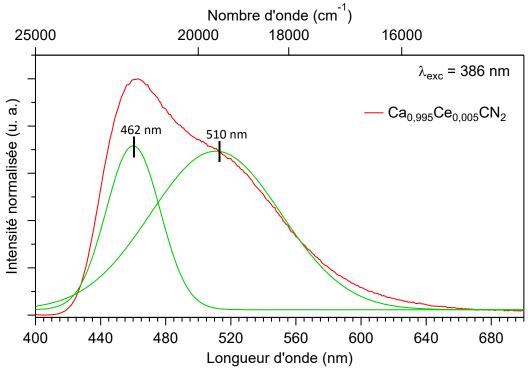


Figure D-7: Déconvolution de la double bande d'émission de Ca<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>CN<sub>2</sub>

D.3. Affinement Rietveld des échantillons  $Ca_{1-x-y}Ce_xMn_yCN_2$  (x = 0,003 ; y = 0,003, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 et 0,04)

### D.3.1. Figures des affinements Rietveld

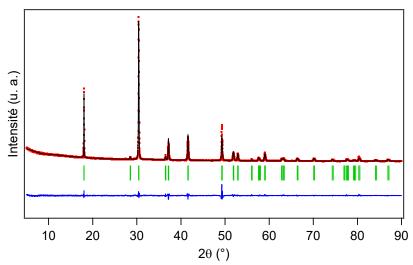


Figure D-8 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,994}Ce_{0,003}Mn_{0,003}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

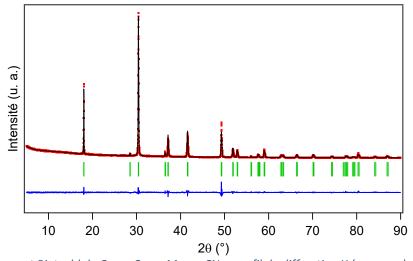


Figure D-9 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,992}Ce_{0,003}Mn_{0,005}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

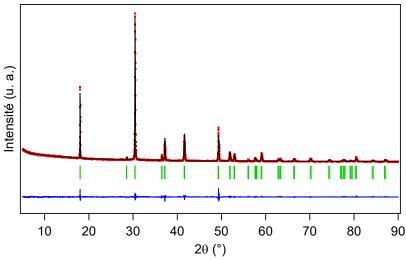


Figure D-10 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,977}Ce_{0,003}Mn_{0,02}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

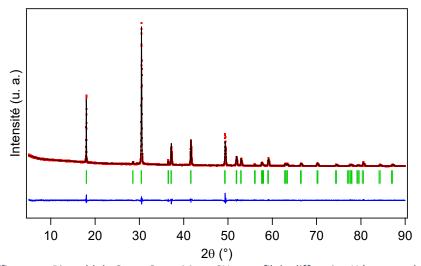


Figure D-11 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,967}Ce_{0,003}Mn_{0,03}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

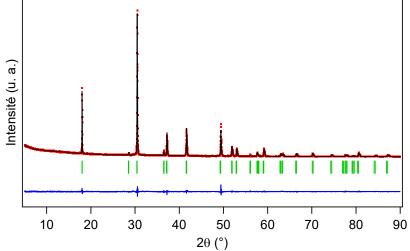


Figure D-12 : Affinement Rietveld de  $Ca_{0,957}Ce_{0,003}Mn_{0,04}CN_2$  : profil de diffraction X (en rouge), calculé (en noir) et courbe différence (en bleu). Les marqueurs verticaux correspondent aux réflexions de Bragg

### D.3.2. Paramètres structuraux

Tableau D-2 : Coordonnées atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation des différentes positions atomiques dans les échantillons  $Ca_{0,997-x}Ce_{0,003}Mn_xCN_2$  (x=0,003,0,005,0,02,0,03,0,04)

Atome	Position	Х	у	Z	B <sub>iso</sub> (Ų)	Occupation		
Ca <sub>0,994</sub> Ce <sub>0,003</sub> Mn <sub>0,003</sub> CN <sub>2</sub>								
Са	3b	0	0	0	0,92(9)	0,994		
Ce	3b	0	0	0	0,92(9)	0,003		
Mn	3b	0	0	0	0,92(9)	0,003		
C	За	0	0	0,5	0,9(2)	1		
N	6c	0	0	0,4164(3)	0,9(2)	1		
	-	Ca <sub>0,9</sub>	<sub>92</sub> Ce <sub>0,00</sub>	3Mn <sub>0,005</sub> CN <sub>2</sub>	-			
Са	3b	0	0	0	0,96(9)	0,992		
Се	3b	0	0	0	0,96(9)	0,003		
Mn	3b	0	0	0	0,96(9)	0,005		
C	За	0	0	0,5	0,8(2)	1		
N	6c	0	0	0,4163(3)	0,9(1)	1		
	Ca <sub>0,977</sub> Ce <sub>0,003</sub> Mn <sub>0,02</sub> CN <sub>2</sub>							
Са	3b	0	0	0	0,90(7)	0,977		
Ce	3b	0	0	0	0,90(7)	0,003		
Mn	3b	0	0	0	0,90(7)	0,02		
C	За	0	0	0,5	0,5(2)	1		
N	6c	0	0	0,4162(2)	0,7(1)	1		
	-	<b>Ca</b> <sub>0,9</sub>	<sub>67</sub> Ce <sub>0,00</sub>	<sub>03</sub> Mn <sub>0,03</sub> CN <sub>2</sub>	-	-		
Са	3b	0	0	0	0,90(6)	0,967		
Ce	3b	0	0	0	0,90(6)	0,003		
Mn	3b	0	0	0	0,90(6)	0,03		
C	За	0	0	0,5	0,9(2)	1		
N	6c	0	0	0,4162(2)	0,8(1)	1		
	-	<b>Ca</b> <sub>0,9</sub>	<sub>57</sub> Ce <sub>0,00</sub>	<sub>03</sub> Mn <sub>0,04</sub> CN <sub>2</sub>				
Са	3b	0	0	0	0,82(5)	0,957		
Ce	3b	0	0	0	0,82(5)	0,003		
Mn	3b	0	0	0	0,82(5)	0,04		
C	За	0	0	0,5	0,7(2)	1		
N	6c	0	0	0,4165(2)	0,7(1)	1		



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

**Mots clés :** diode électroluminescente, carbodiimide inorganique, luminophore, synthèse, nitrure de carbone, luminescence.

Résumé: Le rôle que joue l'azote sur les propriétés luminescentes de centres luminescents (effet néphélauxétique, champ cristallin) a déjà été largement démontré dans les matériaux (oxy)nitrures. Ce travail de thèse s'inscrit dans la recherche de nouveaux luminophores azotés, les carbodiimides inorganiques, pour une application diodes blanches. Ainsi, une méthode de synthèse polyvalente à partir de nitrure de carbone a été développée pour la synthèse de différents

composés carbodiimides dopés par des ions terres rares ou de métaux de transition. Les propriétés structurales et optiques des composés  $SrCN_2:Eu^{2+}$  ( $\lambda_{em}=620$  nm; rouge),  $CaCN_2:Mn^{2+}$  ( $\lambda_{em}=680$  nm; rouge),  $CaCN_2:Ce^{3+}$  ( $\lambda_{em}=462$  nm; bleue) et  $ZnCN_2:Mn^{2+}$  ( $\lambda_{em}=585$  nm; orange) sont discutées. La modulation de l'émission du bleu au rouge est rendue possible par un co-dopage  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$  dans  $CaCN_2$ . La luminescence intrinsèque bleue de  $ZnCN_2$  est également reportée.

**Title:** Synthesis and study of the luminescent properties of carbodiimide compounds for application as phosphors for white light emitting diodes

**Keywords:** light-emitting diode, inorganic carbodiimide, phosphor, synthesis, carbon nitride, luminescence.

Abstract: The role that nitrogen plays on the luminescent properties of luminescent centers (nephelauxetic effect, crystal field) has already been widely demonstrated in (oxy)nitride materials. This thesis work focuses on the search of new nitrogen-containing phosphors, i.e. inorganic carbodiimides, for WLED applications. Thus, a versatile synthesis method based on carbon nitride has been developed for the synthesis of various carbodiimide compounds doped with rare

earth or transition metal ions. The structural and optical properties of SrCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> ( $\lambda_{em}$  = 620 nm; red), CaCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> ( $\lambda_{em}$  = 680 nm; red), CaCN<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> ( $\lambda_{em}$  = 462 nm; blue) and ZnCN<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> ( $\lambda_{em}$  = 585 nm; orange) compounds are discussed. The modulation of the emission from blue to red is made achiveable by Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> co-doping in CaCN<sub>2</sub>. The intrinsic blue luminescence of ZnCN<sub>2</sub> is also reported.