



**HAL**  
open science

# Luminophores sans terres rares à base d'aluminoborate pour des applications dans des dispositifs à LED

Jérémy Cathalan

► **To cite this version:**

Jérémy Cathalan. Luminophores sans terres rares à base d'aluminoborate pour des applications dans des dispositifs à LED. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI084 . tel-04028761

**HAL Id: tel-04028761**

**<https://theses.hal.science/tel-04028761>**

Submitted on 14 Mar 2023

**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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Institut Néel

**Luminophores sans terres rares à base d'aluminoborate pour des applications dans des dispositifs à LED**

**Rare-earth-free aluminoborate-based phosphors for applications in LED devices**

Présentée par :

**Jérémy CATHALAN**

Thèse soutenue publiquement le **8 décembre 2022**, devant le jury composé de :

<b>M. Mohamed BOUZAOU</b> Professeur des Universités, Université de Lille Sciences et Technologies, PhLAM	Rapporteur
<b>M. Stéphane DANIELE</b> Professeur des Universités, Université Claude Bernard Lyon 1, CP2M-ESCE Lyon	Rapporteur
<b>Mme Céline DARIE</b> Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Institut Néel	Présidente du jury
<b>M. Franck TESSIER</b> Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1, ISCR	Examineur
<b>Mme Isabelle GAUTIER-LUNEAU</b> Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Institut Néel	Directrice de thèse
<b>Mme Geneviève CHADEYRON</b> Professeur des Universités, SIGMA Clermont, ICCF	Co-directrice de thèse

Invités :

<b>Mme Audrey POTDEVIN</b> Maître de Conférences, SIGMA Clermont, ICCF	Co-encadrante de thèse
<b>M. Mathieu SALAÛN</b> Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, Institut Néel	Co-encadrant de thèse





# Remerciements

Je voudrais en premier lieu dire un grand merci à mes quatre directeurs de thèse, Audrey Potdevin, Mathieu Salaün, Isabelle Gautier-Luneau et Geneviève Chadeyron. Merci pour toutes nos discussions, scientifiques ou non, pour votre disponibilité, votre confiance et votre bienveillance tout au long de ces trois années.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury pour leurs retours constructifs sur ces travaux, Mme Céline Darie, présidente du jury, M. Stéphane Daniele et M. Mohamed Bouazaoui en qualité de rapporteurs et M. Franck Tessier en tant qu'examinateur.

Ce manuscrit de thèse est la conclusion de trois ans passées entre l'Institut Néel de Grenoble, dans l'équipe OPTIMA et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, au sein de la thématique ML. Ainsi, j'aimerais remercier tous les membres de ces deux laboratoires ayant permis la réalisation de ce travail de recherche dans les meilleures conditions possibles. En particulier, un grand merci à Alain Ibanez et Pierre Gaffuri côté grenoblois, Anthony Barros et François Réveret côté clermontois. Merci à Sandrine Thérias et Vincent Maurel d'avoir accepté d'être membres de mon comité de suivi.

De plus, je tiens à remercier tous les étudiants avec qui j'ai passé de bons moments au labo ou en dehors, Emre, Pierre, Alexandra, Smaïl, Aubry, Guillaume, Alexis, Rodolphe, Pierre, Anthony, Romain.

Je souhaite également remercier mes amis qui m'ont suivi de près ou de loin pendant cette période, du Puy-en-Velay, Romain, Valentin, Pierre, Loïc, Léo, Alexandre et Sarah, et de CBP, Barth, Laurine, Thomas, Tony, Julie et Florentin (aussi pour l'année de colocation à Grenoble).

Enfin je remercie énormément mes proches pour leurs encouragements, mes parents et ma sœur, Isabelle, Didier et Gaëlle, ainsi que ma petite amie Alicia qui m'a supporté et soutenu notamment durant la rédaction.



# Table des matières

Glossaire des acronymes.....	9
Introduction générale.....	13
Chapitre 1 : Contexte et état de l'art.....	19
1. Production de lumière blanche à partir de la technologie LED .....	21
2. Problématiques liées à l'utilisation des terres rares.....	37
3. Vers des luminophores sans terres rares pour LEDs blanches .....	47
4. Nouvelle génération de luminophores blancs à base d'aluminoborate vitreux .....	60
5. Conclusion du chapitre.....	69
6. Références .....	71
Chapitre 2 : Optimisation de la synthèse de poudre aluminoborate par la méthode Pechini modifiée.....	83
1. Synthèse de poudres luminescentes d'aluminoborate par la méthode Pechini modifiée .....	85
2. Optimisation des ratios des précurseurs pour la synthèse des poudres AB par méthode Pechini modifiée.....	93
3. Optimisation des conditions de calcination .....	103
4. Influence de l'optimisation de la synthèse Pechini sur les propriétés des poudres AB .....	110
5. Modulation de l'émission par la longueur d'onde d'excitation.....	115
6. Conclusion du chapitre.....	117
7. Références .....	119
Chapitre 3 : Synthèse de poudre aluminoborate avec chauffage en autoclave assisté par micro-ondes.....	123
1. Généralités sur la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes.....	125
2. Synthèse de poudre luminescente AB avec chauffage en autoclave assisté par micro-ondes .....	128
3. Etude de l'influence de la distribution de taille de grains sur les propriétés optiques. ....	134
4. Comparaison des propriétés des poudres issues du chauffage en autoclave assisté par micro-ondes et du chauffage par reflux.....	136
5. Etude de l'influence des nitrates sur les propriétés de la poudre AB <sub>MO</sub> .....	142
6. Conclusion du chapitre.....	154
7. Références .....	157

Chapitre 4 : Mise en forme de films composites luminescents et étude de la stabilité des poudres et films luminescents sous contraintes thermique et/ou photonique .....	159
1. Préparation et étude des films composites.....	161
2. Caractéristiques optiques des films composites $AB_{MO}-AB_{reflux}/silicone$ .....	168
3. Vieillissement sous contrainte thermique des poudres $AB_{reflux}$ , $AB_{MO}$ , et des films composites .....	180
4. Vieillissement sous contrainte photonique seule et photonique et thermique combinées.....	189
5. Conclusion du chapitre.....	201
6. Références .....	203
Conclusion générale .....	207
Annexes.....	213
Annexe 1. Equipements de synthèse et techniques de caractérisations.....	215
Annexe 2. ATD-TG-SM de la poudre précurseur reproduisant une calcination directe	220
Annexe 3. Mesures au MET du diamètre des nanofils attribués à la phase $Al_4B_2O_9$ .....	221
Annexe 4. DRX en température sur une poudre aluminoborate pyrolysée .....	222
Annexe 5. DRX des poudres aluminoborates pyrolysées et calcinées à différents ratios $R_o$ et $R_{o/i}$ .....	223
Annexe 6. Analyse infrarouge des résidus de la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes .....	224
Résumé.....	226
Abstract.....	226







# Glossaire des acronymes

AB	Aluminoborate
AB <sub>ini</sub>	Poudre aluminoborate luminescente non optimisée issue des paramètres initiaux
AB <sub>MO</sub>	Poudre aluminoborate luminescente optimisée issue du chauffage MO
AB <sub>pre-opt</sub>	Poudre aluminoborate (avant calcination) avec ratios de précurseurs optimisés
AB <sub>reflux</sub>	Poudre aluminoborate luminescente optimisée issue du chauffage reflux
Abs	Coefficient d'absorption
ATD	Analyse thermodifférentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCNO	Oxynitride de bore et de carbone
CD	<i>Carbon dot</i> , point quantique de carbone
CIE	Comité international de l'éclairage
Cit	Acide citrique
d <sub>[4,3]</sub>	Diamètre moyen d'une distribution de taille de particules, en volume
d <sub>10</sub>	Dixième percentile d'une distribution de taille de particules
d <sub>50</sub>	Médiane d'une distribution de taille de particules
d <sub>90</sub>	Quatre-vingt-dixième percentile d'une distribution de taille de particules
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , théorie de la fonctionnelle de la densité
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Microanalyse à rayons X dispersive en énergie
ENDOR	Spectroscopie de double résonance électronique et nucléaire
eQY	Rendement quantique externe de photoluminescence
EVA	Ethylène-acétate de vinyle
F <sub>LED bleue</sub>	Flux photonique reçu par le luminophore excité par la LED bleue (458 nm)
F <sub>LED UV</sub>	Flux photonique reçu par le luminophore excité par la LED UV (375 nm)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GaN	Nitride de gallium
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
InGaN	Nitride de gallium-indium
iQY	Rendement quantique interne de photoluminescence
IRC	Indice de rendu des couleurs
LCD	Ecran à cristaux liquides
LED	Diode électroluminescente
LM-80	Norme mesurant la dépréciation du flux lumineux
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
MO	Micro-ondes

pc-LED	LED à luminophore
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PIG	<i>Phosphor in glass</i>
PL	Photoluminescence
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
QD	<i>Quantum dot</i> , point quantique
QLED	<i>Quantum light emitting diode</i> , diode électroluminescente à point quantique
QWs	Puits quantiques
R <sub>i</sub>	Ratio en précurseurs inorganiques (synthèse Pechini d'aluminoborate)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
R <sub>o</sub>	Ratio en précurseurs organiques (synthèse Pechini d'aluminoborate)
R <sub>o/i</sub>	Ratio en précurseurs organiques sur inorganiques (synthèse Pechini d'AB)
RoHS	Directive de limitation des substances dangereuses
RPE	Résonance paramagnétique électronique
rpm	Rotations par minute
RVB	Rouge, vert, bleu
SM	Spectrométrie de masse
Sorb	Sorbitol
T <sub>ca</sub>	Température de calcination (synthèse Pechini d'aluminoborate)
TCP	Température de couleur proximale
T <sub>py</sub>	Température de pyrolyse (synthèse Pechini d'aluminoborate)
TR	Terres rares
TRPL	Photoluminescence résolue en temps
USGS	Institut d'études géologiques des États-Unis
UV	Ultraviolet
VC	Vitesse de chauffage (synthèse Pechini d'aluminoborate)
VP	Vieillessement photonique
WLED	LED « blanche »
wt%	Pourcentage massique
YAB	Aluminoborate d'yttrium
YAG:Ce	Grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au cérium
ZAB	Aluminoborate de zinc





# Introduction générale

Les diodes électroluminescentes (*Light Emitting Diodes*: LEDs) ont entraîné de profonds bouleversements dans le domaine de l'éclairage ces dernières années. Grâce à ses avantages en termes d'efficacité et de durée de vie, la technologie LED est en passe de remplacer l'intégralité des dispositifs conventionnels tels que les lampes fluorescentes. En France, l'éclairage représente environ 10% de la consommation électrique globale (42 à 49 TWh par an) d'après les estimations de l'ADEME et du syndicat de l'éclairage. Dans le contexte actuel où les démarches en faveur du développement durable et de la sobriété énergétique sont de rigueur, les LEDs apparaissent comme la solution respectueuse de l'environnement la plus intéressante.

Aujourd'hui, la majorité des dispositifs d'éclairage LED fonctionne sur la base de la combinaison entre une LED bleue ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , émettant à environ 450-460 nm) et un mélange de luminophores jaune ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  communément appelé YAG:Ce) et rouge (le plus souvent un nitrure dopé  $\text{Eu}^{2+}$ ). Ces luminophores sont formulés avec des ions de terres rares (TR).

Ces derniers, très convoités dans de nombreux domaines de l'industrie de pointe comme les éoliennes, les véhicules électriques, les smartphones ou encore l'éclairage, sont associés à des enjeux environnementaux et géopolitiques importants. En effet, la Chine exerce un quasi-monopole sur la filière et, bien que ce pays n'extrait que la moitié des terres rares dans le monde, il contrôle presque l'ensemble de la filière puisqu'il raffine 90 % de ces métaux, selon un rapport de l'Agence internationale de l'énergie. A ce constat, s'ajoute le fait que leur extraction et leur purification impliquent des procédés générant des résidus toxiques, entraînant une pollution importante des sols, de l'eau et de l'air. Dans ce contexte, le monde de la recherche s'oriente vers l'exploration de voies alternatives, en s'intéressant par exemple au développement de luminophores sans terres rares.

C'est dans cette dynamique que s'inscrivent ces travaux de thèse (projet LUMINOLED), financés par la région Auvergne Rhône Alpes dans le cadre de l'appel à projet Pack Ambition Recherche, et menés en collaboration entre l'Institut Néel de Grenoble et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand.

Cette thèse a pour ambition de proposer des solutions alternatives aux luminophores contenant des TR, offrant des performances convenables pour des applications dans des dispositifs à base de LED comme l'éclairage ou l'affichage.

Ce travail est axé sur le développement de luminophores sans TR, à base d'aluminoborate. Le choix de ces matrices a été motivé par des travaux antérieurs développés au sein de l'institut Néel. Ainsi la thèse de Vinicius Guimaraes soutenue en 2012 a permis de mettre en évidence le potentiel des poudres aluminoborates d'yttrium, élaborées par la méthode Pechini modifiée, comme luminophore dans des dispositifs à base de LED UV. Fort de ces résultats, les études se sont poursuivies avec la thèse de Pauline Burner soutenue en 2016 qui a porté sur les matrices aluminoborates d'yttrium préparées par voie sol-gel. Ses travaux ont permis d'identifier la nature organique des centres émetteurs à l'origine de la luminescence. Ces centres sont formés lors des traitements thermiques et se retrouvent piégés dans la matrice inorganique. Plus récemment, Pierre Gaffuri, qui a soutenu sa thèse en 2021, s'est intéressé au remplacement de l'yttrium par un métal de transition, et a travaillé plus particulièrement sur des matrices aluminoborates de zinc synthétisées par la méthode Pechini modifiée.

Dans les travaux de thèse décrits ici, la synthèse et la caractérisation d'aluminoborates vitreux est présentée. Le protocole de synthèse, basé sur les travaux antérieurs, a été optimisé et de nombreux paramètres ont été ajustés. L'objectif était d'obtenir des poudres performantes, sous l'excitation de LEDs commerciales UV et/ou bleue, permettant de générer une émission blanche modulable (différentes teintes de blanc) et un indice de rendu des couleurs élevé. Une importance particulière a été attachée à la caractérisation des poudres synthétisées, qui est un point essentiel pour la compréhension des relations entre la structure et les propriétés de luminescence des poudres aluminoborates. Des techniques d'analyse telles que la granulométrie laser, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM) ont été utilisées.

Des films composites luminescents ont également été réalisés par mélange des poudres aluminoborates avec une matrice polymère de type silicone. Les potentialités de ces matrices ont ainsi pu être appréciées dans un prototype associant une LED commerciale UV et un film composite luminescent, en configuration *remote phosphor*.

Par ailleurs, le comportement des poudres aluminoborates et des films composites luminescents sous contraintes thermique et/ou photonique a été évalué.

L'enregistrement des spectres d'émission, de la durée de vie ou encore des rendements quantiques de photoluminescence a permis d'étudier les propriétés optiques des différents

échantillons élaborés (poudres et films). Ce manuscrit se compose de quatre chapitres, le premier est dédié à l'étude bibliographique et au contexte de ce travail, les trois autres, expérimentaux, permettent d'expliquer les protocoles de synthèse retenus et présentent les différentes caractérisations qui ont permis de sélectionner les poudres les plus performantes sous excitation LED UV ou bleue commerciales.

Le Chapitre 1 permet de resituer le sujet dans son contexte. En premier lieu, un état de l'art sur la technologie LED, appliquée à la génération de lumière blanche avec notamment la présentation des paramètres photométriques permettant de la décrire, est proposé. Puis, une analyse des enjeux autour de la production des éléments de terres rares ainsi que de leur utilisation dans les matériaux luminescents est présentée. Ce chapitre se poursuit avec une bibliographie détaillée sur les luminophores sans terres rares. Enfin, les travaux antérieurs ayant porté sur les poudres à base d'aluminoborate servant de base à cette thèse sont introduits.

Le Chapitre 2 présente la méthode de synthèse Pechini modifiée mettant en jeu un chauffage par reflux qui a permis d'obtenir des poudres aluminoborates ( $AB_{\text{reflux}}$ ). L'optimisation de différents paramètres de la synthèse est décrite avec notamment l'étude des rapports entre les précurseurs inorganiques (aluminium et bore) et organiques (acide citrique et sorbitol). De plus, l'influence de la vitesse de chauffage et de la température de traitement thermique lors de l'étape de calcination est étudiée. Finalement, les propriétés optiques de ces matrices sont décrites.

Le Chapitre 3 est consacré à la synthèse des poudres aluminoborates par la méthode Pechini mais incluant cette fois un chauffage en autoclave assisté par micro-ondes ( $AB_{\text{MO}}$ ) au lieu d'un chauffage par reflux. Le principe de ce type de chauffage ainsi que les motivations ayant conduit à son utilisation sont tout d'abord exposés. L'élaboration des poudres aluminoborates basée sur ce protocole est ensuite détaillée. L'influence de la taille de grains des poudres avant calcination sur les propriétés optiques est analysée et les propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres préparées *via* les deux procédés de chauffage ( $AB_{\text{reflux}}$  et  $AB_{\text{MO}}$ ) sont comparées. Ce chapitre se termine par l'étude du rôle des nitrates présents dans les précurseurs sur les propriétés des poudres.

Le Chapitre 4 apporte un point de vue plus applicatif à cette thèse. D'une part la dispersion de la poudre aluminoborate dans une matrice silicone permettant de former des films composites luminescents est présentée. Ces films sont ensuite combinés à une source d'excitation UV ou bleue, en configuration *remote phosphor*. Les performances de ces



dispositifs « démonstrateurs » sont évaluées en sphère d'intégration. Finalement, l'étude de la stabilité des poudres et films composites sous contraintes thermique et/ou photonique est menée et leurs effets sur les propriétés optiques des luminophores (poudres et films) complètent ce dernier chapitre.

Les principaux résultats de ce travail de thèse sont résumés dans une conclusion. De plus, les perspectives offertes par les travaux présentés dans cette thèse sont exposées.





# Chapitre 1 :

## Contexte et état de l'art

1. Production de lumière blanche à partir de la technologie LED .....	21
1.1. Paramètres photométriques .....	22
1.2. Avantages des dispositifs à LED par rapport aux autres systèmes d'éclairage.....	25
1.3. Autres domaines d'application des LEDs.....	27
1.4. Production de lumière blanche à partir de l'association de LEDs de couleur : rouge-verte-bleue.....	28
1.5. Production de lumière blanche à partir de la combinaison d'une LED bleue ou UV et de luminophores (phosphor-converted LED) .....	30
1.6. Résumé.....	37
2. Problématiques liées à l'utilisation des terres rares.....	37
2.1. Définition et présentation des terres rares.....	37
2.2. Domaines d'application des terres rares : les technologies de pointe.....	38
2.3. Exploitation des terres rares et pollution .....	39
2.4. Monopole de la production et contexte géopolitique.....	42
2.5. Utilisation des terres rares dans les LEDs et les matériaux luminescents .....	43
2.6. Résumé.....	47
3. Vers des luminophores sans terres rares pour LEDs blanches.....	47
3.1. Luminophores sans terres rares émettant dans le domaine du rouge.....	48
3.2. Quantum dots .....	51
3.3. Carbon dots.....	53
3.4. Autres luminophores sans terres rares émettant une lumière blanche .....	54
3.5. Résumé.....	59
4. Nouvelle génération de luminophores blancs à base d'aluminoborate vitreux .....	60
4.1. Développement et caractérisation d'aluminoborates d'yttrium, synthèse par la méthode Pechini modifiée.....	61
4.2. Etude des aluminoborates d'yttrium préparés par la voie sol-gel.....	64
4.3. Vers des luminophores à base d'aluminoborate sans terres rares : aluminoborates de zinc et aluminoborates .....	67
4.4. Résumé.....	69
5. Conclusion du chapitre.....	69
6. Références .....	71



## 1. Production de lumière blanche à partir de la technologie LED

La diode électroluminescente (*light emitting diode*: LED) est un système optoélectronique émettant de la lumière grâce au phénomène d'électroluminescence. Dès le milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, ce principe a été utilisé pour émettre un rayonnement infrarouge puis rouge. La nature des matériaux semi-conducteurs utilisés permet de jouer sur la longueur d'onde d'émission (Figure 1), et donc sur les applications associées.

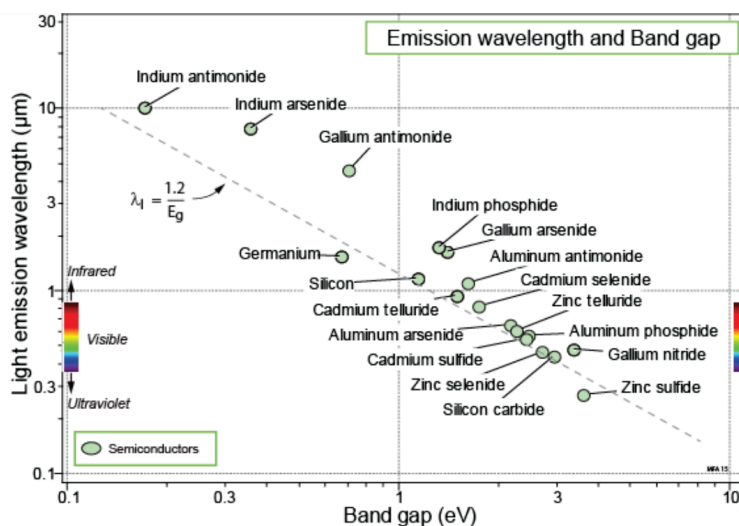


Figure 1. Représentation de la longueur d'onde d'émission des principaux matériaux semi-conducteurs en fonction de la bande interdite<sup>1</sup>

Ce n'est qu'en 1990 que Shuji Nakamura, Isamu Akasaki et Hiroshi Amano mettent au point la première LED bleue. En 2014, ces chercheurs ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel de physique.<sup>2</sup> Ils ont été les premiers à obtenir, à partir de composants semi-conducteurs, une lumière bleue d'une grande intensité et stable dans le temps. Grâce à cette invention, il devient possible de créer efficacement de la lumière blanche (en mélangeant les émissions de trois LEDs de couleur ou en combinant une LED bleue avec un ou plusieurs luminophores). Cette découverte capitale permet alors d'imaginer une utilisation des dispositifs à base de LEDs émettant une lumière blanche (que l'on appellera par la suite LED blanche « WLED » : *white LED*) pour l'éclairage et d'accroître considérablement le potentiel de développement de ce composant. La Figure 2 ci-dessous, montre d'ailleurs l'évolution de l'efficacité des LEDs au fil des années et les parts de marché gagnées par cette technologie dont le prix n'a cessé de décroître.

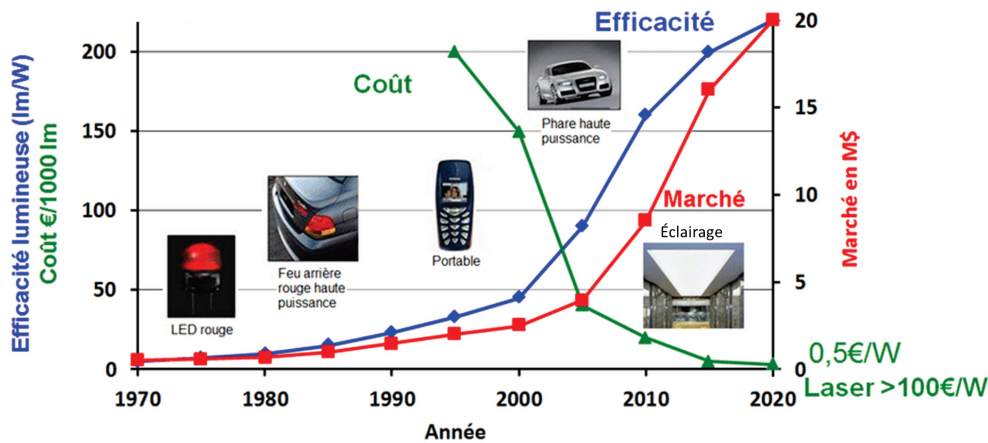


Figure 2. Evolution de l'efficacité, du coût des LEDs et des parts de marché gagnées depuis 1970<sup>3</sup>

Dans les paragraphes qui suivent, nous nous sommes principalement intéressés aux WLEDs, c'est pourquoi nous allons définir dans un premier temps les paramètres photométriques qui permettent de quantifier et de décrire l'émission d'une LED blanche.

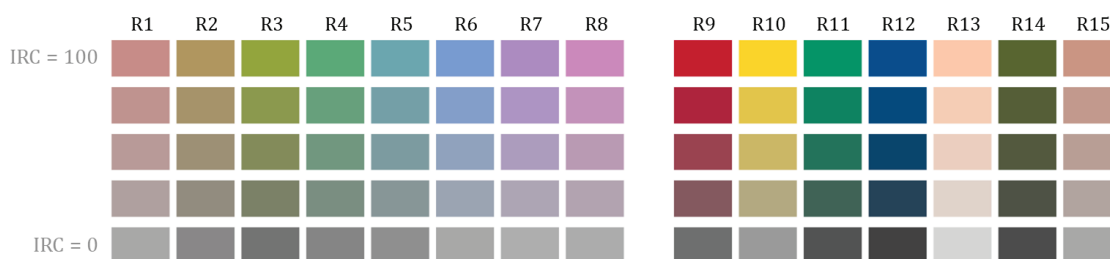
### 1.1. Paramètres photométriques

Les dispositifs conduisant à une émission de lumière sont caractérisés par les paramètres photométriques. Les principaux critères recherchés sont : de bonnes performances énergétiques, une bonne capacité de reproduction des couleurs, une teinte d'émission spécifique, une grande fiabilité et enfin un faible coût financier et environnemental. Nous allons principalement nous intéresser à l'indice de rendu des couleurs (IRC), à la température de couleur proximale (TCP) et aux coordonnées trichromatiques. Enfin, nous aborderons la notion d'efficacité lumineuse.

#### Indice de rendu des couleurs (IRC):

L'IRC caractérise l'aptitude d'une source de lumière à rendre compte des couleurs d'un objet en comparaison d'une source référence. La richesse spectrale de la source est décrite grâce à une valeur comprise entre 0 et 100. L'IRC optimal étant de 100 pour des émissions provenant d'un corps chaud tels que le soleil ou un filament incandescent, qui produisent un spectre homogène et continu sur tout le domaine du visible. La méthode d'évaluation de l'IRC est détaillée dans la norme de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 13.3 de 1995.<sup>4</sup> De manière simplifiée, pour une certaine source de lumière, les 8 premiers échantillons de couleurs présentés sur la Figure 3, établis comme standards par la CIE, sont testés et comparés à une source idéale. La moyenne arithmétique des 8 premiers indices « Ri » (avec  $60 \leq Ri \leq 100$ ) donne la valeur standard « Ra » de l'IRC. Pour certaines applications spécifiques nécessitant de décrire plus précisément le rendu des couleurs plus saturées et des

tons chair, les indices R9 à R15 ont été ajoutés. Cela concerne notamment les LEDs, dont l'indice R9, correspondant au rouge saturé, est souvent trop faible pour conduire à un IRC satisfaisant. La moyenne établie sur la palette comprenant les 15 couleurs attribue la valeur « Re » de l'IRC spécial.



**Figure 3. Les 8 + 7 échantillons de couleur sélectionnés par la CIE pour le calcul de l'IRC (Indices Ra et Re)**

Un éclairage dont la valeur de l'IRC est comprise entre 70 et 80 est considéré comme modérément bon et convient notamment pour l'éclairage public. Un bon rendu des couleurs ( $80 \leq \text{IRC} \leq 90$ ) est approprié pour les lieux d'habitation ou de travail. Enfin, une source de lumière caractérisée par un excellent rendu des couleurs ( $\text{IRC} \geq 90$ ) permet d'éclairer des lieux de vente ou des musées par exemple.

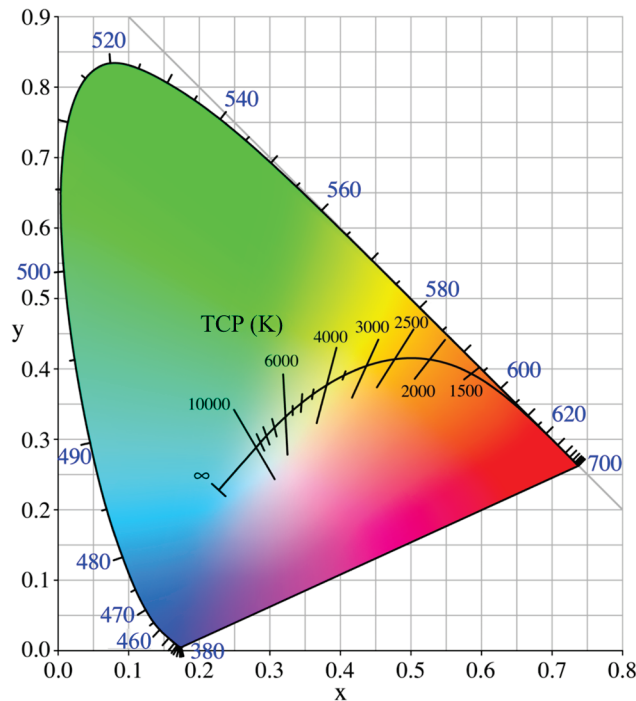
La méthode décrite ici est utilisée internationalement dans la recherche, l'industrie ainsi que dans le commerce. Les différents acteurs de ces domaines participent aux révisions et à la recherche d'améliorations avec la CIE pour que les standards suivent les avancées technologiques réalisées dans le domaine de l'éclairage. C'est dans cette dynamique qu'une nouvelle méthode a été récemment développée, l'IES-TM-30-20 pour laquelle aucun consensus international n'a pour le moment été obtenu. 99 échantillons sont utilisés pour calculer l'indice de référence « Rf » (valeur  $\leq 100$ ). Les résultats sont plus riches en information (saturation de la couleur par exemple) et peuvent être représentés plus visuellement sous forme de graphique. L'indice de référence Rf de la TM-30-20 est utilisé conjointement avec l'indice Ra pour caractériser le rendu des couleurs d'une source lumineuse,<sup>5</sup> comme cela a été le cas dans le cadre de ce travail.

#### Température de couleur proximale (TCP) & coordonnées trichromatiques :

On utilise les coordonnées trichromatiques (x,y) dans l'espace bidimensionnel du diagramme de chromaticité Comité International de l'Eclairage (CIE) 1931 pour caractériser la perception de la couleur émise par une source de lumière. La température de couleur d'une LED blanche est déterminée en comparant la lumière émise par la LED avec la lumière d'un

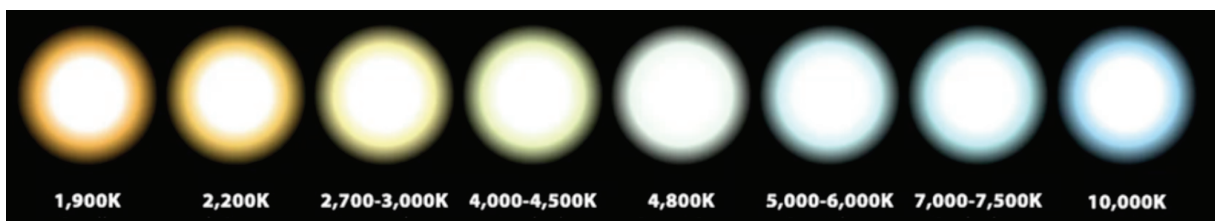


radiateur corps noir idéal à la température donnée. Elle est exprimée en Kelvin et notée TCP (Figure 4).



**Figure 4. Diagramme de chromaticité CIE 1931 avec la courbe du corps noir**

Une TCP comprise entre 2000 K et 3000 K correspond à un blanc teinté de jaune, dit « chaud ». Un blanc neutre est caractérisé par une TCP allant de 3000 K à 5000 K, cette dernière correspondant à la lumière du jour. Au-delà de 5000 K, l'émission blanche est nuancée de bleu, on identifie cela comme blanc « froid » (Figure 5).



**Figure 5. Représentation de différentes températures de couleur proximales**

Efficacité lumineuse (ou rendement lumineux) :

La description d'une source de lumière artificielle passe par le calcul de son efficacité lumineuse. D'une part, le lumen (lm) rend compte du flux lumineux généré dans toutes les directions par la source de lumière lorsqu'elle est allumée. D'autre part, le watt (W) renseigne sur la puissance électrique consommée par la lampe. Leur quotient permet de calculer l'efficacité lumineuse avec la formule :

Rendement lumineux = flux lumineux / consommation électrique

Le rendement lumineux est donc exprimé en lm/W. Plus sa valeur est élevée, plus la source lumineuse se montre performante dans sa fonction d'éclairage. En d'autres termes, l'efficacité lumineuse mesure le rayonnement produit par le luminaire par watt consommé. Cela permet d'évaluer la consommation électrique d'un type de source par rapport à un autre.

## 1.2. Avantages des dispositifs à LED par rapport aux autres systèmes d'éclairage

En 2009, l'éclairage représentait 19% de la consommation électrique mondiale. L'utilisation de sources d'éclairage plus économes a permis de diminuer ce nombre à 15% (soit 2900 TWh d'électricité) en 2017. Cette consommation correspond à 5% des émissions de gaz à effet de serre au niveau mondial.<sup>6</sup> Le passage de modes d'éclairage énergivores (lampes à incandescence : classiques et halogènes ; lampes à décharge : au sodium basse pression et haute pression, au mercure et aux halogénures métalliques) vers des solutions plus économes en énergie (lampes fluorescentes et LEDs) s'effectue progressivement depuis la dernière décennie. De nombreuses directives « éco-conception » ont été mises en place notamment au niveau de l'Europe pour réduire la consommation des appareils électriques et électroniques et soutenir la conception de produits plus durables. Dans cette dynamique, en 2008, l'Union Européenne a voté l'interdiction des lampes à incandescence, progressive puis définitive en 2013. De manière similaire, depuis 2018, c'est au tour de certaines lampes halogènes de disparaître du marché. Enfin, à partir de 2023, pour suivre la directive européenne *Restriction of Hazardous Substances*<sup>a</sup> (RoHS), la mise sur le marché des tubes fluorescents et des lampes fluocompactes (également appelées « lampes basse consommation ») va être interdite à cause de la présence de mercure en quantité supérieure à 0,1% en masse, malgré leur efficacité lumineuse plus élevée que celle des autres types d'éclairage du 20ème siècle.

La Figure 6 illustre ces changements sur la période 2010-2020. Les LEDs représentaient 1% du marché en 2010 et ont vu leur part augmenter jusqu'à plus de 50% en 2020, majoritairement au détriment des lampes à incandescence et halogènes.

---

<sup>a</sup> Directive européenne visant à limiter l'utilisation de dix substances dangereuses dans les appareils électroniques et électriques (comme le plomb et le mercure <0,1% en masse)

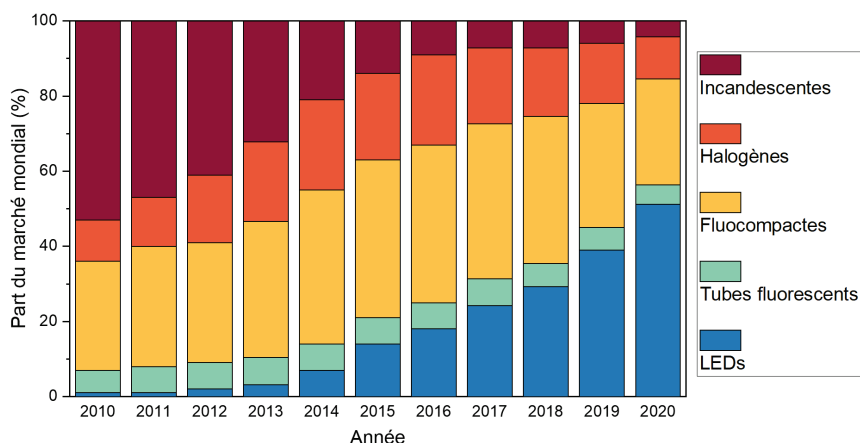


Figure 6. Evolution annuelle du marché mondial de l'éclairage<sup>7</sup>

Pour comprendre les raisons d'une telle ruée vers les LEDs, le Tableau 1 rassemble les principaux paramètres photométriques des types d'éclairage présentés précédemment ainsi que leur durée de vie. Bien que les lampes à incandescence et halogènes offrent des IRC optimaux de 100, aujourd'hui on trouve facilement des LEDs blanches caractérisées par des IRC supérieurs à 90. Cependant, le paramètre illustrant le progrès le plus spectaculaire apporté par les LEDs comparativement aux autres technologies concerne leur efficacité. Celle-ci n'a cessé d'être améliorée au cours des quinze dernières années pour atteindre une valeur supérieure à 100 lm/W dans le commerce, et même au-delà de 200 lm/W en laboratoire.<sup>8</sup> Enfin, la durée de vie des lampes à LEDs est nettement supérieure à celle de ses concurrentes. Les fabricants estiment qu'elles peuvent fonctionner jusqu'à 100000 heures, soit 1 à 2 ordres de grandeur de plus que les autres sources de lumière blanche. Comme illustré sur la Figure 2, depuis 2010, le prix d'achat des LEDs a diminué drastiquement pour atteindre des tarifs comparables aux sources lumineuses concurrentes.<sup>8</sup> Ce dernier point, associé à la réduction de la consommation électrique engendrée par l'amélioration de l'efficacité lumineuse, en font la technologie la plus attractive financièrement.

Tableau 1. Principales caractéristiques des types d'éclairages majoritairement utilisés<sup>9</sup>

Type d'éclairage :	Incandescente	Halogène	Fluorescente	WLED
IRC	100	100	75	> 80
Efficacité (lm/watt)	5-15	12-35	50-100	100-200
Durée de vie (h)	1 000	2 000-4 000	10 000-16 000	20 000-100 000

Enfin, nous pouvons ajouter que l'inertie lumineuse très faible des LEDs est un atout supplémentaire. Cela signifie qu'elles s'allument quasi immédiatement en présentant directement le rendement maximum, contrairement aux lampes fluocompactes qui ont un temps d'allumage long.

Outre ces avantages, il existe sur le marché de nombreuses ampoules et luminaires à LEDs dimmables, qui offrent la possibilité de régler l'intensité lumineuse en fonction de ses besoins. Ceci permet d'avoir une plus grande flexibilité dans le choix de l'éclairage, une consommation d'énergie réduite et une durée de vie des dispositifs allongée.

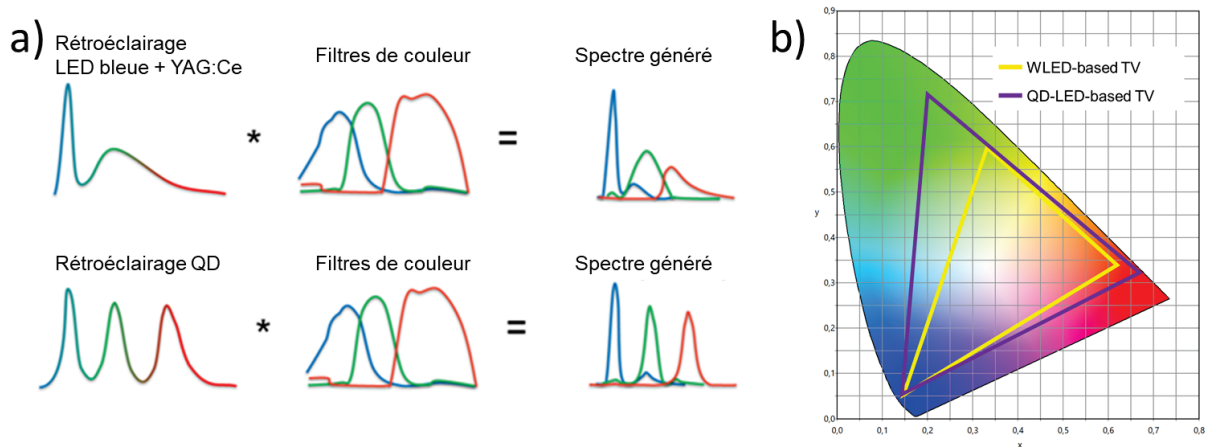
### 1.3. Autres domaines d'application des LEDs

Aujourd'hui, la principale application des LEDs est l'éclairage. Toutefois, grâce à leur diversité et multiples caractéristiques, ces dispositifs sont utilisés dans bien d'autres domaines.

Le domaine de l'affichage est particulièrement concerné par l'essor des LEDs. En effet, la majorité des écrans à cristaux liquides (*liquid-crystal displays*, LCD) utilisés actuellement dans les écrans de télévision par exemple sont équipés d'un rétroéclairage à base de LEDs blanches, remplaçant le traditionnel rétroéclairage à lampe fluorescente à cathode froide. De nombreux avantages sont apportés, tels qu'une augmentation de la durée de vie de la télévision, une réduction de la consommation énergétique, une diminution des contraintes liées à l'échauffement, une réduction de l'épaisseur de l'écran, un meilleur contraste et une graduation facilitée. Les technologies les plus récentes, s'appuyant sur des LEDs à base de quantum dots (QD), permettent aux constructeurs d'entrer dans une nouvelle aire avec les télévisions QLED. Ce système permet d'atteindre une qualité d'image excellente, mais à un coût encore relativement élevé. Le gamut<sup>b</sup> de couleurs de ces nouveaux écrans est étendu, comme l'illustre la Figure 7, le spectre généré par exemple avec un rétroéclairage QD est composé de bandes bleue, verte et rouge plus étroites permettant de couvrir une plus grande gamme de couleur.

---

<sup>b</sup> Ensemble des couleurs qu'un dispositif permet de reproduire et visible par l'œil humain.



**Figure 7. (a) Spectres d'émission générés par un rétroéclairage de WLED classique et avec la nouvelle technologie QD, (b) gamuts de couleurs correspondant<sup>10</sup>**

Nous pouvons citer d'autres secteurs concernés par le développement des LEDs comme l'automobile (phares, dispositifs d'affichage tête haute, *etc.*), la signalisation extérieure, la sécurité (Li-Fi : transmission d'informations codées par la lumière).

Pour émettre de la lumière blanche à partir d'une LED, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre, présentant chacune leurs avantages et inconvénients. Un premier système consiste à mélanger les émissions rouge, verte et bleue de différentes sources LEDs pour obtenir une émission globale de lumière blanche. Une seconde technologie intègre un ou plusieurs types de luminophores pour convertir l'émission bleue ou ultraviolette (UV) de la LED en une lumière blanche, ce sont les *phosphor-converted (pc) white LEDs (WLEDs)*. Les dispositifs les plus classiques reposant sur ces deux technologies sont présentés dans le paragraphe suivant.

#### 1.4. Production de lumière blanche à partir de l'association de LEDs de couleur : rouge-verte-bleue

L'émission de lumière par la diode provient de l'application d'un champ électrique à une association de deux semi-conducteurs. Ceux-ci sont en fait deux variétés différentes d'un même matériau semi-conducteur: une variété de type n (pour négatif, car le semi-conducteur possède un excès d'électrons) et une variété de type p (pour positif, car le semi-conducteur est chargé positivement par un déficit d'électrons). La tension fait migrer les électrons excédentaires vers les « trous », zones déficitaires en électrons. La recombinaison électron-trou s'accompagne d'une émission de lumière (Figure 8).

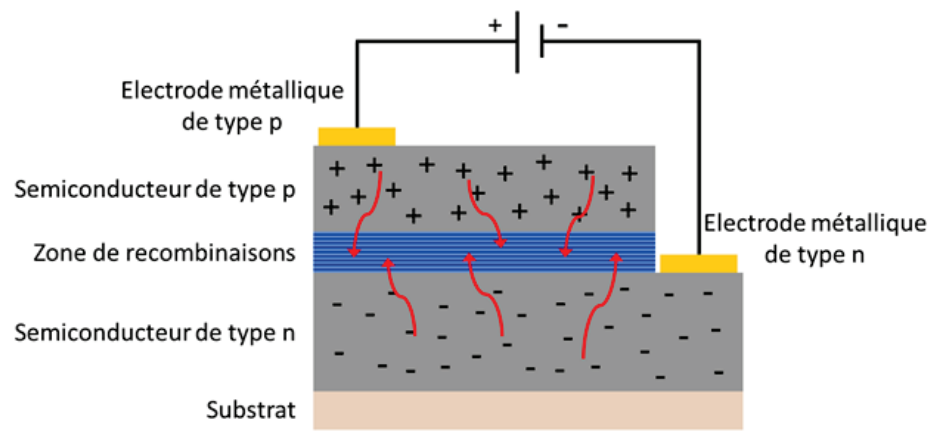


Figure 8. Schéma du fonctionnement d'une puce LED

Selon le matériau semi-conducteur utilisé, la largeur de la bande interdite et donc l'énergie libérée sous forme de photons sera plus ou moins importante comme illustré sur la Figure 9a. Il est donc possible, en jouant sur la formulation du semiconducteur d'émettre différentes couleurs (Figure 1 et Figure 9).

En superposant les émissions de LEDs de couleurs rouge, verte et bleue (RVB) une lumière blanche est émise (Figure 9b).

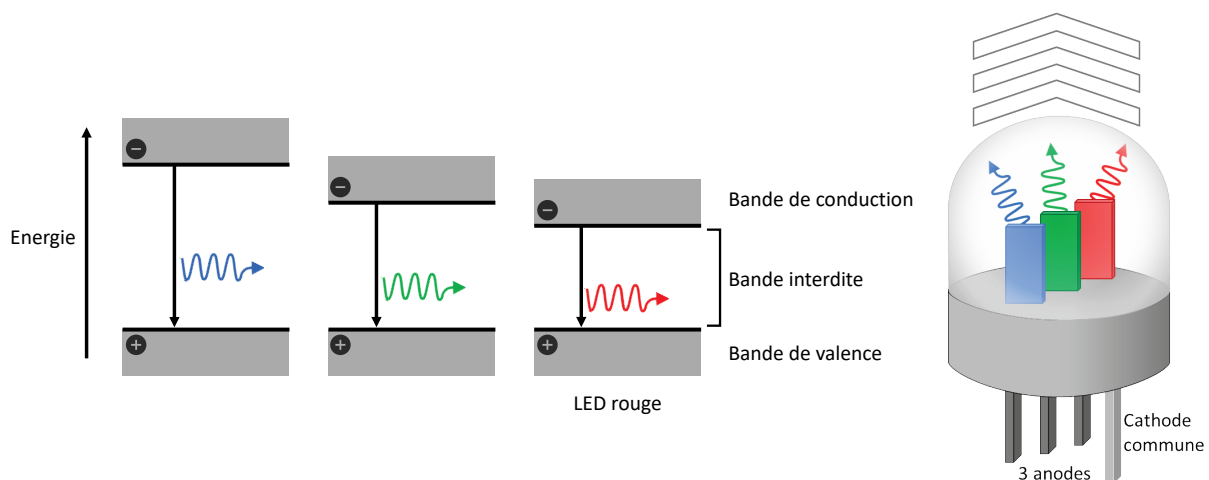
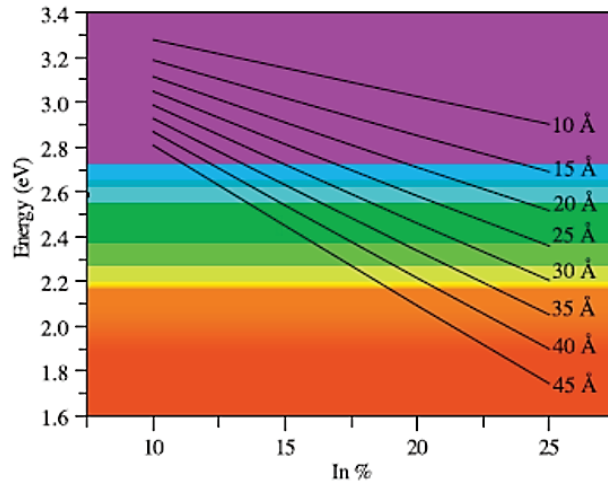


Figure 9. (a) Représentation des bandes interdites permettant l'émission bleue, verte et rouge de matériaux semi-conducteurs (b) dispositif LED RVB générant une émission globale blanche

Les diodes bleue et verte sont composées du même matériau semi-conducteur, ce sont des puces  $\text{GaN-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . L'augmentation de la quantité d'indium incorporée dans le GaN et/ou de l'épaisseur des couches d'  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  – noté aussi InGaN – (puits quantiques) décalent l'émission vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le vert<sup>11</sup> (Figure 10). Théoriquement, il serait possible d'atteindre une émission dans le jaune voire le rouge, mais les défauts de structure et difficultés d'empilement des couches affectent l'efficacité de l'émission et limitent ce type de diode à une émission bleue très efficace, ou verte dont le rendement est diminué.

Il existe d'ailleurs un phénomène appelé « *green gap* » signifiant qu'il n'existe pas de matériaux permettant de générer efficacement de la lumière verte à partir de semi-conducteurs, contrairement aux domaines bleu et rouge. Les LEDs rouges sont quant à elles composées d'autres matériaux semi-conducteurs, AlGaInP ou AlGaAs.<sup>11</sup>



**Figure 10. Couleur de l'émission du GaN (théorique) en fonction de l'incorporation d'indium et de l'épaisseur des puits quantiques (Å)<sup>12</sup>**

Ces WLEDs qui associent 3 diodes émettant chacune leur propre lumière monochromatique présentent certaines limites pour une application dans le domaine de l'éclairage. Tout d'abord, la superposition de trois bandes d'émission étroites (de 10 à 40 nm) conduit à un IRC très faible. Un second obstacle à leur déploiement concerne l'intégration difficile de ces trois diodes dans un dispositif unique. Les tensions de fonctionnement sont différentes pour chaque semi-conducteur et pour des taux de dopage différents, ainsi trois anodes sont nécessaires pour ajuster la puissance délivrée par chaque diode (Figure 9b). Ce type de dispositif LED RVB est plus adapté pour le domaine de l'affichage, où chaque pixel doit avoir une couleur précise pouvant être obtenue en modulant les trois émissions rouge, verte et bleue.

### 1.5. Production de lumière blanche à partir de la combinaison d'une LED bleue ou UV et de luminophores (*phosphor-converted LED*)

Les pc-LEDs sont des systèmes composés d'une source d'émission (typiquement une diode bleue ou UV) associée à un ou plusieurs luminophores. Un luminophore est un matériau capable d'émettre de la lumière en réponse à une excitation photonique. La conversion totale ou partielle de l'émission de la source en une lumière visible réalisée par le luminophore provient du phénomène de photoluminescence (PL). L'apport extérieur d'énergie *via* l'absorption de photons place le composé dans un état électronique excité, c'est-à-dire qu'un

des électrons de valence transite de l'état fondamental  $E_0$  à un état excité de plus haute énergie  $E_{x>0}$  en un temps très court d'environ  $10^{-15}$  s. La fluorescence correspond à l'émission d'un photon permettant le retour de la matière à son état le plus stable : l'état fondamental en un temps compris entre  $10^{-9}$  s et  $10^{-7}$  s. Lors d'une émission de fluorescence, l'état de spin est conservé. La couleur de la lumière émise dépend de l'énergie du photon, et donc du niveau de l'état électronique de désexcitation. L'énergie de fluorescence dans un processus de *down-conversion* est nécessairement inférieure à celle de l'absorption en raison des relaxations vibrationnelles et des conversion internes, non radiatives (Figure 11), ramenant le plus souvent la matière au plus bas niveau d'énergie de son état excité. La différence d'énergie entre l'excitation et l'émission est appelée le déplacement de Stokes.

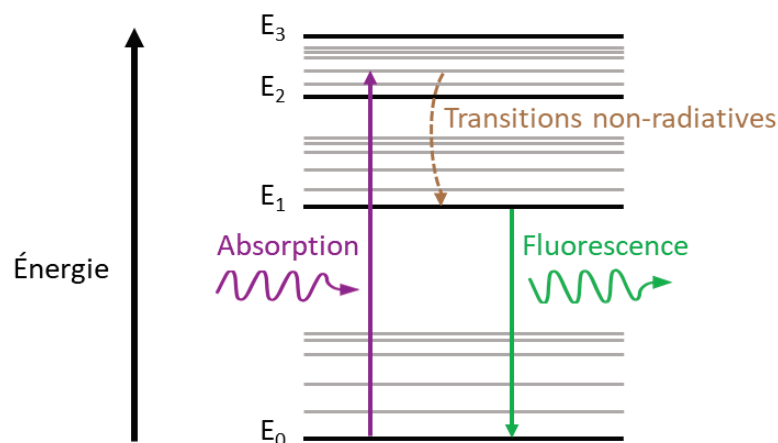


Figure 11. Diagramme d'énergie décrivant de manière simplifiée le principe de fluorescence

Depuis le développement de la LED bleue, plus efficace énergétiquement, les pc-LEDs sont l'agencement le plus couramment utilisé. Au sein de cette catégorie, un système domine le marché : il s'agit du dispositif associant une puce bleue GaN-InGaN avec un luminophore jaune inorganique d'aluminate d'yttrium de type grenat (de formule  $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopé par l'ion cérium trivalent  $Ce^{3+}$  (noté YAG:Ce). L'émission bleue de la diode est partiellement convertie en lumière jaune par ce luminophore. La synthèse additive des couleurs émises (jaune et bleu) permet de produire une lumière blanche (Figure 12).

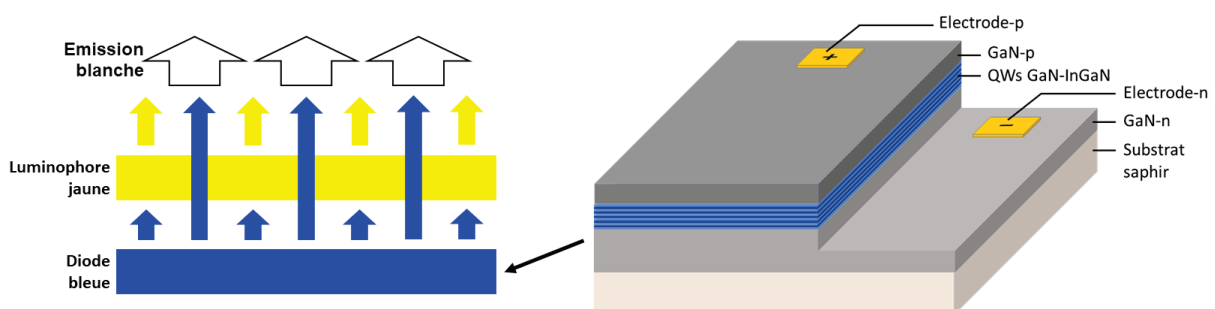


Figure 12. Schéma du principe des pc-LEDs bleu / jaune et de la puce bleue GaN-InGaN



Plus en détail, la puce bleue est composée d'un empilement de matériaux semi-conducteurs. Deux couches de nitrure de gallium (GaN), dopées n et p, c'est-à-dire favorables respectivement à une accumulation d'électrons et de trous sont déposées sur un substrat de saphir, propice à une croissance cristalline avec un nombre réduit de défauts. Entre ces deux couches n-GaN et p-GaN se trouve une zone où sont superposées des structures GaN et InGaN, correspondant à la partie active. Lorsqu'un courant électrique alimente les électrodes, ces puits quantiques (*quantum wells*: QWs) GaN-InGaN permettent une grande efficacité d'injection d'électrons et de trous qui se recombinent en émettant de manière radiative des photons bleus.

Il convient de préciser plusieurs points :

- Les recombinaisons sont parfois non-radiatives, c'est-à-dire qu'il y a émission de phonons (chaleur) au lieu de photons (lumière), ce qui s'accompagne d'une baisse de l'efficacité de la diode. La présence de défauts cristallins contribue à l'occurrence de ce phénomène.
- La couleur des photons émis lors des recombinaisons radiatives dépend de l'énergie du *band gap*, intrinsèque à un matériau semi-conducteur. Le GaN est caractérisé par une énergie de bande interdite de 3,4 eV (= 365 nm). L'incorporation d'indium permet de réduire la largeur de la bande interdite et donc d'augmenter la longueur d'onde d'émission. La diode GaN-InGaN a été optimisée pour émettre des photons dans le domaine du bleu, dont la longueur d'onde se situe autour de 450-460 nm.

Bien que très efficace, ce dispositif LED GaN-InGaN + luminophore YAG:Ce<sup>3+</sup> est caractérisé par un manque de contribution dans le domaine du rouge (TCP ~6000 K) ce qui ne permet pas d'obtenir l'émission d'un blanc chaud et conduit à un IRC de mauvaise qualité (<75). Pour pallier ce problème, les dispositifs commercialisés aujourd'hui associent le luminophore jaune à un luminophore émettant dans le domaine du rouge sous excitation bleue. Ainsi, en ajoutant le luminophore adéquat, le domaine spectral d'émission est plus large et l'IRC plus élevé, comme illustré sur les spectres d'émission de la Figure 13.

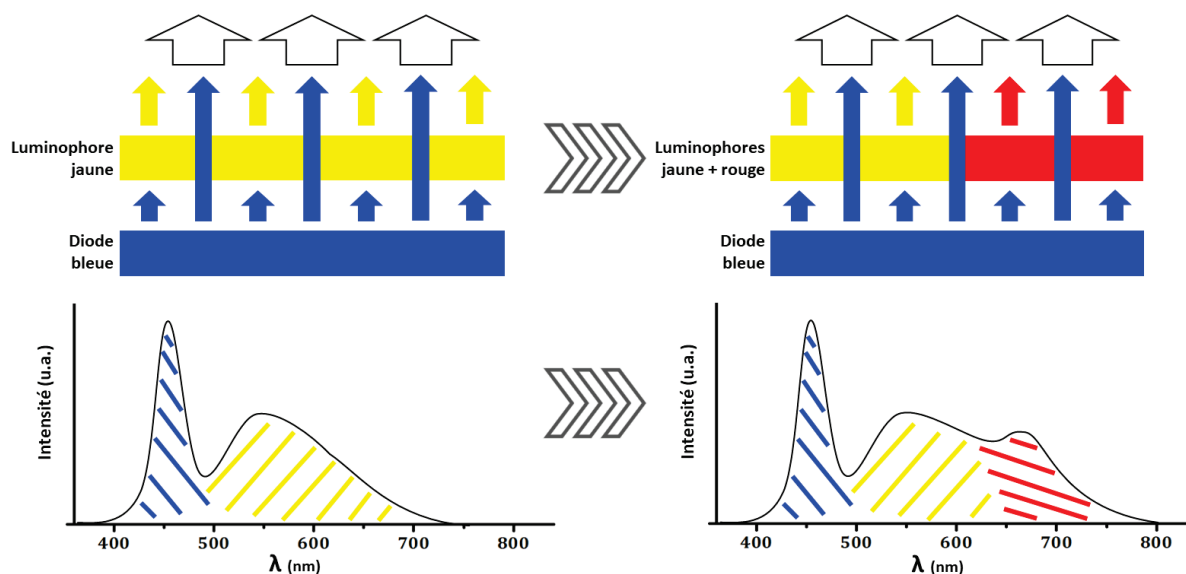


Figure 13. Schéma de l'ajout d'un luminophore rouge à un système GaN-InGaN + YAG:Ce pour augmenter l'IRC

Cet exemple montre qu'il est possible d'associer plusieurs luminophores pour améliorer les caractéristiques photométriques d'une source de lumière, notamment l'IRC.

Il existe également des luminophores pouvant émettre de la lumière en étant excités par une source proche-UV. De manière similaire aux LEDs RVB, l'association de plusieurs types de luminophores permet de convertir l'émission ultraviolette émise par la LED en radiations rouge, verte et bleue de manière à obtenir une lumière blanche par additivité (Figure 14).

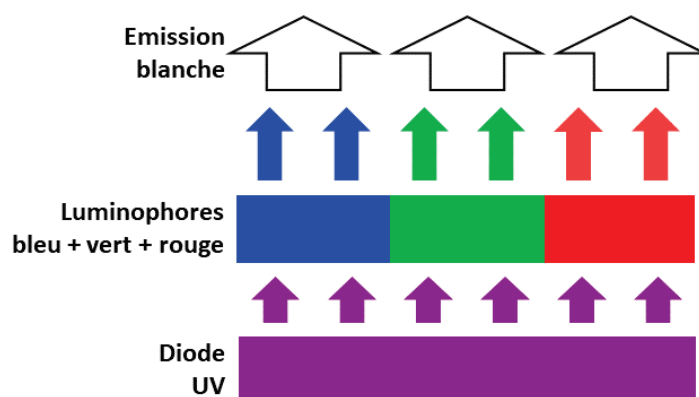
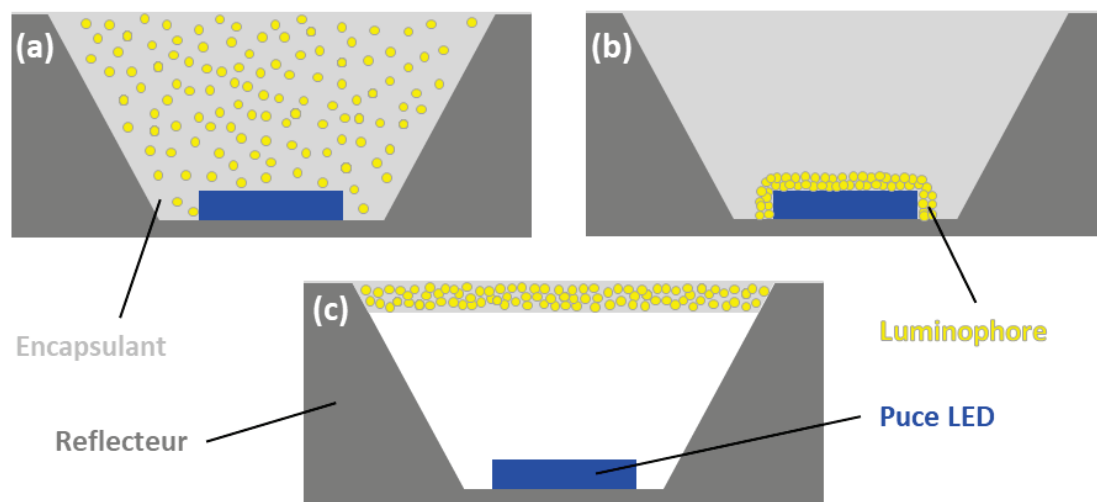


Figure 14. Principe du dispositif puce UV + luminophores RVB

A la différence des LEDs RVB décrites sur la Figure 9b, une seule source d'électroluminescence est présente pour la diode UV, ce qui rend l'intégration d'un tel système dans un dispositif « LED » plus aisée. Selon le type de luminophores choisis, les trois bandes d'émission monochromatiques peuvent être étroites, ce qui est attrayant pour des applications comme l'affichage. Si l'application visée est l'éclairage, l'obtention d'un bon IRC

nécessite de maîtriser les éventuels phénomènes de réabsorption entre les différents luminophores et de travailler sur la quantité de chacun d'entre eux.

Les caractéristiques optiques des pc-LEDs (efficacité, colorimétrie, *etc.*) dépendent en grande partie des propriétés de la couche de conversion (type et taille du luminophore, méthode de dépôts : forme, épaisseur).<sup>13</sup> L'intégration des luminophores dans l'architecture de la LED doit donc tenir compte des caractéristiques de ces derniers ainsi que des contraintes posées par la puce excitatrice. Dans les dispositifs pc-LED, le luminophore est généralement couplé à un encapsulant, le plus souvent une matrice polymère comme le silicone ou une résine époxy, avant d'être associé à la puce semi-conductrice. Il existe alors 3 principales méthodes pour réaliser cette association,<sup>14</sup> illustrées sur la Figure 15.



**Figure 15. Différentes configurations possibles entre une LED bleue et un (ou plusieurs) luminophore(s) pour générer de la lumière blanche, (a) distribution homogène du luminophore dans l'encapsulant de la LED, (b) dépôt sur la puce, (c) configuration *remote phosphor***

Le premier système (Figure 15a) consiste en une dispersion du luminophore dans l'encapsulant. Le composite est alors coulé tout autour de la puce dans la cavité contenant la LED. Le luminophore doit être dispersé de façon homogène dans l'encapsulant pour permettre l'obtention de bonnes propriétés optiques et une bonne stabilité dans le temps.<sup>15</sup> Cette méthode, la plus ancienne, a pour avantage d'être peu coûteuse et assez facile à mettre en œuvre. Le dépôt du composite est généralement convexe au-dessus de la puce, cela induit une légère inhomogénéité de la TCP, l'émission étant plus chaude au centre et plus froide vers les bords. Il y a également une dépendance en angle des paramètres photométriques.<sup>16</sup> L'épaisseur du dépôt induit des phénomènes de diffusion et d'absorption qui nuisent à la conversion de la lumière et réduisent l'efficacité de la LED.

Dans le second procédé (Figure 15b), le luminophore est directement déposé sur la puce, s'adaptant à sa forme, puis l'encapsulant vient recouvrir l'ensemble (puce bleue + luminophore). Cela permet d'obtenir une couche mince de luminophore directement au contact du semi-conducteur.<sup>17,18</sup> Industriellement, cette approche est intéressante du point de vue de la plus faible quantité de luminophore à utiliser. Il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche déposée et cela permet d'optimiser l'extraction de lumière ainsi que les paramètres photométriques.<sup>19</sup>

Dans ces deux premières méthodes d'intégration du luminophore dans le dispositif LED, l'efficacité d'extraction de la lumière n'est pas optimale. Il a été montré expérimentalement que seulement 40% des photons émis par la diode sont transmis par la couche de conversion, les autres étant rétrodiffusés vers la puce.<sup>20</sup> Ce phénomène, ainsi que la chaleur dégagée par la puce par effet Joule induisent une production de chaleur au niveau de la jonction, induisant une diminution du flux lumineux, une dérive des paramètres photométriques et une réduction de la durée de vie de la LED. Pour pallier la mauvaise évacuation de la chaleur générée notamment par la proximité des luminophores et de l'encapsulant avec la puce, les dispositifs adoptant la configuration *remote phosphor* (ou configuration « déportée ») ont été développés plus récemment (Figure 15c). La source est séparée du luminophore par une distance au moins de l'ordre de grandeur de son épaisseur. Ngoc *et al.* montrent dans leur étude que pour une épaisseur de la puce de 0,15 mm et deux couches de luminophores de 0,08 mm chacune, la distance luminophores-diode optimale est comprise entre 0,1 et 0,2 mm. Pour 3 couches de luminophores, cette distance optimale devient 0,6 mm.<sup>21</sup> La configuration *remote phosphor* crée donc moins de contraintes au niveau du luminophore et de la puce, cela permet de réduire les effets thermiques, induisant une meilleure homogénéité et stabilité colorimétrique.<sup>22,23</sup> De plus, l'efficacité lumineuse est augmentée,<sup>24</sup> tout comme la durée de vie.<sup>25</sup> Il convient de souligner que les dispositifs en configuration *remote phosphor* sont plus encombrants que ceux utilisant les deux autres configurations et leur prix est légèrement plus élevé.<sup>26</sup>

Ce travail de thèse concerne l'association d'un luminophore émettant sur un large domaine spectral compatible avec des LEDs bleues et UV afin de générer de la lumière blanche. Le luminophore sélectionné a été mélangé avec une matrice silicone et couplé à un dispositif LED en configuration *remote phosphor*.

Les luminophores satisfaisant à une application WLED doivent répondre à un certain nombre de critères parmi lesquels :

- ✓ Absorber efficacement le rayonnement monochromatique de la LED et réémettre de la lumière visible qui, combinée avec celle de la LED ou d'autres luminophores, va conduire à l'émission désirée en termes de profil spectral.
- ✓ Présenter une bonne stabilité chimique, thermique et photonique.
- ✓ Posséder un bon rendement de conversion.

Ce dernier renseigne sur l'efficacité d'un luminophore, qui est caractérisée grâce à 3 paramètres : le rendement interne, le coefficient d'absorption et le rendement externe (ou absolu).

Rendement quantique interne de PL (*internal quantum yield* : iQY) : c'est le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés par le matériau. Cela correspond à la capacité qu'a le luminophore à convertir les photons absorbés en des photons émis (Equation 1).

$$iQY = \frac{\text{photons émis}}{\text{photons absorbés}} \quad (1)$$

Coefficient d'absorption (Abs) : compris entre 0 et 1, il définit l'efficacité à absorber les photons incidents. Cela signifie que Abs est le rapport du nombre de photons absorbés sur le nombre de photons incidents (Equation 2).

$$Abs = \frac{\text{photons absorbés}}{\text{photons incidents}} \quad (2)$$

Rendement quantique externe de PL (*external quantum yield* : eQY) : c'est le produit du rendement interne par le coefficient d'absorption, soit le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons incidents (Equation 3).

$$eQY = iQY \times Abs = \frac{\text{photons émis}}{\text{photons incidents}} \quad (3)$$

L'eQY caractérise globalement l'efficacité d'un luminophore à émettre de la lumière à partir d'une excitation photonique.

Bien qu'il existe de très nombreux types de luminophores générant une émission de photoluminescence, les critères décrits ci-dessus, dont la liste n'est pas exhaustive, réduisent à une poignée ceux utilisables industriellement comme luminophores dans l'éclairage à LED.

## 1.6. Résumé

Depuis quelques années, les dispositifs à base de LED se sont imposés comme les leaders du marché de l'éclairage et sont de plus en plus utilisés dans des domaines tels que l'affichage, la signalisation et la sécurité. Il est souvent question de compromis entre les différents paramètres photométriques afin de satisfaire l'application voulue : efficacité lumineuse, IRC, TCP *etc.* Un coût raisonnable et l'utilisation de matériaux « verts » sont également recherchés. C'est dans cette dynamique que les laboratoires de recherche et les industriels investissent des moyens financiers importants pour l'amélioration des systèmes à base de LEDs. L'efficacité de ces derniers est améliorée d'année en année : aujourd'hui, on s'approche de la valeur maximale théoriquement atteignable estimée à 250 lm/W.<sup>8</sup> Toutefois, des progrès restent à faire au niveau des matériaux (LEDs et luminophores) afin de répondre aux exigences et recommandations environnementales visant à réduire l'utilisation de produits toxiques ou impactant l'environnement.

## 2. Problématiques liées à l'utilisation des terres rares

Comme abordé précédemment, les dispositifs à LED les plus courants contiennent tous, dans les matériaux composant les puces et les luminophores, des ions de terres rares (TR). Cette partie définira tout d'abord les TR, puis précisera les principaux secteurs consommateurs de ces éléments. Nous exposerons ensuite les problèmes causés par leur production dans le contexte géopolitique actuel. Enfin, nous détaillerons l'utilisation des TR dans les matériaux luminescents.

### 2.1. Définition et présentation des terres rares

Le groupe des TR comprend 17 éléments du tableau périodique (Figure 16) que sont les lanthanides (de numéro atomique  $Z = 57$  à  $71$ ), ainsi que le scandium ( $Z = 21$ ) et l'yttrium ( $Z = 39$ ).<sup>27</sup> Ces derniers appartiennent à la même colonne IIIB que le lanthane et présentent ainsi des propriétés physico-chimiques proches. Ces éléments sont par ailleurs trouvés dans les mêmes gisements de minerais.

**Tableau périodique des éléments**

GROUPE		1	IA																	18	VIIIA				
PÉRIODE	1	H																	He						
	2	Li	Be	Éléments terres rares																B	C	N	O	F	Ne
	3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
	6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
	7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuq											

**Lanthanides**

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASÉODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

**Actinides**

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURCIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	ENSTÉNIUM	FERMIUM	MÉNDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAURENCIUM

Figure 16. Position des éléments terres rares dans le tableau périodique des éléments

L'étymologie de « terre rare » provient de l'époque de la découverte de nombreux éléments de ce groupe, au 19<sup>e</sup> siècle. L'utilisation du terme « terre » est issue de la dénomination assez commune par les chimistes de l'époque désignant les oxydes.<sup>28</sup> La dénomination « rare » provient du fait qu'ils ne se trouvent pas sous forme pure mais sont répartis dans des minerais initialement difficiles à extraire et à purifier. Les TR sont de plus en plus utilisées dans de nombreux secteurs industriels pour leurs propriétés remarquables.

## 2.2. Domaines d'application des terres rares : les technologies de pointe

On retrouve les TR dans différents domaines d'application dans l'industrie, comme illustré sur la Figure 17. Depuis le 20<sup>ème</sup> siècle, leur emploi s'est de plus en plus orienté vers les technologies de pointe.

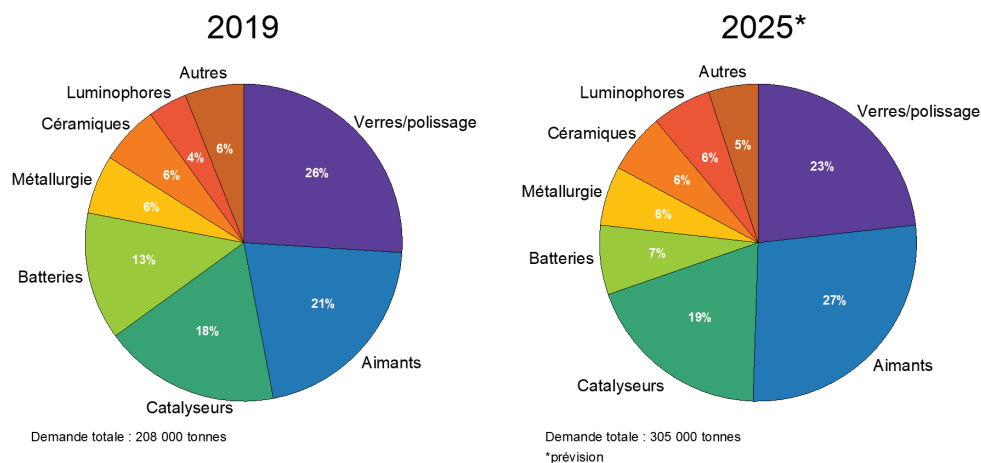


Figure 17. Répartition de la demande en TR en 2019 et prévision pour 2025<sup>29</sup>

Les principales applications nécessitant l'utilisation de TR concernent les matériaux abrasifs pour le polissage (oxydes de cérium, de lanthane ou de praséodyme),<sup>30</sup> les aimants permanents (à base de l'alliage néodyme-fer-bore)<sup>31</sup> et les catalyseurs pour le craquage d'hydrocarbures.<sup>32</sup> Enfin, les différentes caractéristiques des TR permettent d'améliorer les propriétés des alliages dans le domaine de la métallurgie et des électrodes de batteries rechargeables.<sup>33</sup>

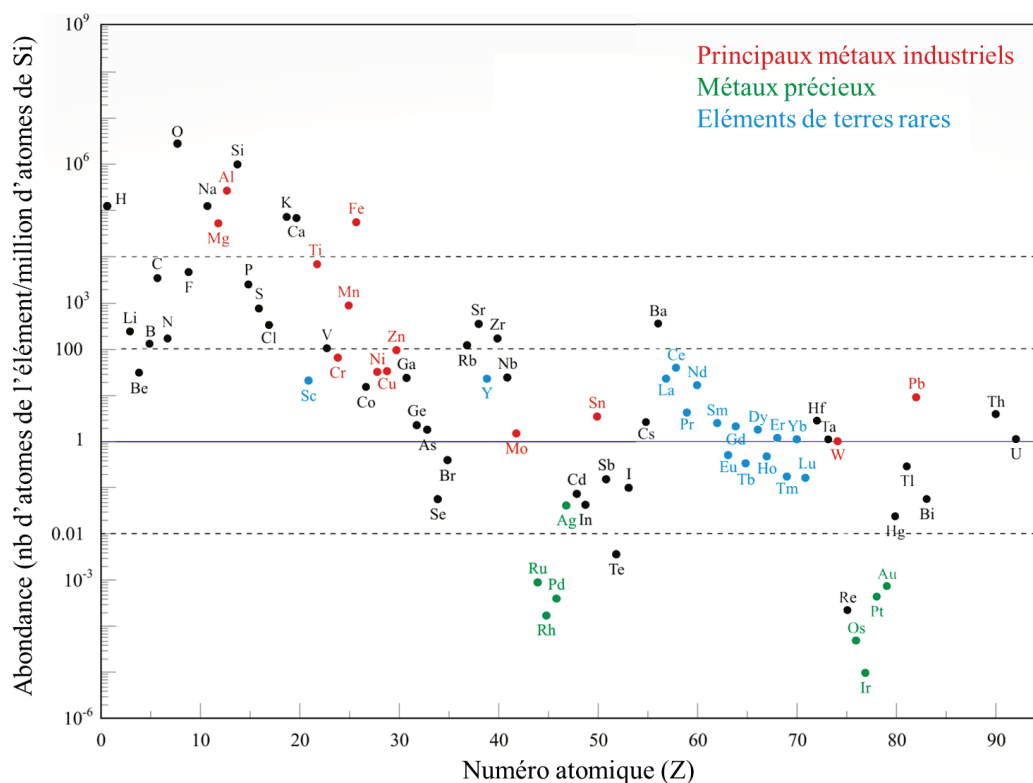
Les TR utilisées dans la composition des luminophores représentaient 4% de la demande mondiale en 2019, soit 8300 tonnes. La part de la demande devrait augmenter jusqu'à 6% en 2025, ce qui correspondrait à 17000 tonnes d'après la prévision présentée sur la Figure 17. De plus, il faut prendre en compte le fait que les TR, même présentes en quantité modérée dans les luminophores, limitent le recyclage des autres éléments qui entrent dans la composition de ce dernier. Par exemple, dans la matrice YAG:Ce, l'aluminium est difficile à recycler du fait qu'il est lié à l'yttrium et ce dernier doit subir un traitement hydrométallurgique peu rentable.<sup>34</sup>

L'augmentation importante de la demande globale en TR pour tous ces domaines de l'industrie conduit les utilisateurs à s'interroger sur les conditions d'exploitation de ces éléments ainsi que les pollutions engendrées, et à réfléchir à des solutions alternatives. C'est pourquoi nous allons maintenant présenter ce qui fait la criticité des TR. En premier lieu, nous allons évoquer les réserves, la méthode d'extraction et les risques pour l'environnement et la santé qui y sont associés.

### 2.3. Exploitation des terres rares et pollution

Contrairement à ce que leur nom peut indiquer, ces éléments ne sont pas particulièrement rares. On peut citer par exemple le cérium (abondance dans la croûte terrestre : 63 ppm) et le lanthane (31 ppm), plus communs dans la croûte terrestre que le cuivre (28 ppm) et le plomb (17 ppm). Les réserves totales en TR sont estimées à 120 millions de tonnes par l'*United States Geological Survey* (USGS).<sup>35</sup> Certaines TR sont tout de même présentes en quantité limitée, le thulium (0,30 ppm) et le lutécium (0,31 ppm) sont les moins abondants de cette famille, mais on peut nuancer cela en se référant à la Figure 18 sur laquelle on observe que les « métaux précieux » (en vert : Au, Pt, Ir...) sont malgré tout bien plus rares.<sup>36,37</sup>





**Figure 18. Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre, en particulier les terres rares (bleu)<sup>37</sup>**

Plusieurs points sont à l'origine de la difficulté à extraire ces éléments TR. Ils sont rarement concentrés dans un gisement de minerais exploitable comme les métaux natifs (or, argent, cuivre). Ces derniers se retrouvent dans divers minerais en proportion réduite. Bien qu'il soit possible de les rencontrer dans une large gamme de minéraux communs, comme les silicates, les carbonates, les phosphates et autres oxydes, ils sont présents dans seulement quelques environnements géologiques particuliers. Les principales sources d'exploitation économiquement viables, c'est-à-dire enrichies en TR, sont la monazite et la bastnäsité (contenant les éléments La, Ce et Nd) et le xénotime (Er, Yb, Ho, Y et Dy).<sup>38-40</sup> Les compositions de ces minéraux sont très variées, et ils contiennent, outre les éléments TR, d'autres éléments aux propriétés très similaires, rendant l'extraction plus contraignante. L'obtention des éléments TR purs nécessite un long procédé composé de plusieurs grandes phases : l'enrichissement, la séparation et l'extraction.

Tout d'abord, l'enrichissement des minéraux nécessite une étape physique puis une étape chimique. Pour les roches extraites de la mine contenant déjà une concentration relativement importante en TR, seul l'enrichissement physique est nécessaire. Il consiste en un broyage conduisant à une fine poudre avec une grande surface spécifique. Pour les minerais moins concentrés en TR, l'enrichissement chimique est ensuite opéré, en plusieurs

étapes. En premier lieu, la torréfaction (ou le craquage) consiste à passer les fines poudres de minerais dans des fours à gaz à haute température (300°C à 1000°C) pour faciliter l'étape suivante de lixiviation. Celle-ci correspond à l'introduction d'acides concentrés (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>) dans les minerais. La boue produite est traitée par flottation puis pressée et un lixiviat est alors obtenu, contenant au minimum 60% de mélange d'oxydes de TR.

Consécutivement à l'enrichissement, la seconde étape concerne le procédé de séparation des oxydes de TR des autres éléments. Les minerais enrichis sont dissouts par une série d'attaques chimiques (par de la soude ou des acides) menées dans des bains pour séparer les TR des éléments non désirés. Les résidus sont alors « stockés » dans des grands bassins de retenue.

La suite du processus consiste en l'extraction et la purification des concentrés de TR résultants de ces opérations. Des batteries d'extraction liquide-liquide ou solide-liquide, ainsi que des traitements thermiques à haute température permettent d'obtenir des matériaux avec une pureté très élevée, pouvant être supérieure à 99,99%.<sup>41,42</sup>

Lors de ces différentes phases, les résidus sans TR ne sont pas conservés. Certains de ces effluents sont des résidus radioactifs d'uranium et thorium (contenus initialement dans la monazite), d'autres proviennent des traitements réalisés pour séparer et extraire les TR (nécessitant l'utilisation d'acides sulfurique, nitrique et fluorhydrique notamment). Ces résidus, pour la plupart, sont rejetés dans des bassins de retenue, pouvant contaminer les sols, les eaux de surface et des nappes phréatiques. Des gaz toxiques sont également évacués par des cheminées et contaminent l'air environnant.

L'un des plus fameux exemples de pollution causée par l'exploitation de TR est celui de la mine de Bayan Obo et non loin de là, le bassin de résidus de traitements chimiques de Baotou, situés en Mongolie intérieure, une province de Chine. Sur l'exploitation minière, 22000 employés et leurs familles sont exposés aux risques sanitaires de la mine. Trois fosses à ciel ouvert et plusieurs bassins de stockage dans lesquels sont déversés les effluents issus des premiers traitements sont répartis sur les 48 km<sup>2</sup> du complexe de Bayan Obo. Celui-ci est relié par un chemin de fer à d'immenses usines d'extraction de TR et de métallurgie, dont les effluents contenant des éléments radioactifs, des métaux lourds et des acides sont déversés dans un bassin de 11 km<sup>2</sup>, à proximité immédiate de la ville de Baotou, où vivent plus de 2 millions d'habitants (Figure 19). Ces deux sites sont sources de risques pour l'environnement, avec une contamination directe du sol et de l'air sur de grandes surfaces<sup>43,44</sup> mais également de l'eau, avec la proximité de la Rivière Jaune, dont les eaux permettent l'irrigation de

cultures.<sup>45</sup> Enfin, le danger pour la santé des habitants et animaux vivant au contact direct des rejets est élevé. Les écosystèmes, les animaux d'élevage de cette ancienne zone agricole et les humains ont été exposés à une pollution continue depuis de nombreuses années, contractant des maladies graves (entraînant souvent la mort des bêtes).<sup>46-49</sup> La Figure 19 permet de prendre pleinement conscience des risques. La photo satellite de la ville de Baotou et du site de traitement des TR, expose les rejets d'effluents dans le bassin de Weikuang et des fumées toxiques émanant des cheminées de l'usine géante de la compagnie Baogang Group, située à moins de 5 km des habitations de la métropole de Baotou.

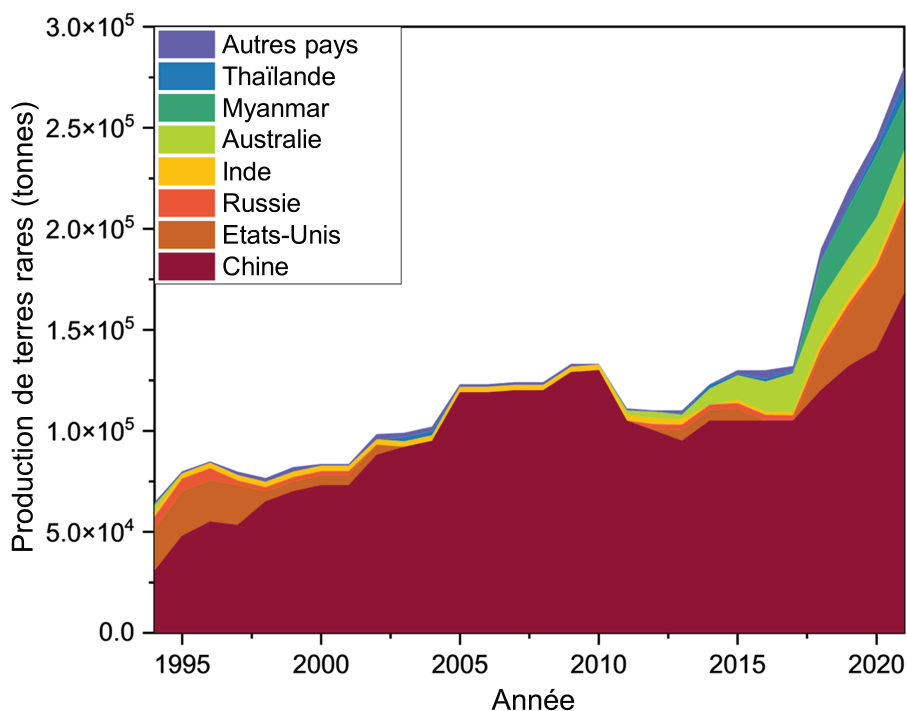


**Figure 19. Vue aérienne (Google maps satellites) de la région de Baotou, avec l'usine de traitement de TR, le bassin d'effluents et la proximité de la rivière Jaune**

## 2.4. Monopole de la production et contexte géopolitique

Au-delà des problèmes environnementaux, la production de TR est sujette à des controverses géopolitiques. Historiquement, durant la période s'étalant de 1960 à 1990, les Etats-Unis étaient les principaux producteurs de TR avec la plus grande mine du monde, Moutain Pass. Elle a dû fermer au début des années 2000 à cause des prix avantageux pratiqués par les chinois (avec le développement de leurs mines, notamment à Bayan Obo) et de la prise de conscience écologique au sujet des rejets d'effluents polluants.<sup>50</sup> La Figure 20 présente l'évolution et la répartition par pays de la production mondiale de TR depuis 1994.

Les années 2000 ont été marquées par un important monopole chinois (97% de la production mondiale sur la période 2005-2010).



**Figure 20. Evolution de la production annuelle de TR des principaux pays producteurs sur la période 1994-2021, d'après les données de l'USGS<sup>35</sup>**

Ce monopole a engendré des tensions diplomatiques par le passé. La Chine a menacé de stopper l'approvisionnement au Japon en septembre 2010 lors du conflit territorial des îles Senkaku. La situation permettant également un contrôle des prix et faisant peser une menace constante sur les pays dépendant de l'approvisionnement chinois, certaines firmes ont lancé de grands projets de prospection pour développer ou redévelopper des mines de TR. C'est pourquoi, depuis quelques années, des pays comme l'Australie ou les Etats-Unis sont en train de reprendre une place significative dans la production mondiale de TR.

## 2.5. Utilisation des terres rares dans les LEDs et les matériaux luminescents

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les dispositifs à base de LEDs les plus couramment utilisés associent une puce bleue avec des luminophores jaunes et rouges. Ces luminophores sont formulés à base de TR.

Le luminophore jaune, YAG:Ce<sup>3+</sup> de formule Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> possède la structure grenat (acronyme YAG : *Yttrium Aluminium Garnet*) et est dopé au cérium trivalent à des pourcentages molaires généralement de l'ordre de 0,1% à 3%. Il présente une émission dans

le jaune caractérisée par un rendement quantique externe supérieur à 90%. De telles propriétés sont obtenues grâce aux caractéristiques particulières des terres rares et par la structure contrainte de la sphère de coordination du Ce, limitant sa vibration et donc la perte par diffusion de phonon. L'yttrium forme avec l'aluminium une structure grenat, légèrement distordue par le dopage par l'ion cérium (remplacement d'une partie des ions  $Y^{3+}$  par des ions  $Ce^{3+}$  plus gros). Ce dernier permet d'obtenir les propriétés de photoluminescence uniques de cette matrice grâce à sa structure électronique. L'ion  $Ce^{3+}$  a une configuration électronique fondamentale  $4f^1$  et son état excité est  $4f^05d^1$ . L'absorption du  $Ce^{3+}$  dans la matrice YAG est optimale dans le domaine du bleu (longueur d'onde  $\sim 450$  nm c'est-à-dire la longueur d'onde d'émission des LED bleues) et conduit à une bande d'émission relativement large dans le domaine du jaune. Celle-ci correspond à la superposition des transitions du plus bas niveau excité  $5d(^2A_{1g})$  jusqu'aux deux niveaux d'énergie de l'état fondamental du  $Ce^{3+}$   $4f(^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$ ). La Figure 21 présente les mécanismes mis en jeu et les spectres d'absorption et d'émission associés. Les caractéristiques optiques peuvent varier légèrement (décalage d'émission, rendement quantique) avec le taux de dopage en ions cérium et les paramètres morphologiques ou de mise en forme de la matrice YAG:Ce (taille des grains dans une poudre, dépôt en couche mince).<sup>51-55</sup>

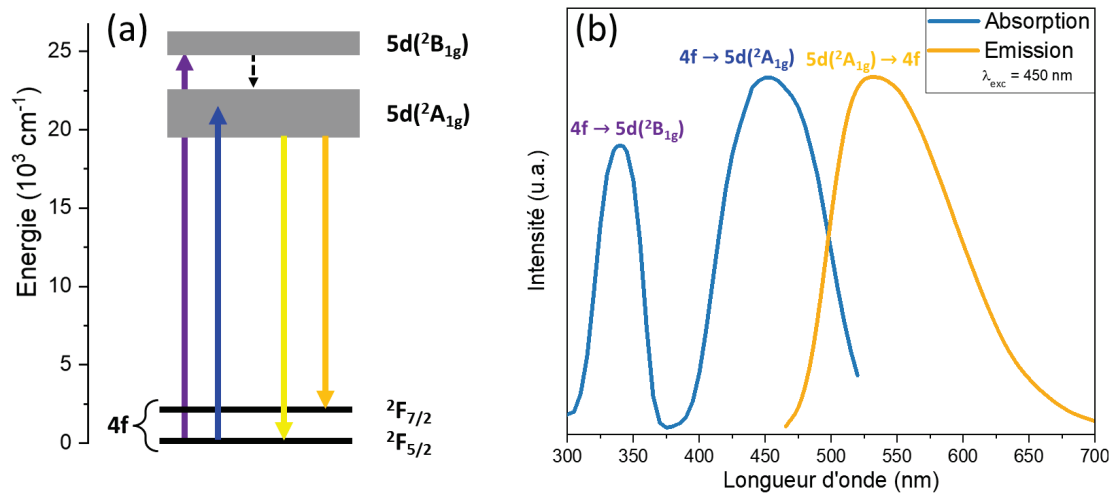


Figure 21. (a) Diagramme d'énergie du  $Ce^{3+}$  dans la matrice YAG (b) spectres d'absorption et d'émission du  $Ce^{3+}$  dans une poudre YAG:Ce commerciale.

On retrouve ainsi de nombreux ions de TR utilisés comme ions dopants dans diverses matrices hôtes. Le Tableau 2 présente des exemples d'utilisation de terres rares dans des luminophores, en tant qu'élément de matrice hôte ou d'ion dopant excitable par des LEDs bleues et UV commerciales.

**Tableau 2. Exemples de luminophores contenant des ions de TR dans leur composition (ion dopant et/ou matrice)**

Matériau luminescent	Ion TR dopant	TR dans matrice	$\lambda_{\text{excitation}}$	Couleur(s) d'émission	Ref
BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>		250 nm	Bleu	56
BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>		365 nm	Bleu	57
Ca <sub>8</sub> La <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	La	310 nm	Bleu	58
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>		370 nm	Vert	59
Sr <sub>8</sub> MgY(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> : Eu <sup>2+</sup> Sr <sub>8</sub> MgLa(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	Y La	400 nm	Jaune	60
Sr(LiAl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>		450 nm	Rouge	61
CaAlSiN <sub>3</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>		460 nm	Rouge	62,63
CaS : Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>		470 nm	Rouge	64
SrWO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>		394 nm	Rouge	65
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>		278 nm 395 nm	Rouge	66
Ca <sub>8</sub> La <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> : Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	La	310 nm	Bleu	58
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Y	450 nm	Jaune	67
La <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>11</sub> : Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	La	450 nm	Jaune	68
La <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>6</sub> (O,N) <sub>11</sub> : Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	La	532 nm	Rouge	69
Sr <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Dy <sup>3+</sup> Sr <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Dy <sup>3+</sup> Sr <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : Dy <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Y La Gd	365 nm	Bleu et Jaune	70
Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> : Dy <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>		288 nm	Jaune	71
LiBaB <sub>9</sub> O <sub>15</sub> : Sm <sup>2+</sup> , Sm <sup>3+</sup>	Sm <sup>2+</sup> , Sm <sup>3+</sup>		407 nm	Rouge	72
Ba <sub>3</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : Sm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	La	404 nm	Rouge	73
Ba <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl : Yb <sup>2+</sup>	Yb <sup>2+</sup>		400 nm	Rouge	74
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	Y	255 nm	Rouge	75
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	Y	450 nm	Jaune	76
Y <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> : Pr <sup>3+</sup> Gd <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> : Pr <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Y Gd	450 nm	Rouge	77
Ca <sub>2</sub> LuZr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub> : Cr <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Lu	450 nm	Rouge	78
Ca <sub>2</sub> LuZr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub> : Cr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu	450 nm	Rouge	78
NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	Gd	355 nm	Jaune	79
LaPO <sub>4</sub> : Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	La	254 nm	Vert	80
LiSrPO <sub>4</sub> : Eu <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	Eu <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup>		370 nm	Vert	81

Parmi les luminophores présentés dans ce tableau, certains sont très couramment utilisés dans l'industrie, nous avons pu voir que c'est le cas du YAG:Ce pour l'éclairage, mais également dans le domaine des lasers. D'autres luminophores émettant sur différentes gammes de couleurs du spectre visible sont développés industriellement :

- Le  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  également appelé « BAM », émettant dans le bleu.
- Pour l'émission dans le domaine du rouge, les nitrures et sulfures de calcium dopés à l'euporium divalent :  $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaS} : \text{Eu}^{2+}$  sont employés en association avec le YAG : Ce afin d'obtenir un blanc plus chaud.

Presque tous les éléments de TR sont utilisés dans des matériaux luminescents, et permettent de générer des émissions aux profils spectraux divers, pouvant conduire à des lumières de toutes les couleurs du spectre visible. Certains ions de TR entrent dans la composition de très nombreux types de luminophores en tant que dopants, c'est le cas des ions  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ , très sensibles au champ cristallin. La matrice apporte des propriétés de stabilité, chimique, mécanique et thermique en plus des propriétés optiques engendrées par la structure cristallographique. La substitution des éléments de la matrice hôte par des ions de TR jouant le rôle de dopant nécessite qu'ils aient des rayons ioniques proches. Pour les ions dopants TR divalents, les matrices comprennent généralement des alcalins Ba(II), Sr (II), Ca(II) comme cations hôtes inactifs. Pour les dopages par des ions de TR trivalents, de nombreux luminophores sont constitués de matrices contenant des ions de TR inactifs comme  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ .

Il est important de rappeler que, même si la quantité utilisée est faible, la pureté des ions de TR dopants doit être très élevée, souvent supérieure à 99,99% pour éviter la formation de défauts pouvant considérablement réduire l'efficacité des luminophores. Les terres rares sont donc des matériaux nécessitant une grande pureté pour que leurs propriétés uniques puissent être exploitées.

Enfin, qu'en est-il du recyclage des TR utilisées dans les luminophores ? Les procédés actuels sont peu efficaces, et donc très peu fréquents à l'échelle industrielle. L'usine de Rhodia (Solvay) à La Rochelle avait ouvert en 2013 une chaîne de recyclage des TR présentes dans les lampes fluorescentes,<sup>82</sup> mais celle-ci a été fermée 3 ans plus tard seulement, en 2016.<sup>83</sup> L'essor de l'utilisation des LEDs (contenant de plus faibles quantités de TR que les lampes fluorescentes et donc plus difficiles à isoler) pour l'éclairage ainsi que la fin des quotas pour la vente de TR par la Chine ont eu raison de la rentabilité de cette activité.

Ecosystem<sup>c</sup> a annoncé avoir collecté 305 tonnes de LEDs en fin de vie en 2020, sur 4800 tonnes d'ampoules, ce total représente 60% des dispositifs d'éclairage arrivés en fin de vie cette année-là.<sup>84</sup> Ces chiffres indiquent une nécessité de développer des solutions de recyclage des dispositifs LEDs et en particulier des matériaux critiques les composant. Actuellement, le directeur général adjoint de l'éco-organisme explique que seul un procédé de séparation mécanique des différents éléments des ampoules à LED est utilisable à l'échelle industrielle. Les matériaux récupérés sont triés et les luminophores sont stockés (parfois sous forme de poudre) faute de solution de recyclage efficace.

Le recyclage des dispositifs LEDs en fin de vie est donc toujours limité par des contraintes à la fois économiques et technologiques, liées à la faible quantité de TR présentes dans le système complet de la lampe (de 0,18 à 1,2% de la masse totale d'une lampe).<sup>85,86</sup>

## 2.6. Résumé

En résumé, les TR sont des éléments au cœur des enjeux du 21<sup>ème</sup> siècle. Leurs propriétés chimiques et physiques uniques en font des éléments employés dans de nombreux domaines de haute technologie, et notamment les matériaux luminescents. Une grande variété de luminophores, émettant dans tous les domaines du spectre visible peuvent être synthétisés à partir d'éléments TR. Ils entrent dans la composition de la matrice hôte ou bien interviennent en tant que dopants, et présentent des propriétés optiques particulièrement intéressantes. Enfin, l'exploitation de cette ressource convoitée est source de dangers environnementaux et économiques. Tous les facteurs présentés dans cette partie justifient bien la criticité des éléments TR. Ils ont en effet été placés en 2016 sur la liste des « critical raw materials » établie par la Commission Européenne.<sup>87,88</sup> Cette analyse a également motivé ces travaux relatifs au développement de luminophores sans TR.

## 3. Vers des luminophores sans terres rares pour LEDs blanches

La croissance de l'utilisation des LEDs dans les domaines de l'éclairage et de l'affichage, bien que plus économes en énergie que ses concurrents, pose encore le problème de l'utilisation de matériaux critiques. En effet, les systèmes d'éclairage blancs à LED les plus courants comportent de nombreux éléments classifiés comme critiques, l'indium et le gallium dans le semi-conducteur émetteur, et l'yttrium, le cérium et l'euporium pour les

---

<sup>c</sup> Entreprise à but non lucratif agréée par les pouvoirs publics, dédiée à la gestion des déchets d'équipements électriques et électroniques ménagers (réparation, recyclage).



luminophores.<sup>89,90</sup> Le développement de dispositifs sans matériaux critiques doit faire face à de nombreux défis technologiques pour égaler les performances obtenues grâce aux caractéristiques uniques de ces éléments TR. Les alternatives devront également faire face à la contrainte économique. Toutefois, en 2020, une étude<sup>91</sup> a montré que les consommateurs seraient prêts à payer jusqu'à 28% plus cher pour acheter un système LED ne comportant aucun matériau critique dans sa composition.

Ce travail de thèse est focalisé sur la recherche d'une alternative pour produire une lumière blanche sans présence de terres rares dans la composition des luminophores. La partie suivante de ce chapitre dresse un état de l'art des luminophores sans TR décrits dans la littérature. Nous nous focaliserons sur le développement de luminophores rouges sans TR compatibles avec des LEDs bleues ou UV, puis nous étudierons la littérature relative aux luminophores sans TR émettant sur un large domaine spectral, produisant ainsi une lumière « blanche », à savoir les *quantum dots* et leurs dérivés carbonés, les *carbons dots*. Enfin, nous nous intéresserons aux matériaux luminescents sans TR hybrides inorganiques/organiques et oxydes ainsi qu'aux mécanismes proposés comme étant à l'origine de leur émission de photoluminescence.

### 3.1. Luminophores sans terres rares émettant dans le domaine du rouge

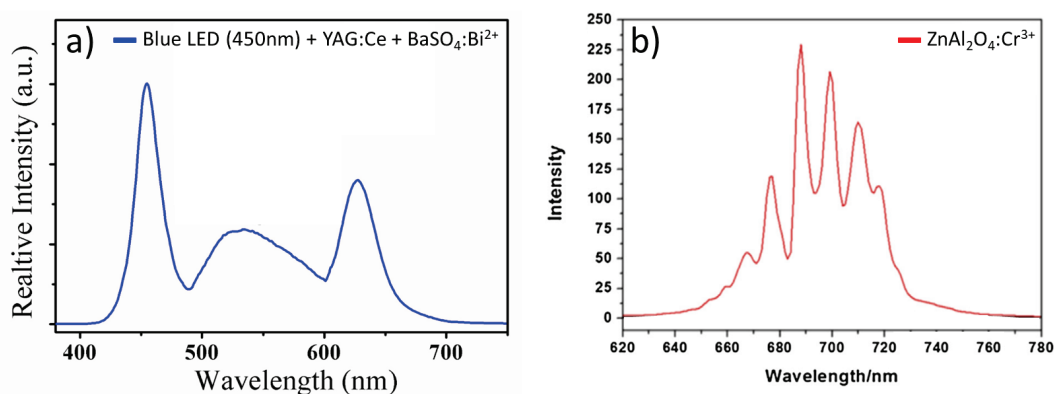
La littérature recense quelques exemples d'ions activateurs sans TR permettant de générer une émission rouge sous l'excitation d'une diode bleue ou UV, présentés dans ce paragraphe. Ils représentent une alternative pour substituer les matrices dopées  $\text{Eu}^{2+}$  majoritairement utilisées actuellement.

En premier lieu, quelques travaux décrivent l'utilisation du bismuth (divalent et trivalent) comme ion dopant associé à différentes matrices permettant une émission dans le domaine du rouge. Zhou *et al.* se sont intéressés à la matrice  $\text{K}_2\text{MgGeO}_4 : \text{Bi}^{3+}$ . Celle-ci est excitable par une LED UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$ ) et présente une large bande d'émission centrée sur 614 nm.<sup>92</sup> Le bismuth divalent a quant à lui été utilisé comme dopant dans la matrice sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4 : \text{Bi}^{2+}$ ). Cette dernière émet dans le domaine du rouge (bande étroite centrée sur 627 nm) sous excitation bleue ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ), et permet d'obtenir une émission blanche avec un bon indice de rendu des couleurs lorsqu'elle est associée au luminophore YAG:Ce (Figure 22a).<sup>93</sup>

Outre l'ion bismuth, des métaux de transition comme le chrome ou encore le titane ont été utilisés comme dopant de matrices d'oxyde d'aluminium.<sup>94,95</sup> Ainsi les travaux de Menon

*et al.* décrivent les propriétés d'émission de l'ion chrome  $\text{Cr}^{3+}$  dopant une matrice d'aluminate de zinc de formulation  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ . Le spectre d'émission obtenu s'étale de 660 nm à 730 nm sous une excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm (Figure 22b). L'ion  $\text{Ti}^{3+}$  a été utilisé pour doper une matrice d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$ ). Dans ce cas-là, le spectre d'émission est caractérisé par une bande large centrée sur 704 nm sous excitation bleue.

De manière similaire au dopage par le bismuth, l'émission de photoluminescence rouge des luminophores dopés  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Ti}^{3+}$  est liée aux transitions de bandes interdites résultant du champ cristallin fort induit par la déformation de la maille due à la substitution de certains cations des matrices hôtes par les ions dopants cités.



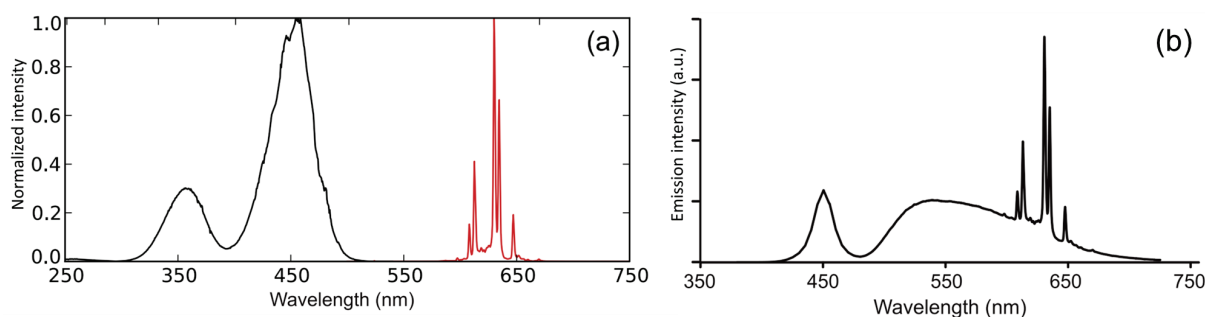
**Figure 22.** (a) Spectre d'émission du luminophore  $\text{BaSO}_4:\text{Bi}^{2+}$  associé au  $\text{YAG}:\text{Ce}$  sous excitation d'une LED bleue (450 nm)<sup>93</sup> (b) spectre d'émission du luminophore  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  à  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm<sup>94</sup>

Le manganèse ( $\text{Mn}$ ), métal de transition, affiche les caractéristiques recherchées en termes d'émission et d'efficacité. En effet, les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dopant des matrices adaptées présentent sous excitation bleue ou UV une émission intense dans le domaine du rouge.

L'ion  $\text{Mn}^{2+}$ , à l'instar de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$ , est sensible à l'effet du champ cristallin, et il permet d'émettre une large bande d'émission du domaine du vert à celui du rouge en choisissant une matrice hôte adaptée (une coordination octaédrique favorise l'émission orange-rouge avec une bande d'excitation centrée autour de 400-500 nm).<sup>96</sup> On trouve de nombreux exemples, les plus communs étant le phosphate ( $\text{NaCaPO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ <sup>97</sup>) et l'oxyde de zinc ( $\text{CaZnOS} : \text{Mn}^{2+}$ , sous excitation UV et bleue<sup>98</sup>).

Les luminophores activés par dopage au  $\text{Mn}^{4+}$  sont quant à eux très nombreux dans la littérature. Ce métal de transition, sous sa forme cationique quadrivalente peut doper des matrices de formulations variées. Nous pouvons citer par exemple le dopage d'oxydes d'aluminium ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{4+}$ <sup>99</sup> ;  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Mn}^{4+}$ <sup>100</sup>), de titane ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ <sup>101</sup>), de germanium ( $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$ <sup>102</sup>). D'autre part, les matrices les plus communément dopées par le manganèse sont les fluorures  $\text{A}_x\text{B}_y\text{F}_6$  où  $A$  représente généralement un alcalin,  $\text{NH}_4$ , Ba ou

Zn et B désigne le titane, l'aluminium, l'étain, le zirconium ou le silicium.  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  sont les composés les plus couramment utilisés parmi les fluorures dopés au manganèse quadrivalent. La Figure 23a présente les spectres d'émission et d'excitation de ce luminophore. L'excitation par une diode UV ( $\sim 350$  nm) ou bleue ( $\sim 450$  nm) commerciales permet d'obtenir une émission rouge. Ce luminophore peut donc être associé à la matrice YAG : Ce pour obtenir l'émission d'un blanc chaud (Figure 23b).<sup>103</sup>



**Figure 23. (a) Spectres d'excitation (noir) et d'émission (rouge) du luminophore  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  (b) spectre d'émission simulé d'une pc-LED utilisant une diode bleue et une association des luminophores YAG : Ce -  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  (73% - 27%)<sup>103</sup>**

Malgré ces performances optiques très intéressantes,  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  présente quelques inconvénients. En effet, sa stabilité limitée dans le temps sous contraintes thermique et chimique est à souligner. Sijbom *et al.* ont signalé qu'au-delà d'une température de  $75^\circ\text{C}$  l'intensité d'émission du luminophore rouge décroît très fortement.<sup>104</sup> De plus, la stabilité chimique du  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  face à l'humidité de l'air est réduite par le fait que l'ion manganèse tétravalent est oxydé en  $\text{MnO}_2$ , une substance noire dégradant fortement les propriétés d'émission.<sup>105</sup> Enfin, la méthode de synthèse la plus répandue comprend une réaction utilisant l'acide fluorhydrique (HF), bien connu pour sa dangerosité et sa toxicité, ce qui représente un point très négatif quant à l'utilisation extensive de ce fluorure de Mn. De nouveaux protocoles sans HF sont décrits dans la littérature et conduisent à des résultats semblables à ceux décrits avec HF.<sup>106,107</sup>

Comme nous venons de le souligner dans ce paragraphe, il est possible d'associer un luminophore rouge inorganique sans TR à la matrice YAG :  $\text{Ce}^{3+}$  pour générer, avec une LED bleue, de la lumière blanche (WLED). Cependant, ces luminophores sont encore loin de présenter les performances recherchées en termes d'efficacité, de profil spectral et/ou de stabilité. D'autres luminophores sans TR sont de plus en plus cités dans la littérature comme les quantum dots (QD) auxquels nous allons nous intéresser dans le paragraphe suivant.

### 3.2. Quantum dots

Les nanocristaux de semi-conducteurs, plus communément appelés « quantum dots » (QDs) sont une avancée dans le domaine de l'émission de lumière blanche ou colorée ne comportant aucune TR. Ces matériaux présentent une taille nanométrique et sont composés de structures cristallines, principalement cubique blende ou hexagonale wurtzite. Une attention particulière leur est portée pour leurs propriétés photométriques remarquables. Les rendements quantiques peuvent être très élevés (supérieurs à 95%) et leur émission est étroite et ajustable sur tout le spectre du visible, en choisissant des éléments et une taille de particules adaptés, car leur émission résulte du phénomène de confinement quantique. Leur application majeure est actuellement l'affichage. En effet, on les connaît principalement pour leur présence dans les écrans de téléviseurs, permettant d'obtenir un très large gamut de couleur.<sup>108</sup> Ces écrans sont en fait des écrans LCD dont le rétroéclairage est issu de QDs dispersés dans un film de conversion de couleur, on parle de *QD-enhancement film*. Les couleurs sont plus pures qu'avec le classique rétroéclairage provenant de la lumière blanche produite avec une LED traditionnelle (InGaN + YAG:Ce). Les futures TV (QLEDs) seront basées sur les propriétés d'électroluminescence de ces matériaux semi-conducteurs.

Les structures cœurs/coquilles sont largement utilisées dans le domaine des QDs. Le cœur est la partie photo-active, recouvert par la coquille permettant de le protéger du milieu extérieur (notamment du photo-vieillessement). Elle conduit également à l'amélioration des propriétés d'émission en gommant les défauts structuraux de surface du cœur.<sup>109</sup>

Actuellement, les QDs les plus utilisés sont formés d'un cœur de cadmium (CdSe, CdS, CdTe...) protégé par une ou plusieurs coquilles (CdS, CdSe, ZnS, ZnCdSe...) permettant d'obtenir des luminophores rouges, verts et bleus avec des rendements quantiques de photoluminescence élevés. Par exemple, la structure CdSe/ZnSe décrite par Shen *et al.* justifie d'un eQY supérieur à 90% pour les luminophores rouge et vert, et de 73% pour le bleu.<sup>110</sup> Cependant, la toxicité du cadmium incite la recherche à se porter sur d'autres matériaux plus en adéquation avec les contraintes réglementaires. En effet, la directive RoHS limite l'utilisation du cadmium à 0,01% en masse dans les appareils électriques et électroniques.<sup>111</sup> L'intérêt porté aux QDs et les récentes avancées devraient permettre de s'affranchir du cadmium dans les prochaines années, en intégrant des matériaux de cœur moins toxiques, comme le phosphore d'indium (InP) ou le sulfure de cuivre et d'indium (CuInS<sub>2</sub>).

Nous allons à présent nous intéresser aux travaux utilisant des QDs sans Cd, essentiellement à base d'indium, qui, associés avec des LEDs commerciales bleues ou UV ont

permis de générer une émission blanche de qualité en associant les bandes d'émission étroites générées par les QDs sur tout le spectre du visible, du bleu au rouge.

La modulation de l'émission peut être réalisée en agissant sur les quantités de précurseurs. Zhang *et al.* décrivent l'utilisation de QDs composés d'un cœur Cu-Zn-In-S et d'une coquille ZnS pour lesquels la modification du ratio indium/zinc dans le cœur (In/Zn de 0,33 à 9) permet de balayer tout le spectre du visible sous excitation UV, comme illustré sur la Figure 24. Il est même possible d'émettre dans l'infrarouge pour In/Zn = 19, ce qui peut s'avérer utile pour des applications dans le domaine médical ou le marquage anti-contrefaçon.<sup>112</sup>

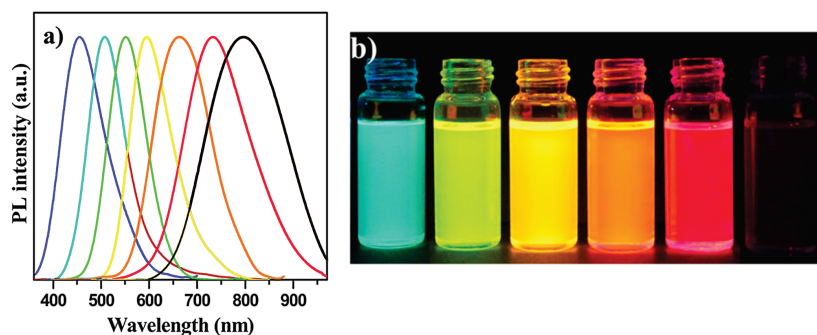


Figure 24. (a) Spectres d'émission ( $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ ) et (b) photo d'échantillons de QD de composition Cu : Zn-In-S / ZnS à différents ratios In/Zn (0,33 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 9 ; 19)<sup>112</sup>

Une seconde méthode de modulation de la longueur d'onde d'émission pour un même composé repose sur la modification de la taille des QD. Cette particularité est valable pour tous les types de QD. La Figure 25 présente l'évolution de l'émission des courtes longueurs d'onde vers le domaine du rouge suivant l'augmentation de la taille des nanocristaux d'InP, de 2,0 nm à 5,9 nm.<sup>113</sup>

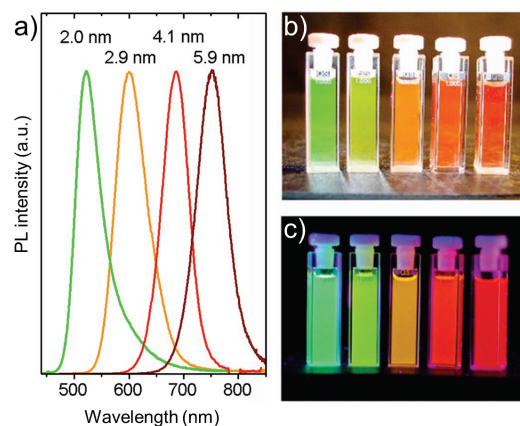


Figure 25. (a) Spectres d'émission ( $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$ ), (b) photographies sous lumière du flash et (c) sous UV ( $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$ ) de QD InP de différentes tailles (2,0 nm ; 2,9 nm ; 4,1 nm ; 5,9 nm)<sup>113</sup>

Ces nanocristaux InP présentent des iQY de 20% à 40%. Il est possible d'augmenter ces derniers à des valeurs comprises entre 30% et 60% en les couvrant d'une coquille ZnS.

Ainsi, l'émission d'une lumière blanche peut être réalisée sous excitation UV en mélangeant des QDs d'InP/ZnS de différentes tailles.

Au-delà des caractéristiques optiques uniques décrites pour ces matériaux, il existe encore quelques limites. L'intégration des QDs dans des systèmes à LED se fait par voie liquide à cause de l'extinction de photoluminescence due aux transferts d'énergie lorsque les nanocristaux sont agrégés.<sup>114,115</sup> La manipulation sous forme de poudre, à l'état solide, est donc restreinte. Des travaux visant à utiliser l'espace interfeuille d'une matrice hydroxide double lamellaire pour accueillir les QDs InP/ZnS et ainsi permettre de limiter l'agrégation et les phénomènes d'extinction de luminescence associés ont été menés.<sup>116</sup> Cependant, même si la stabilité sous contraintes thermique et photonique est améliorée, elle demeure insuffisante pour une application dans des dispositifs d'éclairage ou d'affichage à base de LEDs. Les propriétés optiques des QDs peuvent être dégradées par la formation d'états de pièges permanents en surface (modifiant les niveaux d'énergies de transition) provoqués par l'exposition aux UV, l'oxygène, l'eau et la chaleur. De nouvelles conceptions de coquilles, l'ajout de ligands de surface, et d'enrobages pourraient réduire ces phénomènes et augmenter la stabilité des QDs en conditions d'utilisation.<sup>117</sup>

La principale préoccupation de ce chapitre étant la présentation de matériaux alternatifs sans TR, il convient de souligner que l'indium utilisé comme alternative au cadmium dans les QDs reste un élément très peu abondant (Figure 18) et, de ce fait, critique d'après la Commission Européenne.<sup>87</sup> Pour s'affranchir de ce type de matériaux critiques, un intérêt peut être porté sur des travaux concernant une nouvelle catégorie de QDs composée de molécules carbonées appelées les *carbon quantum dots* ou *carbon dots* (CDs).

### 3.3. Carbon dots

Les CDs sont apparus dans la littérature en 2004.<sup>118</sup> Ces nanomatériaux présentent des propriétés de photoluminescence intéressantes, ils sont constitués d'un élément abondant et leur coût est réduit. A l'instar des QDs, les CDs peuvent émettre sur tout le spectre du visible et donc générer une lumière blanche en associant les différentes émissions. L'origine de leur luminescence reste un sujet de débat. Certains l'attribuent à un effet de taille quantique, d'autres à des défauts de surface, ou bien à une luminescence moléculaire.<sup>119,120</sup>

Il est possible de préparer des CDs présentant des spectres d'émission monochromatiques et d'associer plusieurs couleurs (RVB) pour obtenir une émission blanche. Ces différents CDs peuvent être obtenus typiquement par synthèse solvothermale à

partir de précurseurs carbonés linéaires ou cycliques, proposant des fonctions hydroxyle, carboxyle, amine, amide, (acide citrique, urée, phénylènediamine, tris(hydroxyméthyl)aminométhane...). L'utilisation de différents solvants (eau, glycérol, DMF) permet d'obtenir des molécules de tailles nanométriques, de quelques dizaines de cycles formés principalement de carbones  $sp^2$  fonctionnalisés en surface par les fonctions des précurseurs. Les luminophores obtenus présentent une luminescence bleue, verte et rouge, suivant la taille des molécules. La couleur de l'émission est d'autant plus décalée vers le rouge que la taille des CDs est grande. L'association des trois CDs permet d'émettre une lumière blanche sous excitation UV offrant des IRC intéressants ( $>80$ , et même  $>90$ ) comme cela a été reporté.<sup>121-124</sup>

Une autre façon d'obtenir une lumière blanche à partir des CDs est de synthétiser directement des particules à large bande d'émission s'étendant du bleu au rouge (sous excitation UV ou plus rarement bleue). Ceci peut être réalisé avec des précurseurs à base de molécules azotées telles que des polyamides<sup>125</sup> ou le nitrure de carbone graphitique.<sup>126</sup> Les *graphene quantum dots* (carbon dots de quelques dizaines de nm) présentent également des propriétés d'émission semblables.<sup>119,127-129</sup> Cependant, dans tous les travaux présentés, leur eQY et leur faible stabilité thermique et photonique sont des facteurs limitants pour des applications industrielles en tant que luminophores.

### 3.4. Autres luminophores sans terres rares émettant une lumière blanche

La littérature compte également de nombreux autres exemples de matériaux luminescents sans TR ou autres ions activateurs. L'origine de la PL proposée est celle de défauts structuraux au sens large, ces matériaux étant cités sous le label « *defect-related materials* ». Parmi les composés luminescents dont les propriétés optiques ne sont pas obtenues par dopage nous retrouvons des hybrides inorganique-organique et un éventail d'oxydes, de structures cristallines ou amorphes. Nous allons les décrire dans une liste non exhaustive reportée dans le Tableau 3.

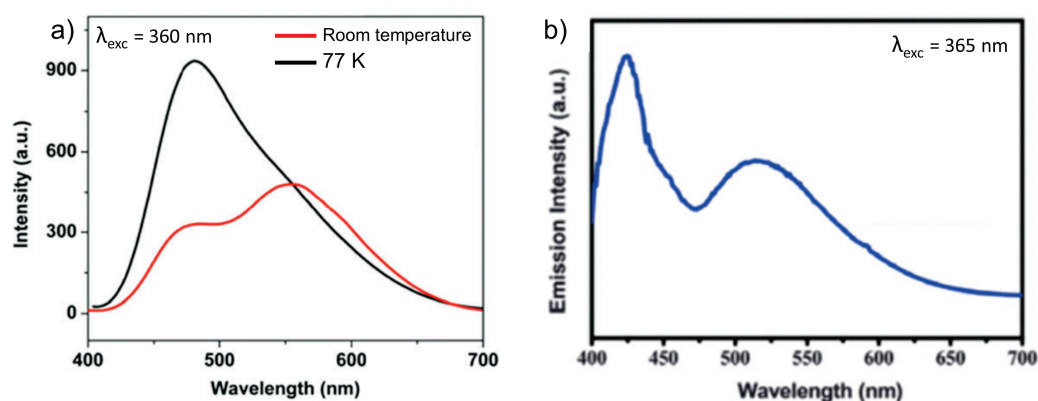
Tableau 3. Composés luminescents non dopés sans élément TR

Type de matériau	Structure	Mécanisme de PL proposé	Excitation	Stabilité thermique de l'émission	Stabilité chimique	Réf	
Hybrides inorganiques-organiques		Halogénures (Br, I, Cl) de cuivre + ligands organiques	UV	→ 100°C <sup>130</sup>	En poudre et dans l'eau	130-132	
		Métaux nobles (Ag, Au) + ligands organiques		→ 250°C <sup>133</sup>	En poudre et dans l'eau	133-135	
Oxydes	Oxyde de zinc / acide polyacrylique + revêtement silice	Vacances d'oxygène	UV	↘ avec la T° (/3 à 100°C)	?	136	
	Zirconates (Ba(Ti <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> )O <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> )	Cristallin (ZnO)-amorphe (Si)	UV-Bleue	?	?	137,138	
	Tungstates (SrWO <sub>4</sub> , CaWO <sub>4</sub> , BaWO <sub>4</sub> )		Bleue	?	?	139-141	
	Vanadates (Ca <sub>2</sub> KZn <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Cs <sub>5</sub> V <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )		UV	- 50% à 60°C <sup>142</sup>	?	?	142,143
	Titanates (Ba <sub>0,25</sub> Ca <sub>0,75</sub> TiO <sub>3</sub> )	Cristallins	Distorsions structurales	UV	?	?	144,145
	Silicates			Vitreux	Défauts carbonés	UV	?
	Zirconium (ZrO <sub>2</sub> )	Vitreux/cristallin	Défauts carbonés	UV	?	?	149,150
	BCNO	Turbostratique/cristallin/vitreux	Défauts carbonés/oxygène	UV	?	?	151-153
	Alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C)	Vitreux	Défauts carbonés et vacances d'oxygène	UV	?	?	154,155
	AIBcNO	Vitreux/cristallin	Défauts carbonés et vacances d'oxygène	UV-Bleue	?	?	156



Parmi les matériaux hybrides inorganique-organique développés, on peut citer le bromure de cuivre (I) - pyridine (py) dopé avec des dérivés de pyrazine (pz) conduisant à une large bande d'émission modulable sur tout le visible par le dopage. Ces matrices offrent des iQYs pouvant atteindre 68%. La Figure 26a présente les spectres d'émission sous excitation dans le proche UV à température ambiante et à 77 K de l'échantillon 1D-CuBr(py)<sub>0,9988</sub>(pz)<sub>0,0012</sub>. L'origine de l'émission proviendrait de transferts de charges entre le métal/l'halogénure et le ligand.<sup>131</sup> Ces auteurs se sont intéressés à plusieurs autres composés halogénures de cuivre (I), à l'iode ou au chlore avec des ligands de la famille des benzènes azotés, ou basés sur le soufre ou le phosphore qui présentent des caractéristiques de luminescence similaires.<sup>130,132</sup> Il est reporté une bonne stabilité chimique des complexes.

D'autres complexes métalliques préparés à partir de métaux nobles (or, argent, platine) présentent une émission « blanche » lorsqu'ils sont associés à des ligands organiques, azotés ou non (cyanate, bipyridine, tetramethylammonium, carboxylate...). C'est le cas d'un complexe d'or dont le ligand est basé sur le fluorène préparé par Chen *et al.*<sup>135</sup> dont le spectre d'émission sous excitation UV est présenté sur la Figure 26b. Malgré de bons rendements quantiques internes (iQYs jusqu'à 65%), le coût élevé des métaux nobles est une limite pour des applications industrielles. Nous pouvons reporter que les stabilités thermique, chimique et photonique de ces hybrides ne sont pas présentées.



**Figure 26. (a) Spectres d'émission du 1D-CuBr(py)<sub>0,9988</sub>(pz)<sub>0,0012</sub><sup>131</sup>, (b) spectre d'émission d'un complexe d'or basé sur le fluorène<sup>135</sup>**

Un certain nombre d'oxydes sont présentés dans le Tableau 3. Le premier d'entre eux fait partie d'un hybride organique/inorganique, constitué de nanoparticules de ZnO/acide polyacrylique (PAA), sur lequel un revêtement de silice a été déposé. Une photoluminescence blanche sous excitation UV (Figure 27a) est générée par l'ionisation de vacances d'oxygène dans le ZnO. L'hybridation avec l'acide polyacrylique permet d'améliorer les propriétés d'émission tout comme le revêtement de silice, jouant également sur la stabilité thermique.<sup>136</sup>

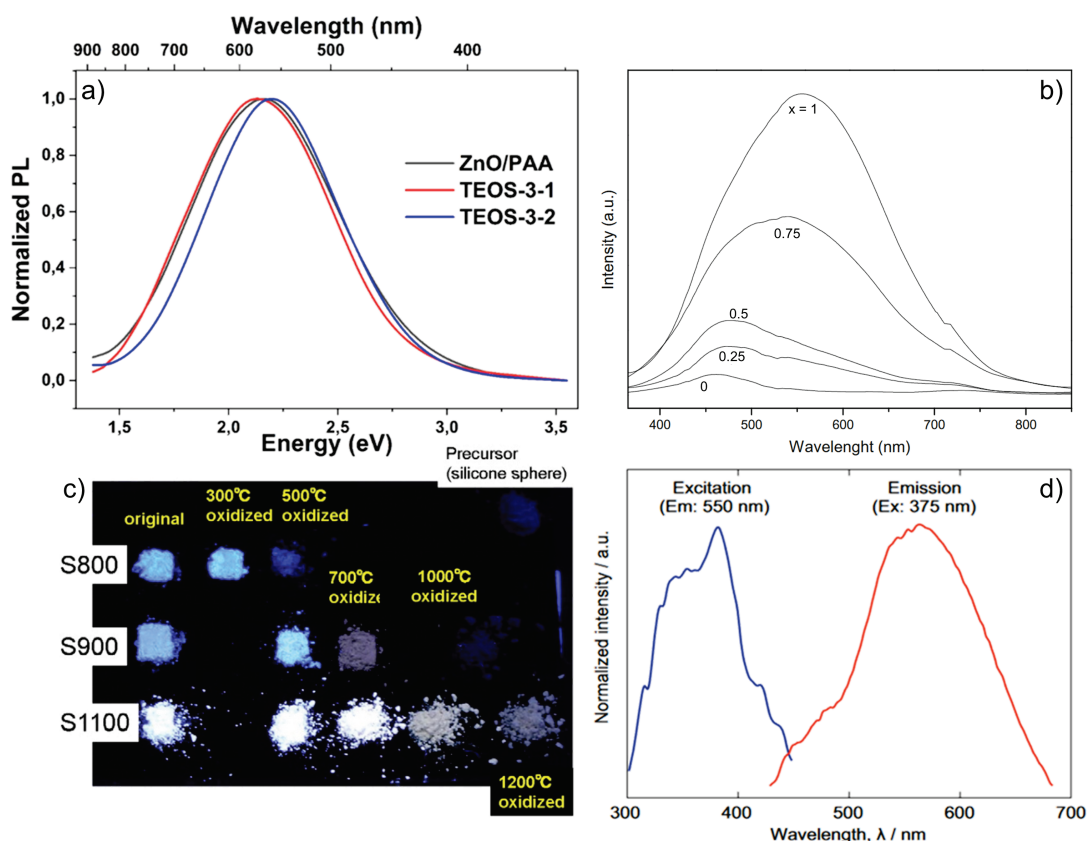
D'autres oxydes seuls, tels que des zirconates, tungstates, vanadates et titanates permettent de générer une lumière blanche sous excitation UV. Les méthodes de préparation de ces matériaux sont généralement la voie sol-gel, la synthèse Pechini ou bien des synthèses hydrothermales assistées par micro-ondes. L'émission de PL présentée par ces oxydes est large et peut s'étendre du domaine du bleu jusqu'aux longueurs d'onde du rouge, comme le montre la Figure 27b avec le  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ . L'origine de cette PL est attribuée à des distorsions structurales.<sup>137-145</sup>

Les matériaux à base de silice sont nombreux à présenter une large bande d'émission conduisant à une lumière blanche, provenant de défauts carbonés (liés à des dégradations des précurseurs de synthèse) substituant des atomes de Si dans des matrices vitreuses à base de silice (Silicate-carboxylate<sup>146</sup>), nanofils de silice<sup>147</sup> (impurétés d'hydrocarbures et carbonyles) ou céramiques Si-O-C(-H).<sup>148</sup> Une photographie sous lumière UV de ces dernières, oxydées à différentes températures et présentant une PL bleue ou blanche est visible sur la Figure 27c. L'origine de l'émission de PL liée à des « défauts carbonés » signifie que lors des traitements thermiques menés sur les matériaux, des impuretés carbonées ont été piégées dans la matrice d'oxyde. Ces défauts créent des niveaux d'énergie intermédiaires dans le band-gap, donnant lieu à des transitions énergétiques radiatives dans le domaine du visible.

L'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) synthétisé par procédé sol-gel et Pechini présente une large bande d'émission de luminescence centrée sur 470 - 500 nm sous excitation UV. Cette luminescence a été attribuée par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) à des impuretés carbonées provenant du procédé de synthèse.<sup>149,150</sup>

Une autre famille, les oxynitrures de bore et de carbone (BCNO), est particulièrement intéressante pour ses paramètres photométriques sous excitation UV qui permettent d'envisager une utilisation comme luminophore pour LEDs blanches. En effet, en faisant varier les quantités de précurseurs carbonés ou en modifiant les conditions de synthèse de manière à piéger plus ou moins de défauts carbonés dans la matrice, il est possible de déplacer ou d'élargir la bande d'émission. Plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature. La synthèse solvothermale assistée par micro-ondes développée par Ogi *et al.* permet de déplacer l'émission des poudres et ainsi de balayer l'ensemble du spectre du visible simplement en changeant les quantités de précurseurs carbonés ainsi que la température et la durée du chauffage.<sup>151</sup> La synthèse en solution suivie d'un frittage permet de piéger dans la

structure turbostratique<sup>d</sup> de nitrure de bore des impuretés d'oxygène et de carbone, à l'origine de la luminescence des poudres élaborées par Zhang *et al.*<sup>152</sup> Le dépôt chimique en phase vapeur a été utilisé plus récemment par le groupe de Katsui pour préparer des films minces de BCNO, aux propriétés optiques similaires aux poudres de BCNO. En effet, une large bande d'émission qui s'étend de 450 nm à 700 nm sous excitation à 365 nm (Figure 27d) est obtenue.<sup>153</sup>



**Figure 27. (a) Spectres d'émission d'hybrides ZnO/PAA avec ou sans revêtement de silice à  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$ <sup>136</sup> (b) Spectres d'émission de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  avec x variant de 0 à 1 à  $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ <sup>144</sup> (c) Photographie sous lumière UV ( $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ ) de poudres Si-O-C(-H) pyrolysées à 800°C, 900°C et 1100°C puis recuites sous atmosphère oxydante à différentes températures<sup>148</sup> (d) Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$ ) d'un film BCNO<sup>153</sup>**

Des mécanismes d'émission similaires, liés à des vacances d'oxygène, des défauts carbonés ou des radicaux carbonyles ont été décrits pour des luminophores à base d'alumine préparés en solution ou par la méthode Pechini et présentant l'émission d'un blanc froid. Les vacances d'oxygène créant des niveaux d'absorption intermédiaires excitables par une source UV, des transferts (non radiatifs) vers les niveaux d'énergie des défauts carbonés peuvent

<sup>d</sup>Se rapporte à une structure mésomorphe dans laquelle les couches d'atomes, quoique parallèles, sont déplacées au hasard.

avoir lieu, entraînant une désexcitation radiative des impuretés carbonées présentes dans l'alumine.<sup>154,155</sup>

L'émission froide de l'alumine, liée à ses défauts carbonés, a été associée à l'émission jaune des BCNO afin de conduire à une bande d'émission large couvrant le domaine du visible (composé unique nommé « AlBCNO » par les auteurs). Un iQY de 35% sous excitation à 365 nm a été enregistré.<sup>156</sup>

Pour tous ces matériaux luminescents, peu de données concernant les stabilités thermique et chimique sont renseignées et aucune information sur la stabilité photonique n'est mentionnée.

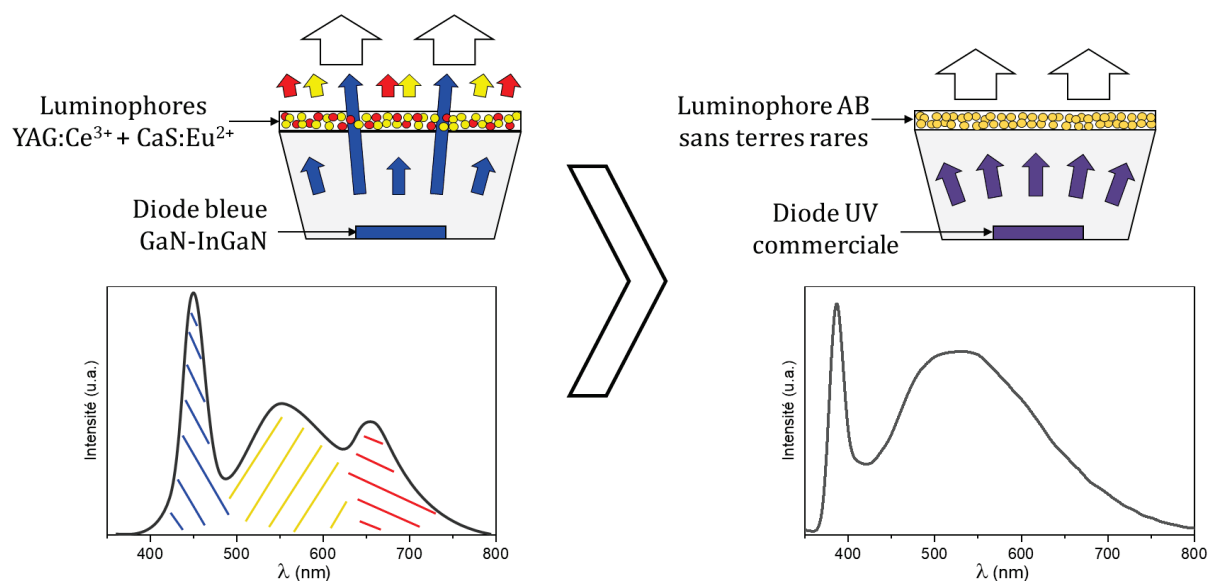
### 3.5. Résumé

Une première étape dans la substitution des TR dans les dispositifs pc-WLEDs concerne la composante rouge de ces derniers. L'emploi d'ions dopants n'appartenant pas à la famille des TR peut permettre l'obtention d'une émission dans le domaine du rouge. En particulier, les matériaux dopés par l'ion  $Mn^{4+}$  ( $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$  étant le plus utilisé) présentent des caractéristiques optiques les rendant attractifs industriellement, bien que des solutions doivent être proposées pour accroître leur stabilité sous contraintes thermique et hydrique. Les QDs permettent d'obtenir une émission blanche grâce à la superposition de plusieurs bandes d'émission étroites présentant une excellente efficacité. Leurs caractéristiques optiques les destinent plus particulièrement à une application dans les dispositifs d'affichage (excellente résolution de l'image). La limitation de l'utilisation de l'élément cadmium nécessite cependant le développement de QDs alternatifs. Nous pouvons ajouter que le problème le plus limitant reste pour ces QDs sans Cd la stabilité sous contraintes thermique et photonique. D'autres nanocristaux, les carbon dots, à base d'un élément abondant et non toxique cette fois-ci, le carbone, présentent des propriétés optiques similaires à celles des QDs. Toutefois, une amélioration de la stabilité thermique et photonique est nécessaire avant d'envisager leur intégration dans des dispositifs à base de LEDs. Enfin, une grande variété de matériaux sans TR émettant directement une lumière blanche sans ions activateurs a été étudiée, ce sont des hybrides organique-inorganique ou des oxydes, dont la synthèse par chimie douce (solvothermale, sol-gel, Pechini) met en jeu des précurseurs organiques qui peuvent induire des défauts structuraux (défauts carbonés), proposés comme étant à l'origine de l'émission de PL. La lumière blanche émise est souvent bleutée (froide) et des progrès en termes de rendement quantique de photoluminescence sont nécessaires pour envisager leur intégration dans des dispositifs à base de LEDs.

## 4. Nouvelle génération de luminophores blancs à base d'aluminoborate vitreux

Les oxydes d'yttrium, aluminium et bore ont déjà été associés en phase cristalline et présentent des caractéristiques optiques propices à leur utilisation dans les domaines des lasers ou en tant que luminophores lorsque dopés par des ions de TR.<sup>157,158</sup> Des voies de synthèse par chimie douce, en solution, sol-gel ou par la méthode Pechini ont été utilisées pour synthétiser avec succès des poudres luminescentes d'oxydes présentant une structure vitreuse. La famille de matériaux à laquelle nous allons nous intéresser dans cette partie est relative à des oxydes luminescents présentant une large bande d'émission de PL développés à l'Institut Néel à partir de 2009 : des poudres amorphes d'aluminoborate d'yttrium (YAB). Depuis, plusieurs méthodes de préparation ont été étudiées et optimisées. Initialement, la synthèse Pechini a été utilisée, puis des travaux adoptant la voie sol-gel ont été menés. Enfin, la recherche de matériaux plus verts a fait évoluer les choix de composition vers la substitution de l'yttrium par le zinc et l'étude de ces derniers matériaux (aluminoborates de zinc, ZAB) a mené à l'exclusion des éléments modificateurs de la matrice aluminoborate (Y puis Zn) pour aboutir à de simples aluminoborates (AB).

Dès les premiers travaux, l'objectif a été de synthétiser un luminophore dont la luminescence sous l'excitation d'une diode UV commerciale serait caractérisée par une large bande d'émission couvrant tout le spectre du visible, sans avoir à associer plusieurs types de luminophores pour obtenir une lumière blanche. La Figure 28 décrit cet objectif commun aux travaux sur les matériaux à base d'aluminoborates et plus particulièrement le but de cette thèse. Le luminophore AB dont il est question dans ce travail de thèse est développé à partir de matériaux abondants, non toxiques et bon marché. Il ne contient pas de TR, éléments critiques largement utilisés dans les luminophores qui dominent aujourd'hui le marché (YAG:Ce<sup>3+</sup> associé à un nitrure/sulfure dopé Eu<sup>2+</sup>).



**Figure 28. Schéma de l'objectif des travaux de cette thèse : d'un système LED classique à l'approche utilisant un luminophore unique aluminoborate**

Le cahier des charges des propriétés optiques recherchées pour les poudres à base d'aluminoborate correspond à celui d'une LED blanche. Ainsi, au travers des précédents travaux puis au cours de cette thèse, nous avons cherché à optimiser la synthèse des luminophores sans TR pour obtenir une poudre luminescente émettant un blanc chaud ou neutre ( $TCP < 5000$  K), avec une large bande d'émission ( $IRC > 80$ ) et un rendement quantique le plus élevé possible. Au cours de ces travaux, un nouveau critère concernant la taille de grains a été introduit. Nous avons en effet cherché à contrôler la granulométrie (distribution homogène et diamètre moyen en volume  $< 10 \mu\text{m}$ ), ce dernier point étant un paramètre important pour obtenir une bonne reproductibilité des propriétés de PL ainsi que pour la préparation de films composites.

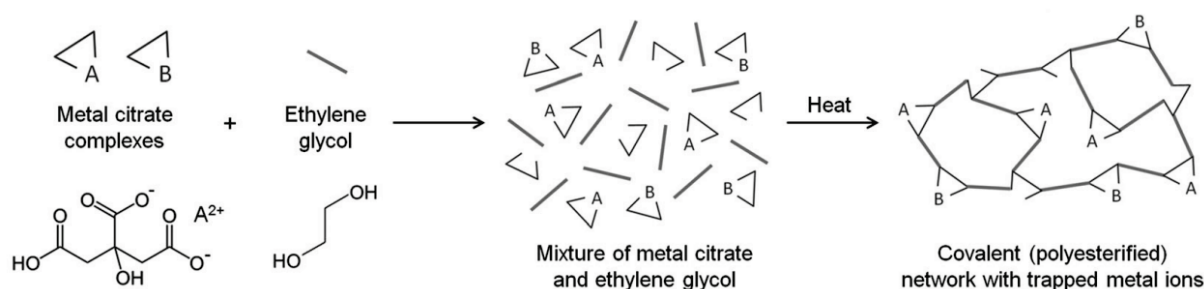
Les paragraphes qui suivent décrivent en détail les travaux sur les matrices aluminoborates réalisés à l'Institut Néel et publiés.

#### 4.1. Développement et caractérisation d'aluminoborates d'yttrium, synthèse par la méthode Pechini modifiée

Les premiers luminophores étudiés issus de la famille des aluminoborates évoqués ici sont les poudres amorphes de compositions  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  : notés par la suite YAB. Les premiers YAB développés à l'Institut Néel se sont inspirés des travaux de L.J.Q. Maia, qui a préparé des couches minces de YAB vitreux (de composition proche de celle du cristal de YAB :  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ) et des poudres dont la bande d'émission de PL s'étend de 400 à 700 nm.<sup>159</sup> Nous allons décrire la méthode de synthèse utilisée pour préparer les poudres YAB à l'Institut Néel,

appelée « Pechini modifiée ». Les propriétés photométriques ainsi que les hypothèses proposées sur l'origine de l'émission de PL seront décrites à partir de travaux publiés par V.F. Guimarães *et al.*<sup>160-164</sup>

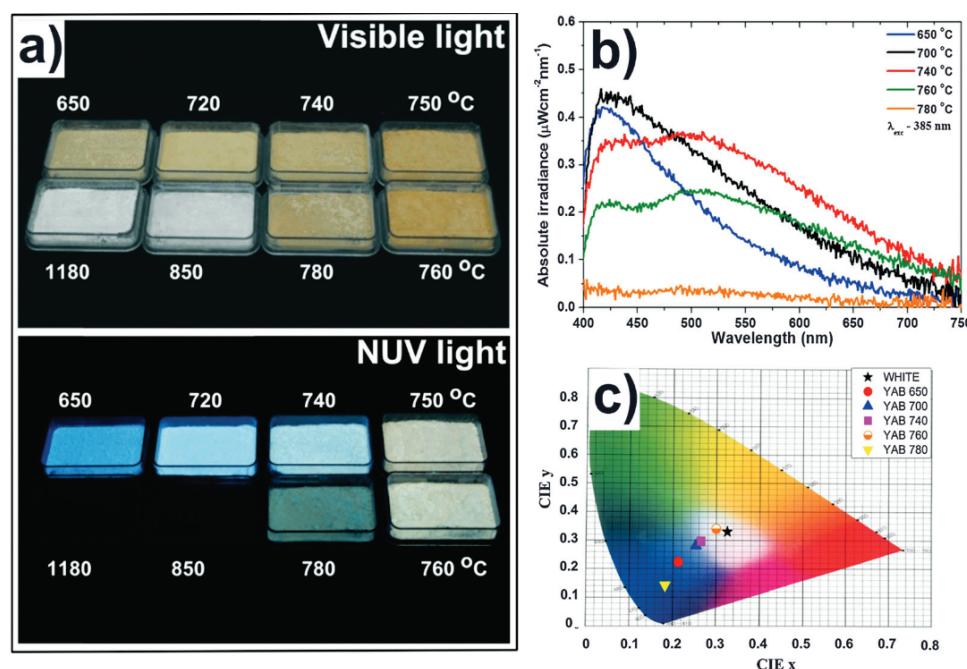
La méthode Pechini,<sup>165</sup> également appelée « méthode des précurseurs polymériques », permet de préparer des matrices d'oxydes métalliques très homogènes. De façon générale, la première étape consiste à mettre en solution les sels métalliques, le plus souvent des nitrates, avec de l'acide citrique (Cit), en excès. Cet acide hydroxy-tricarboxylique complexe les cations métalliques. De l'éthylène glycol est ajouté à la solution en vue de l'étape de polyestérification entre ses fonctions alcools et les fonctions carboxyles libres de l'acide citrique. Cette polyestérification est initiée en évaporant l'eau de la solution et génère un réseau polymérique présentant une dispersion homogène des métaux à l'échelle atomique. La Figure 29 résume schématiquement ces étapes conduisant à l'obtention d'une résine visqueuse. Différents traitements thermiques appliqués à cette résine permettent d'éliminer sa partie organique sous forme de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O pour former l'oxyde métallique désiré.



**Figure 29. Schéma représentant la méthode Pechini classique permettant l'obtention d'une résine polymérique piégeant des métaux quelconques « A » et « B », avant traitements thermiques<sup>166</sup>**

Dans le cas particulier qui concerne la préparation de poudres YAB, la synthèse Pechini a été ajustée pour tenter de conserver au mieux le bore dans la structure, c'est pourquoi cette méthode est dite « modifiée ». En effet, le bore a tendance à être éliminé lors de traitements thermiques supérieurs à 300°C. L'éthylène glycol généralement utilisé pour la polyestérification a été remplacé par du sorbitol (Sorb). Dans notre méthode Pechini modifiée, le sorbitol sert d'agent complexant pour le bore, et grâce aux six fonctions alcools qu'il possède, les groupes encore libres sont disponibles pour la polyestérification. Les rapports molaires en précurseurs sont choisis de manière que la matrice vitreuse ait une composition proche de celle du composé YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. De plus, dans la méthode Pechini classique, le rapport Cit/métaux est de 3, et le rapport Cit/éthylène glycol vaut 3/2. Cela correspond au ratio utilisé dans la synthèse Pechini modifiée des YAB : Cit : Sorb : Y : Al : B correspondant à 24 : 16 : 1 : 3 : 4. L'apport d'yttrium et d'aluminium se fait par des précurseurs

nitrate (respectivement  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) tandis que le bore est introduit sous forme d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Après un reflux de 24h à  $105^\circ\text{C}$ , la solution est évaporée partiellement à  $90^\circ\text{C}$ , puis jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  pour obtenir la matrice polymère. Deux traitements thermiques successifs sont alors menés. Tout d'abord une pyrolyse sous  $\text{N}_2$  à  $700^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, suivie d'une calcination sous  $\text{O}_2$  pendant 24 heures, à des températures de calcination ( $T_{\text{ca}}$ ) entre  $650^\circ\text{C}$  et  $780^\circ\text{C}$ , autour de la température de transition vitreuse.<sup>161</sup> La pyrolyse permet d'éliminer une partie des résidus organiques avant l'étape de calcination. Cette étape est importante puisque la pyrolyse permet d'éviter des réactions d'auto-combustion qui peuvent se produire lorsqu'une quantité importante d'organiques est décomposée. Ce phénomène peut conduire à la formation de points chauds et ainsi entraîner des cristallisations localisées et une oxydation inhomogène de la poudre. Par ailleurs, l'introduction de ce premier traitement thermique sous atmosphère inerte suivi de la calcination permet d'éliminer la quantité d'organique désirée tout en restant à des températures inférieures à la température de cristallisation du composé YAB. En effet, la cristallisation de la matrice inorganique est associée à une purification et à une élimination totale des « résidus » organiques, conduisant à une perte de la luminescence des poudres. Les poudres YAB calcinées entre  $650^\circ\text{C}$  et  $780^\circ\text{C}$  présentent une émission bleue puis blanche avec l'augmentation de la  $T_{\text{ca}}$ , comme on peut le voir sur la Figure 30.



**Figure 30. Poudres YAB vitreuses (Pechini) calcinées entre  $650^\circ\text{C}$  et  $1180^\circ\text{C}$  : (a) photos sous lumière visible et UV, (b) spectres d'émission ( $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$ ), (c) coordonnées trichromatiques<sup>161</sup>**

Ces résultats ont été obtenus sur des poudres présentant une « grande » taille de grains, caractérisée par un diamètre moyen supérieur à  $50 \mu\text{m}$ . Un iQY de 90% a été enregistré



pour la poudre calcinée à 740°C sous une excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ . Une corrélation entre la valeur de l'iQY et l'amplitude du signal RPE obtenu à  $g = 2,002$  (facteur de Landé<sup>e</sup>) suggère que l'origine de l'émission provient de défauts carbonés (radicaux C<sup>•</sup> ou CO<sup>•</sup>) ou d'oxygènes non pontants. Une étude plus récente, publiée en 2022 par M. Salaün *et al.*<sup>167</sup> sur ces YAB a permis de préciser la nature des centres émetteurs de PL piégés dans la matrice inorganique YAB. Grâce à la spectroscopie RPE associée à des calculs DFT (*density-functional theory*) et aux caractéristiques optiques, il a été proposé que les centres émetteurs seraient bien des molécules carbonées, et plus précisément des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de taille importante (7 cycles ou plus), pouvant être fonctionnalisés par des groupes hydroxyles ou oxygénés. Ces molécules organiques seraient créées pendant les traitements thermiques (pyrolyse et calcination).

### 4.2. Etude des aluminoborates d'yttrium préparés par la voie sol-gel

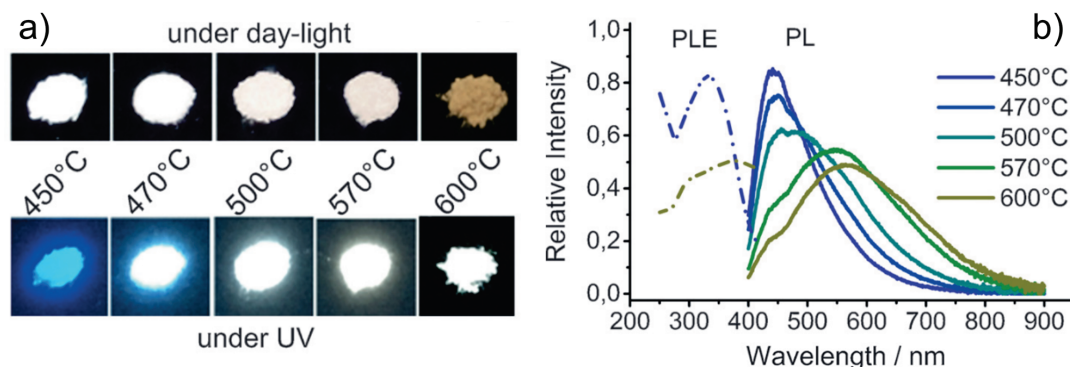
Comme nous l'avons présenté dans la partie précédente, la littérature décrit plusieurs poudres d'oxydes luminescents préparés par la voie sol-gel. Cette méthode a également été mise en œuvre pour synthétiser des YAB. Un gain de temps comparé à la synthèse Pechini est réalisé grâce à la voie sol-gel. En effet, cette méthode est moins complexe, elle comporte moins d'étapes ainsi qu'un seul traitement thermique à plus basse température. Ce changement de protocole impliquant également l'utilisation de précurseurs différents a conduit à des avancées dans l'élucidation des mécanismes à l'origine de l'émission de PL des poudres de YAB vitreuses. Ces travaux ont été menés lors de la thèse de P. Burner.<sup>168-172</sup>

Le déroulement de la synthèse de YAB par la voie sol-gel débute par la mise en solution du précurseur nitrate d'yttrium dans de l'acide propionique avec un rapport  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Acide propionique}$  de 1 : 10,5 (solution A). Dans le même temps, le bore, sous forme de triéthoxy borate, est mis en solution dans de l'éthanol absolu et chauffé à 50°C, puis l'ajout de tri-sec-butoxyde d'aluminium est effectué (solution B). Les rapports molaires entre  $\text{B}(\text{OEt})_3 : \text{Al}(\text{O-Bu}^s)_3 : \text{EtOH}$  sont de 4 : 3 : 21. Ces deux solutions A et B sont alors mélangées et portées à reflux dans un bain à 80°C pendant 20 heures. Les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes conduisent à une solution visqueuse avec formation d'un réseau polymère  $\text{-}(\text{-Al-O-B-})_m\text{-}$  ou  $\text{-}(\text{-Al-OH-B-})_n\text{-}$ . Le réseau est densifié en évaporant le solvant pendant 48 heures à 70°C. La poudre obtenue est broyée puis subit une calcination sous  $\text{O}_2$  à

---

<sup>e</sup> Facteur de Landé : grandeur sans dimension reliant le moment magnétique d'un état quantique à son moment cinétique

des températures évoluant entre 450°C et 600°C. L'émission de PL des poudres, sous excitation UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ), est ajustable du bleu à un blanc neutre/chaud (Figure 31) en jouant sur la  $T_{\text{ca}}$ . Des iQY plus faibles que par la voie Pechini, au maximum de 45%, sont enregistrés.<sup>169</sup>



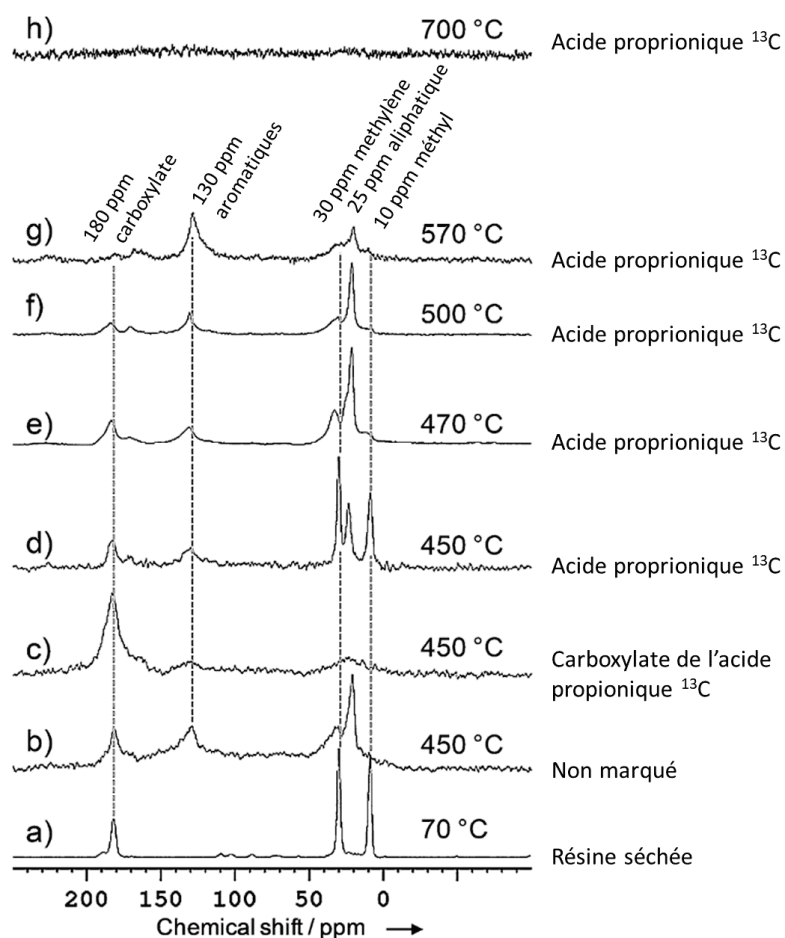
**Figure 31. Poudres YAB vitreuses (sol-gel) calcinées entre 450°C et 600°C : (a) photos sous lumière visible et UV, (b) spectres d'émission ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ )<sup>169</sup>**

L'analyse combinée de nombreuses synthèses avec des acides carboxyliques de natures différentes, des changements de solvant, de temps de réaction et de ratios de précurseurs a permis de mettre en évidence le rôle d'espèces carbonées dans la PL des YAB. Des analyses combinées de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du  $^{13}\text{C}$ , de RPE et des calculs DFT ont permis de proposer une famille de molécules carbonées, les HAP, comme étant à l'origine de l'émission de PL.<sup>169</sup>

Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  de la résine séchée (avant calcination, Figure 32a), d'un échantillon non marqué ( $T_{\text{ca}} = 450^\circ\text{C}$ , Figure 32b), d'un échantillon dont seul le carbone de la fonction carboxyle de l'acide propionique utilisé en précurseur est marqué  $^{13}\text{C}$  ( $T_{\text{ca}} = 450^\circ\text{C}$ , Figure 32c) et d'autres dont les trois carbones de l'acide propionique sont marqués au  $^{13}\text{C}$  ( $T_{\text{ca}} = 450^\circ\text{C} - 470^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C} - 570^\circ\text{C}$ , Figure 32d-h) sont présentés sur la Figure 32. Ces analyses RMN nécessitent le marquage isotopique des précurseurs sources de carbone. Elles sont donc « économiquement » possibles sur ces échantillons synthétisés par la voie sol-gel, au contraire de ceux préparés par la méthode Pechini car la quantité d'acide propionique marqué isotopiquement impliqué dans la formation des centres émetteurs est de 0,9 mL, contre plusieurs grammes d'acide citrique (32 g) et de sorbitol (20 g).

Le spectre enregistré sur la résine (Figure 32a) dans les conditions CP-MAS (*Cross Polarization - Magic Angle Spinning* : polarisation croisée et rotation à l'angle magique) met en évidence les résidus organiques correspondant aux ligands propionates coordonnés à l'yttrium et/ou à l'aluminium. Les signaux à 180 ppm, 30 ppm et 10 ppm correspondent respectivement à la résonance des carbones du carboxylate, du méthylène ( $\text{CH}_2$ ) et du méthyl.

Ils sont toujours visibles sur les échantillons luminescents calcinés jusqu'à 500°C. Les spectres RMN des échantillons préparés avec l'acide propionique dont les trois carbones ont été marqués  $^{13}\text{C}$  mettent en évidence l'augmentation du signal correspondant à des carbones aromatiques au détriment de carbones aliphatiques lorsque la  $T_{\text{ca}}$  augmente au-delà de 450°C. De plus, le signal situé à 25 ppm apparaissant à partir de  $T_{\text{ca}} = 450^\circ\text{C}$  a été attribué par les auteurs à du carbone aliphatique impliqué dans C-aryl, C-C=C, issu de la transformation de la chaîne alkyl du précurseur.



**Figure 32. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS (125 MHz, temps de contact 2 ms, rot = 12000 Hz)**  
**(a) Résine séchée, (b) Poudre calcinée à  $T_{\text{ca}} = 450^\circ\text{C}$ , (c) Echantillon avec acide propionique mono- $^{13}\text{C}$ ,  $T_{\text{ca}} = 450^\circ\text{C}$ , (d-h) Echantillons avec acide propionique tri- $^{13}\text{C}$ ,  $T_{\text{ca}} = 450^\circ\text{C}$ -700°C<sup>169</sup>**

Ces résultats ont été confirmés par de la spectroscopie RPE, où des centres paramagnétiques centrés sur  $g = 2,0028$  ont été observés et correspondent bien à des radicaux de carbone provenant de l'acide propionique. En effet, le signal observé est beaucoup plus large pour les échantillons dont le précurseur acide propionique a été marqué au  $^{13}\text{C}$  que pour l'échantillon non marqué. Finalement, des calculs DFT ont confirmé que les signatures ENDOR (*Electron nuclear double resonance*: double résonance électronique et nucléaire) obtenues pour les échantillons dont les trois carbones de l'acide propionique ont été marqués

permettent de proposer des HAP à deux ou trois cycles aromatiques comme centres émetteurs de PL pour les poudres YAB luminescentes synthétisées par voie sol-gel.<sup>169</sup> La formation de ces molécules HAP se produit pendant la calcination, le réseau inorganique piège les molécules carbonées au cours du traitement thermique.

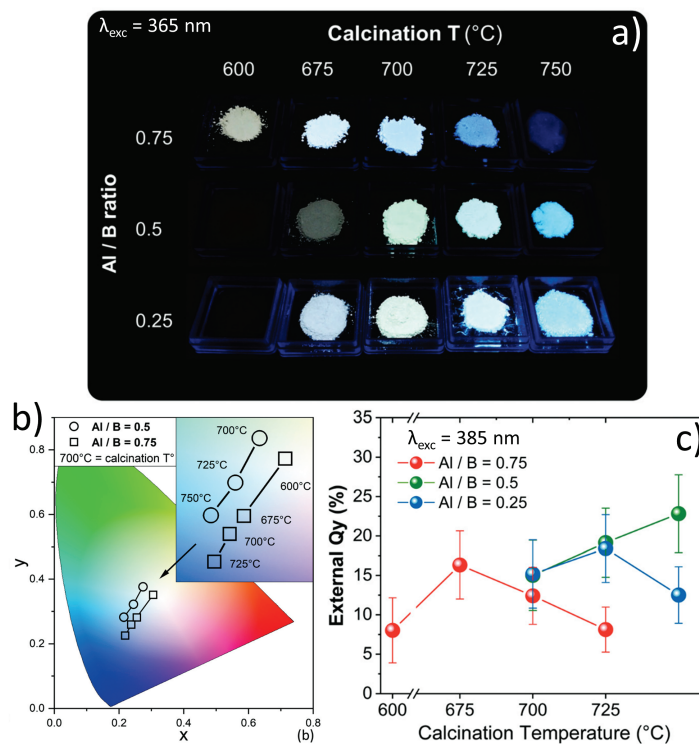
Toutes les analyses réalisées sur les poudres préparées par voie sol-gel ont permis de démontrer la présence de molécules HAP (à 2 ou 3 cycles aromatiques) responsables de la PL des YAB issus de ce procédé de synthèse.

#### 4.3. Vers des luminophores à base d'aluminoborate sans terres rares : aluminoborates de zinc et aluminoborates

Plus récemment, les travaux de thèse de Pierre Gaffuri (« Nouveaux matériaux pour des LED blanches éco-efficaces: hétérostructures à base de nanofils de ZnO et luminophores d'aluminoborates sans terres rares »<sup>173</sup>) ont porté sur la substitution des matériaux critiques dans les dispositifs LEDs, et notamment dans les luminophores. Cette partie va donc aborder le développement de luminophores sans TR *via* les poudres aluminoborates de zinc et d'aluminoborate.<sup>91,174</sup>

La substitution de l'yttrium par le zinc a été menée en utilisant la méthode Pechini, le précurseur de zinc étant un nitrate. Le choix du zinc résulte en premier lieu du fait que l'ion  $Zn^{2+}$  a une structure électronique  $3d^{10}$  qui ne présente pas d'absorbance dans le visible. De plus, la similarité de l'intensité de champ (la charge divisée par le carré du rayon) entre les deux éléments, 0,53 pour l'yttrium et 0,52 pour le zinc, fait de ce dernier un bon candidat au remplacement de l'ion TR. Le ratio en précurseurs de zinc, aluminium et bore ainsi que la température de calcination ont été optimisés dans le but de former une matrice piégeant une variété de centres émetteurs HAP, responsables d'une émission large et modulable sous excitation UV, comprise entre 300 et 400 nm. La teneur en zinc dans la formulation a été ajustée en étudiant les propriétés optiques. La valeur optimisée est de 12% molaire de  $ZnO/(Al_2O_3+B_2O_3+ZnO)$ , soit un rapport d'environ : 0,2 Zn : 1 (Al + B + Zn). L'étude a permis de mettre en évidence que l'augmentation de la quantité de bore à un ratio Al : B de 0,5 par rapport au ratio 0,75 préconisé lors des synthèses de YAB<sup>174</sup> permet d'élargir la bande d'émission pour une  $T_{ca}$  appropriée. Le piégeage de molécules responsables d'un élargissement de l'émission dans le domaine du rouge est favorisé par un ratio Al : B d'au plus 1 : 2.

Le ratio molaire Zn : Al : B de 0,2 : 1 : 2 s'est avéré être le meilleur compromis pour obtenir une émission blanche avec le meilleur eQY possible, cela pour  $T_{ca} = 700^{\circ}\text{C}$  (Figure 33).<sup>174</sup>



**Figure 33. (a) Photos des poudres ZAB luminescentes sous UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) à différents ratio Al/B et  $T_{ca}$ , (b) coordonnées trichromatiques associées, (c) eQY pour  $\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$ <sup>174</sup>**

Par la suite, pour tenter de simplifier la synthèse et permettre l'élucidation de l'origine des centres émetteurs, une composition sans modificateur de réseau (Y, Zn) a été étudiée, avec la préparation d'aluminoborates (AB).

Une étude semblable à celle des ZAB, comparant des échantillons synthétisés avec différents rapports Al : B (0,25 ; 0,5 ; 0,75) et différentes  $T_{ca}$  (650 $^{\circ}\text{C}$  à 750 $^{\circ}\text{C}$ ) a été menée. De plus, l'étude de la température de pyrolyse à  $T_{py} = 600^{\circ}\text{C}$  et  $T_{py} = 900^{\circ}\text{C}$  a montré que le rendement quantique interne pouvait être augmenté par une  $T_{py}$  plus élevée. Toutefois, cela s'accompagne d'un déplacement de l'émission résultante vers les courtes longueurs d'onde.

La morphologie des poudres AB est quant à elle inchangée par rapport à celle des ZAB. La poudre obtenue est amorphe en son cœur et elle présente une cristallisation de surface attribuée à la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  et à une nouvelle phase « ZnAlBO ». Finalement, les propriétés optiques décrites pour les poudres AB sont très semblables à celles des poudres ZAB, seule la phase de la cristallisation de surface est différente, mais le piégeage des centres émetteurs par la matrice inorganique ne semble pas être modifié par le retrait du zinc. C'est dans cette dynamique que les travaux de cette thèse se sont focalisés sur la matrice aluminoborate.

#### 4.4. Résumé

Les travaux menés sur les aluminoborates d'yttrium préparés par la méthode Pechini ont permis de développer un protocole de synthèse et de l'adapter en termes de précurseurs et de traitement thermiques, en vue d'obtenir une émission de PL blanche sous excitation UV. Des premières hypothèses quant à l'origine de la luminescence dans ces matériaux ont pu être proposées, par analogie avec des travaux semblables sur des oxydes piégeant des résidus carbonés au cours de synthèses par la méthode Pechini.

Un procédé par voie sol-gel a quant à lui permis de préparer des poudres YAB luminescentes de formulation semblable, mais avec un apport de défauts carbonés par des précurseurs différents, plus adaptés à des analyses au  $^{13}\text{C}$  en RMN et en spectroscopie RPE. Ces dernières, couplées à des calculs DFT ont donné lieu à une précision concernant la nature des défauts carbonés. En effet, des HAP, molécules carbonées comprenant plusieurs cycles (dans ce cas 2 à 3) seraient les centres émetteurs de PL piégés dans la matrice YAB.

Enfin, la voie vers des luminophores aluminoborates sans TR a été ouverte avec des travaux où la substitution de l'yttrium par le zinc a été mise en place.

Dans le même temps, des analyses de RMN et de RPE ont permis de proposer des centres émetteurs HAP de grande taille (plus de 7 cycles), potentiellement fonctionnalisés par de l'oxygène, comme centres émetteurs de PL dans les YAB synthétisés par la méthode Pechini.

### 5. Conclusion du chapitre

La technologie LED connaît un développement très rapide depuis plus de dix ans pour des applications dans différents secteurs. En particulier, c'est dans le domaine de l'éclairage qu'elles sont le plus utilisées, grâce aux économies d'énergie qu'elles permettent et à leur durée de vie allongée par rapport aux autres dispositifs. Nous avons présenté leur principe de fonctionnement ainsi que les paramètres photométriques permettant de caractériser une émission de lumière blanche.

Plusieurs alternatives sont possibles pour générer de la lumière blanche à partir de dispositifs à LED. L'association de trois LEDs de couleurs rouge-verte-bleue, a été remplacée par des systèmes permettant d'obtenir un meilleur rendu des couleurs, les pc-WLEDs. Celles-ci sont composées de luminophores jaune et rouge convertissant partiellement l'émission d'une source bleue pour obtenir une large bande d'émission couvrant tout le spectre du visible. Toutefois, ces luminophores sont majoritairement formulés avec des ions de TR. Nous

nous sommes alors intéressés à ces éléments, en abordant leur criticité, qui résulte d'une exploitation polluante, du monopole de la production par seulement quelques pays et de la forte hausse de la demande. Conscients des enjeux environnementaux et sociétaux auxquels les utilisateurs vont devoir faire face, nous nous sommes intéressés au développement de luminophores alternatifs sans TR, destinés à une application dans le domaine des LEDs blanches. Plusieurs travaux, portant notamment sur les luminophores rouges sans TR, ont été décrits avant de nous focaliser sur des luminophores permettant directement une émission de lumière blanche. C'est le cas des QDs, de leurs homologues carbonés, les CDs, et d'autres familles hybrides organiques/inorganiques et de différents oxydes. L'origine de l'émission de ces derniers a été discutée et nous a menés à la présentation des travaux précédemment réalisés à l'Institut Néel, à savoir le développement de poudres luminescentes d'aluminoborates d'yttrium et d'aluminoborates de zinc par méthode Pechini modifiée ou voie sol-gel. Ces matériaux génèrent une émission large dans le visible sous excitation UV (300 - 400 nm).

Ce sujet de thèse s'inscrit dans la continuité de cette série de travaux. Nous nous sommes intéressés à l'association d'un luminophore émettant sur un large domaine spectral compatible avec des LEDs UV et bleues afin de générer de la lumière blanche. Ainsi, l'élaboration de poudres aluminoborates sans TR et sans modificateur de réseau a été étudiée. L'optimisation de la méthode de synthèse Pechini modifiée sera présentée dans le chapitre 2. L'innovation dans le protocole de synthèse en utilisant un chauffage en autoclave assisté par micro-ondes sera développée dans le chapitre 3. Enfin, une preuve de concept associant une LED UV et les luminophores AB optimisés dispersés dans une matrice silicone en configuration *remote phosphor* fera l'objet du chapitre 4. Au sein de cette dernière partie, des études de stabilités thermiques et photoniques seront également abordées.

## 6. Références

- (1) Ashby, M.; Davies, T.; Gorsse, S. The CES EduPack DB for Bulk Functional Materials, 2015.
- (2) Nakamura, S. Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (27), 7770–7788. <https://doi.org/10.1002/anie.201500591>.
- (3) Barbet, A. *Pompage Par LED de Matériaux Laser Émettant Dans Le Visible Ou l'infrarouge Proche*, Université Paris-Saclay, Institut d'Optique Graduate School, Paris, 2016.
- (4) Azuma, T.; Barthés, E.; Einhorn, H. D.; Halstead, M.; Jerome, C. W.; de Kerf, J.; Krtil, J.; Münch, W.; Ouweitjes, J. L.; Richter, M.; Siljeholm, G. *Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources*; Norm CIE 13.3; The International Commission on Illumination (CIE), 1995.
- (5) *IRC : Indice de Rendu des Couleurs*. [leclairage.fr](http://leclairage.fr). <https://leclairage.fr/irc/> (accessed 2022-06-01).
- (6) *AFE statistiques éclairage*. <http://www.afe-eclairage.fr/afe/l-eclairage-en-chiffres-26.html> (accessed 2022-04-13).
- (7) IEA (International Energy Agency). *Global lighting sales, historical and in the Net-Zero Scenario, 2010-2030 – Charts – Data & Statistics*. IEA. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-lighting-sales-historical-and-in-the-net-zero-scenario-2010-2030> (accessed 2022-04-13).
- (8) United Nations Environment Programme. *Accelerating the Global Adoption of Energy-Efficient Lighting*, 2017.
- (9) De Almeida, A.; Santos, B.; Paolo, B.; Quicheron, M. Solid State Lighting Review – Potential and Challenges in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *34*, 30–48. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.02.029>.
- (10) KnowMade. *Phosphors & QDs Patent Landscape 2016*. KnowMade. <https://www.knowmade.com/> (accessed 2022-06-13).
- (11) Krames, M. R.; Shchekin, O. B.; Mueller-Mach, R.; Mueller, G. O.; Zhou, L.; Harbers, G.; Craford, M. G. Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *J. Display Technol.* **2007**, *3* (2), 160–175. <https://doi.org/10.1109/JDT.2007.895339>.
- (12) Mottier, P. *LED for Lighting Applications*, John Wiley&Sons.; 2010.
- (13) Sommer, C.; Wenzl, F. P.; Reil, F.; Krenn, J. R.; Pachler, P.; Tasch, S.; Hartmann, P. A Comprehensive Study on the Parameters Effecting Color Conversion in Phosphor Converted White Light Emitting Diodes; Ferguson, I., Kane, M. H., Narendran, N., Taguchi, T., Eds.; San Diego, California, United States, 2010; p 77840D. <https://doi.org/10.1117/12.860387>.
- (14) Kim, J. K.; Luo, H.; Schubert, E. F.; Cho, J.; Sone, C.; Park, Y. Strongly Enhanced Phosphor Efficiency in GaInN White Light-Emitting Diodes Using Remote Phosphor Configuration and Diffuse Reflector Cup. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44* (No. 21), L649–L651. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L649>.
- (15) Lafont, U.; Zeijl, H. van; Zwaag, S. van der. Increasing the Reliability of Solid State Lighting Systems via Self-Healing Approaches: A Review. *Microelectronics Reliability* **2012**, *52* (1), 71–89. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.08.013>.
- (16) Huai Zheng; Jinlong Ma; Xiaobing Luo. Conformal Phosphor Distribution for White Lighting Emitting Diode Packaging by Conventional Dispensing Coating Method With Structure Control. *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.* **2013**, *3* (3), 417–421. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2012.2227480>.
- (17) William David Collins; Michael R. Krames; Godefridus Johannes Verhoeckx; Nicolaas Joseph Martin van Leth. Using Electrophoresis to Produce a Conformally Coated Phosphor-Converted Light Emitting Semiconductor. US6576488B2, 2003.
- (18) Loh, B. P.; Nicholas W. Medendorp JR; Peter Andrews; Yankun Fu; Michael Laughner; Ronan Letoquin. Method of Uniform Phosphor Chip Coating and LED Package Fabricated Using Method. US7943952B2, 2011.
- (19) Hu, R.; Luo, X.; Liu, S. Study on the Optical Properties of Conformal Coating Light-Emitting Diode by



- Monte Carlo Simulation. *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2011**, *23* (22), 1673–1675. <https://doi.org/10.1109/LPT.2011.2166381>.
- (20) Narendran, N.; Gu, Y.; Freyssinier-Nova, J. P.; Zhu, Y. Extracting Phosphor-Scattered Photons to Improve White LED Efficiency. *phys. stat. sol. (a)* **2005**, *202* (6), R60–R62. <https://doi.org/10.1002/pssa.200510015>.
- (21) Ngoc, L. N.; Anh, N. D. Q.; Hong, N. N.; Zdralek, J.; Voznak, M. Selection of a Remote Phosphor Structure for Phosphor-Converted White LEDs with High Luminous Efficacy. *E3S Web Conf.* **2018**, *72*, 02003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20187202003>.
- (22) Kim, J. H.; Shin, M. W. Thermal Behavior of Remote Phosphor in Light-Emitting Diode Packages. *IEEE Electron Device Lett.* **2015**, *36* (8), 832–834. <https://doi.org/10.1109/LED.2015.2441139>.
- (23) Bohan Yan; Jiun-Pyng You; Tran, N. T.; Shi, F. G. Influence of Phosphor Configuration on Thermal Performance of High Power White LED Array. In *2013 IEEE International Symposium on Advanced Packaging Materials*; IEEE: Irvine, CA, 2013; pp 274–289. <https://doi.org/10.1109/ISAPM.2013.6510411>.
- (24) Narendran, N. Improved Performance White LED; Ferguson, I. T., Carrano, J. C., Taguchi, T., Ashdown, I. E., Eds.; San Diego, California, USA, 2005; p 594108. <https://doi.org/10.1117/12.625921>.
- (25) Narendran, N.; Gu, Y.; Freyssinier, J. P.; Yu, H.; Deng, L. Solid-State Lighting: Failure Analysis of White LEDs. *Journal of Crystal Growth* **2004**, *8*.
- (26) Leung, M. White LED and Remote Phosphor Comparison, 2014.
- (27) Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005. *Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC* **2005**, *27* (6). <https://doi.org/10.1515/ci.2005.27.6.25>.
- (28) Flahaut, J.; Champetier, G.; Pannetier, G. *Les Éléments de Terres Rares*, Masson et Cie.; Monographies de chimie; Paris, France, 1969.
- (29) *Rare earth demand worldwide by application in 2019 & 2025*. Statista. <https://www.statista.com/statistics/449722/rare-earth-estimated-demand-globally-by-application/> (accessed 2022-05-11).
- (30) Coey, J. M. D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. *Engineering* **2020**, *6* (2), 119–131. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.034>.
- (31) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. Rare Earths: Jewels for Functional Materials of the Future. *New J. Chem.* **2011**, *35* (6), 1165. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>.
- (32) Rahimi, N.; Karimzadeh, R. Catalytic Cracking of Hydrocarbons over Modified ZSM-5 Zeolites to Produce Light Olefins: A Review. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *398* (1–2), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.009>.
- (33) Lucas, J.; Lucas, P.; Le Mercier, T.; Rollat, A.; Davenport, W. Rare Earths in Rechargeable Batteries. In *Rare Earths*; Elsevier, 2015; pp 167–180. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62735-3.00010-3>.
- (34) Patil, A. B.; Paetzel, V.; Struis, R. P. W. J.; Ludwig, C. Separation and Recycling Potential of Rare Earth Elements from Energy Systems: Feed and Economic Viability Review. *Separations* **2022**, *9* (3), 56. <https://doi.org/10.3390/separations9030056>.
- (35) *Rare Earths Statistics and Information*. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information> (accessed 2022-04-13).
- (36) Zhou, B.; Li, Z.; Chen, C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals* **2017**, *7* (11), 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>.
- (37) Haxel, G. B.; Hedrick, J. B.; Orris, G. J. Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology, 2005.
- (38) Balaram, V. Rare Earth Elements: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Analysis, Recycling, and Environmental Impact. *Geoscience Frontiers* **2019**, *10* (4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- (39) Dostal, J. Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks. *Resources* **2017**, *6* (3), 34.

- <https://doi.org/10.3390/resources6030034>.
- (40) Walters, A.; Lusty, P.; Chetwyn, C.; Hill, A. *Rare Earth Elements*; British Geological Survey, 2010; p 45.
- (41) Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z. The Evolution of Mineral Processing in Extraction of Rare Earth Elements Using Liquid-Liquid Extraction: A Review. *Minerals Engineering* **2018**, *121*, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.018>.
- (42) Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z. The Evolution of Mineral Processing in Extraction of Rare Earth Elements Using Solid-Liquid Extraction over Liquid-Liquid Extraction: A Review. *Minerals Engineering* **2017**, *112*, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.014>.
- (43) Pan, Y.; Li, H. Investigating Heavy Metal Pollution in Mining Brownfield and Its Policy Implications: A Case Study of the Bayan Obo Rare Earth Mine, Inner Mongolia, China. *Environmental Management* **2016**, *57* (4), 879–893. <https://doi.org/10.1007/s00267-016-0658-6>.
- (44) Li, K.; Liang, T.; Wang, L.; Yang, Z. Contamination and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust in Bayan Obo Mining Region in Inner Mongolia, North China. *J. Geogr. Sci.* **2015**, *25* (12), 1439–1451. <https://doi.org/10.1007/s11442-015-1244-1>.
- (45) Si, W.; Liu, J.; Cai, L.; Jiang, H.; Zheng, C.; He, X.; Wang, J.; Zhang, X. Health Risks of Metals in Contaminated Farmland Soils and Spring Wheat Irrigated with Yellow River Water in Baotou, China. *Bull Environ Contam Toxicol* **2015**, *94* (2), 214–219. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1435-y>.
- (46) Wang, L.; Zhong, B.; Liang, T.; Xing, B.; Zhu, Y. Atmospheric Thorium Pollution and Inhalation Exposure in the Largest Rare Earth Mining and Smelting Area in China. *Science of The Total Environment* **2016**, *572*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.192>.
- (47) Pan, Y.; Li, H. Trace Elements in Scalp Hair from Potentially Exposed Individuals in the Vicinity of the Bayan Obo Mine in Baotou, China. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2015**, *40* (3), 678–685. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.08.027>.
- (48) Maughan, T. *The dystopian lake filled by the world's tech lust*. BBC. <https://www.bbc.com/future/article/20150402-the-worst-place-on-earth> (accessed 2022-05-05).
- (49) Marseille, N. *Bayan Obo world biggest rare earths mine, Baotou, Inner Mongolia, China - EJAtlas*. Environmental Justice Atlas. <https://ejatlas.org/conflict/bayan-obo-world-biggest-rare-earths-mine-baogang-group-baotou-inner-mongolia-china/> (accessed 2022-05-06).
- (50) Hurd, A. J.; Kelley, R. L.; Eggert, R. G.; Lee, M.-H. Energy-Critical Elements for Sustainable Development. *MRS Bull.* **2012**, *37* (4), 405–410. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.54>.
- (51) Wu, J. L.; Gundiah, G.; Cheetham, A. K. Structure–Property Correlations in Ce-Doped Garnet Phosphors for Use in Solid State Lighting. *Chemical Physics Letters* **2007**, *5*.
- (52) Varney, C. R.; Mackay, D. T.; Reda, S. M.; Selim, F. A. On the Optical Properties of Undoped and Rare-Earth-Doped Yttrium Aluminium Garnet Single Crystals. *Appl. Phys.* **2012**, *7*.
- (53) Waetzig, K.; Kunzer, M.; Kinski, I. Influence of Sample Thickness and Concentration of Ce Dopant on the Optical Properties of YAG:Ce Ceramic Phosphors for White LEDs. *J. Mater. Res.* **2014**, *29* (19), 2318–2324. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.229>.
- (54) Cantarano, A.; Testemale, D.; Homeyer, E.; Okuno, H.; Potdevin, A.; Dujardin, C.; Ibanez, A.; Dantelle, G. Drastic Ce<sup>3+</sup> Insertion Enhancement in YAG Garnet Nanocrystals through a Solvothermal Route. *Frontiers in Materials* **2021**, *8*, 12.
- (55) Chao, W.-H.; Wu, R.-J.; Wu, T.-B. Structural and Luminescent Properties of YAG:Ce Thin Film Phosphor. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *506* (1), 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.136>.
- (56) Kim, K.-B.; Kim, Y.-I.; Chun, H.-G.; Cho, T.-Y.; Jung, J.-S.; Kang, J.-G. Structural and Optical Properties of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (12), 5045–5052. <https://doi.org/10.1021/cm020592f>.
- (57) Wei, Y.; Cao, L.; Lv, L.; Li, G.; Hao, J.; Gao, J.; Su, C.; Lin, C. C.; Jang, H. S.; Dang, P.; Lin, J. Highly Efficient Blue Emission and Superior Thermal Stability of BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphors Based on Highly Symmetric Crystal Structure. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (7), 2389–2399.

- <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00464>.
- (58) Shang, M.; Li, G.; Geng, D.; Yang, D.; Kang, X.; Zhang, Y.; Lian, H.; Lin, J. Blue Emitting  $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  Phosphors with High Color Purity and Brightness for White LED: Soft-Chemical Synthesis, Luminescence, and Energy Transfer Properties. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (18), 10222–10231. <https://doi.org/10.1021/jp302252k>.
- (59) Zhang, M.; Wang, J.; Zhang, Q.; Ding, W.; Su, Q. Optical Properties of  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  Phosphor for Green Light-Emitting Diode (LED). *Materials Research Bulletin* **2007**, *42* (1), 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.05.011>.
- (60) Huang, C.-H.; Chen, T.-M. Novel Yellow-Emitting  $\text{Sr}_8\text{MgLn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$  (Ln = Y, La) Phosphors for Applications in White LEDs with Excellent Color Rendering Index. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (12), 5725–5730. <https://doi.org/10.1021/ic200515w>.
- (61) Pust, P.; Weiler, V.; Hecht, C.; Tücks, A.; Wochnik, A. S.; Henß, A.-K.; Wiechert, D.; Scheu, C.; Schmidt, P. J.; Schnick, W. Narrow-Band Red-Emitting  $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  as a next-Generation LED-Phosphor Material. *Nature Mater* **2014**, *13* (9), 891–896. <https://doi.org/10.1038/nmat4012>.
- (62) Piao, X.; Machida, K.; Horikawa, T.; Hanzawa, H.; Shimomura, Y.; Kijima, N. Preparation of  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (18), 4592–4599. <https://doi.org/10.1021/cm070623c>.
- (63) Uheda, K.; Hirosaki, N.; Yamamoto, Y.; Naito, A.; Nakajima, T.; Yamamoto, H. Luminescence Properties of a Red Phosphor,  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ , for White Light-Emitting Diodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9* (4), 22–25. <https://doi.org/10.1149/1.2173192>.
- (64) Van Haecke, J. E.; Smet, P. F.; Poelman, D. The Influence of Source Powder Composition on the Electroluminescence of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Eu}$  Thin Films. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2004**, *59* (10–11), 1759–1764. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.04.017>.
- (65) Ju, Z.; Wei, R.; Gao, X.; Liu, W.; Pang, C. Red Phosphor  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  for Potential Application in White LED. *Optical Materials* **2011**, *33* (6), 909–913. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.025>.
- (66) Jamalalah, B. C.; Jayasimhadri, M. Tunable Luminescence Properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  Phosphors for LED Applications. *Journal of Molecular Structure* **2019**, *1178*, 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.060>.
- (67) Islam, N. U.; Usman, M.; Rasheed, S.; Jamil, T. Review—White Light-Emitting Diodes: Past, Present, and Future. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2021**, *10* (10), 106004. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac26d8>.
- (68) Suehiro, T.; Hirosaki, N.; Xie, R.-J. Synthesis and Photoluminescent Properties of  $(\text{La,Ca})_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$  Fine Powder Phosphors for Solid-State Lighting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (3), 811–816. <https://doi.org/10.1021/am101160e>.
- (69) Nitta, M.; Nagao, N.; Nomura, Y.; Hirasawa, T.; Sakai, Y.; Ogata, T.; Azuma, M.; Torii, S.; Ishigaki, T.; Inada, Y. High-Brightness Red-Emitting Phosphor  $\text{La}_3(\text{Si,Al})_6(\text{O,N})_{11}:\text{Ce}^{3+}$  for Next-Generation Solid-State Light Sources. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (28), 31652–31658. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09342>.
- (70) Zhang, R.; Wang, X. Preparation and Luminescent Characteristics of  $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$  (RE=Y, La, Gd) Phosphors for White LED. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509* (4), 1197–1200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.177>.
- (71) Yang, B.; Xu, J.; Zhang, Y.; Chu, Y.; Wang, M.; Wen, Y. A Yellow Emitting Phosphor  $\text{Dy}:\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  Crystal for LED Application. *Materials Letters* **2014**, *135*, 176–179. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.167>.
- (72) Li, T.; Wang, Z.; Li, P.; Xu, S.; Bai, Q.; Yang, Z. A Novel Red Emitting Phosphor  $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}:\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+},\text{Li}^+$  with Broad Excitation Band for White LEDs. *Luminescence* **2018**, *33* (2), 438–442. <https://doi.org/10.1002/bio.3432>.
- (73) Yu, R.; Mi Noh, H.; Kee Moon, B.; Chun Choi, B.; Hyun Jeong, J.; Sueb Lee, H.; Jang, K.; Soo Yi, S. Photoluminescence Characteristics of  $\text{Sm}^{3+}$  Doped  $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$  as New Orange-Red Emitting Phosphors. *Journal of Luminescence* **2014**, *145*, 717–722.

- <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.049>.
- (74) Yoo, H. S.; Vaidyanathan, S.; Kim, S. W.; Jeon, D. Y. Synthesis and Photoluminescence Properties of Yb<sup>2+</sup>-Doped Ba<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl Phosphor for White Light-Emitting Diodes. *Optical Materials* **2009**, *31* (11), 1555–1558. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.02.017>.
- (75) Li, J.-G.; Li, X.; Sun, X.; Ishigaki, T. Monodispersed Colloidal Spheres for Uniform Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Red-Phosphor Particles and Greatly Enhanced Luminescence by Simultaneous Gd<sup>3+</sup> Doping. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (31), 11707–11716. <https://doi.org/10.1021/jp802383a>.
- (76) Shi, H.; Zhu, C.; Huang, J.; Chen, J.; Chen, D.; Wang, W.; Wang, F.; Cao, Y.; Yuan, X. Luminescence Properties of YAG:Ce, Gd Phosphors Synthesized under Vacuum Condition and Their White LED Performances. *Opt. Mater. Express* **2014**, *4* (4), 649. <https://doi.org/10.1364/OME.4.000649>.
- (77) Xiong, F. B.; Guo, D. S.; Lin, H. F.; Wang, L. J.; Shen, H. X.; Zhu, W. Z. High-Color-Purity Red-Emitting Phosphors RE<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup> (RE = Y, Gd) for Blue LED. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *647*, 1121–1127. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.143>.
- (78) He, S.; Zhang, L.; Zhang, J.; Hao, Z.; Wu, H.; Wu, H.; Luo, Y.; Pan, G.; Liu, F.; Zhang, J. Cr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> Co-Activated Garnet Phosphor for NIR Super Broadband Pc-LED Application. *Materials Research Bulletin* **2022**, *151*, 111797. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111797>.
- (79) Liu, Y.; Liu, G.; Wang, J.; Dong, X.; Yu, W. Single-Component and Warm-White-Emitting Phosphor NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> : Synthesis, Luminescence, Energy Transfer, and Tunable Color. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (21), 11457–11466. <https://doi.org/10.1021/ic501284y>.
- (80) Niu, N.; Yang, P.; Wang, Y.; Wang, W.; He, F.; Gai, S.; Wang, D. LaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, and LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> Nanocrystals: Oleic Acid Assisted Solvothermal Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509* (6), 3096–3102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.008>.
- (81) Chen, Y.; Wang, J.; Zhang, X.; Zhang, G.; Gong, M.; Su, Q. An Intense Green Emitting LiSrPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> for Phosphor-Converted LED. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *148* (1), 259–263. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.04.030>.
- (82) Nouvelle, L. Recyclage des terres rares, l'idée lumineuse de Rhodia. **2013**.
- (83) Nouvelle, L. Solvay abandonne ses unités de recyclage de terres rares en France. **2016**.
- (84) Où en est le recyclage des ampoules LED ? *Natura Sciences*, 2022.
- (85) Cenci, M. P.; Dal Berto, F. C.; Castillo, B. W.; Veit, H. M. Precious and Critical Metals from Wasted LED Lamps: Characterization and Evaluation. *Environmental Technology* **2022**, *43* (12), 1870–1881. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1856939>.
- (86) de Oliveira, R. P.; Benvenuti, J.; Espinosa, D. C. R. A Review of the Current Progress in Recycling Technologies for Gallium and Rare Earth Elements from Light-Emitting Diodes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *145*, 111090. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111090>.
- (87) European Commission. *Critical raw materials*. Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs - European Commission. [https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en) (accessed 2022-04-13).
- (88) Blengini, G. A.; Blagoeva, D.; Dewulf, J.; Baranzelli, C.; Torres De Matos, C.; Pennington, D.; Vidal-Legaz, B.; Tzimas, E.; Talens Peir, L.; Pavel, C.; Nuss, P.; Nita, V.; Mathieux, F.; Marmier, A.; Manfredi, S.; Mancini, L.; Latunussa, C. E. L.; Kayam, Y.; Alves-Dias, P.; Ciupagea, C.; European Commission; Joint Research Centre. *Assessment of the Methodology for Establishing the EU List of Critical Raw Materials Background Report*; 2017.
- (89) Pavel, C. C.; Marmier, A.; Alves, P.; Blagoeva, D.; Tzimas, E.; Schüler, D.; Schleicher, T.; Degreif, S.; Buchert, M. *Substitution of Critical Raw Materials in Low-Carbon Technologies: Lighting, Wind Turbines and Electric Vehicles*; European Commission, 2016; p 92.
- (90) Pavel, C. C.; Marmier, A.; Tzimas, E.; Schleicher, T.; Schüler, D.; Buchert, M.; Blagoeva, D. Critical Raw Materials in Lighting Applications: Substitution Opportunities and Implication on Their Demand: Critical Raw Materials in Lighting Applications. *Phys. Status Solidi A* **2016**, *213* (11), 2937–2946.

- <https://doi.org/10.1002/pssa.201600594>.
- (91) Gaffuri, P.; Stolyarova, E.; Llerena, D.; Appert, E.; Consonni, M.; Robin, S.; Consonni, V. Potential Substitutes for Critical Materials in White LEDs: Technological Challenges and Market Opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *143*, 110869. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110869>.
- (92) Li, H.; Pang, R.; Liu, G.; Sun, W.; Li, D.; Jiang, L.; Zhang, S.; Li, C.; Feng, J.; Zhang, H. Synthesis and Luminescence Properties of Bi<sup>3+</sup>-Activated K<sub>2</sub>MgGeO<sub>4</sub>: A Promising High-Brightness Orange-Emitting Phosphor for WLEDs Conversion. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (19), 12303–12311. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02025>.
- (93) Cao, R.; Peng, M.; Qiu, J. Photoluminescence of Bi<sup>2+</sup>-Doped BaSO<sub>4</sub> as a Red Phosphor for White LEDs. *Opt. Express* **2012**, *20* (S6), A977. <https://doi.org/10.1364/OE.20.00A977>.
- (94) Menon, S. G.; Hebbar, D. N.; Kulkarni, S. D.; Choudhari, K. S.; Santhosh, C. Facile Synthesis and Luminescence Studies of Nanocrystalline Red Emitting Cr:ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor. *Materials Research Bulletin* **2017**, *86*, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.10.009>.
- (95) García-Revilla, S.; Rodríguez, F.; Valiente, R.; Pollnau, M. Optical Spectroscopy of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti<sup>3+</sup> Single Crystal under Hydrostatic Pressure. The Influence on the Jahn-Teller Coupling. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14* (3), 447–459. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/3/313>.
- (96) Zhou, Q.; Dolgov, L.; Srivastava, A. M.; Zhou, L.; Wang, Z.; Shi, J.; Dramićanin, M. D.; Brik, M. G.; Wu, M. Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>4+</sup> Red Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications in WLEDs. A Review. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (11), 2652–2671. <https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>.
- (97) Shi, L.; Huang, Y.; Seo, H. J. Emission Red Shift and Unusual Band Narrowing of Mn<sup>2+</sup> in NaCaPO<sub>4</sub> Phosphor. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (26), 6927–6934. <https://doi.org/10.1021/jp101772z>.
- (98) Duan, C. J.; Delsing, A. C. A.; Hintzen, H. T. Photoluminescence Properties of Novel Red-Emitting Mn<sup>2+</sup>-Activated MZnOS (M = Ca, Ba) Phosphors. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (6), 1010–1016. <https://doi.org/10.1021/cm801990r>.
- (99) Cao, R.; Zhang, F.; Cao, C.; Yu, X.; Liang, A.; Guo, S.; Xue, H. Synthesis and Luminescence Properties of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup> Phosphor. *Optical Materials* **2014**, *38*, 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.002>.
- (100) Xu, Y. D.; Wang, D.; Wang, L.; Ding, N.; Shi, M.; Zhong, J. G.; Qi, S. Preparation and Luminescent Properties of a New Red Phosphor (Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Mn<sup>4+</sup>) for White LEDs. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *550*, 226–230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.139>.
- (101) Medić, M. M.; Brik, M. G.; Dražić, G.; Antić, Ž. M.; Lojpur, V. M.; Dramićanin, M. D. Deep-Red Emitting Mn<sup>4+</sup> Doped Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (1), 724–730. <https://doi.org/10.1021/jp5095646>.
- (102) Ding, X.; Wang, Q.; Wang, Y. Rare-Earth-Free Red-Emitting K<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup> Phosphor Excited by Blue Light for Warm White LEDs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (11), 8088–8097. <https://doi.org/10.1039/C6CP00168H>.
- (103) Sijbom, H. F.; Joos, J. J.; Martin, L. I. D. J.; Van den Eeckhout, K.; Poelman, D.; Smet, P. F. Luminescent Behavior of the K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> Red Phosphor at High Fluxes and at the Microscopic Level. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5* (1), R3040–R3048. <https://doi.org/10.1149/2.0051601jss>.
- (104) Sijbom, H. F.; Verstraete, R.; Joos, J. J.; Poelman, D.; Smet, P. F. K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> as a Red Phosphor for Displays and Warm-White LEDs: A Review of Properties and Perspectives. *Opt. Mater. Express* **2017**, *7* (9), 3332. <https://doi.org/10.1364/OME.7.003332>.
- (105) Yoshida, T. Fluoride Phosphor and Light Emitting Device Using the Same and Method of Manufacturing the Fluoride Phosphor. US2015/0008463A1, January 8, 2015.
- (106) Kumar, V.; Potdevin, A.; Boutinaud, P.; Boyer, D. HF-Free Synthesis of K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and BaSiF<sub>6</sub> Nanoparticles by Thermal Decomposition. *Materials Letters* **2020**, *261*, 127123. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127123>.
- (107) Barros, A.; Deloncle, R.; Deschamps, J.; Chadeyron, G.; Boyer, D.; Boutinaud, P. Sol-Gel Process for

- Synthesising a Luminescent Material with General Formulation :  $A_xB_yF_z:Mn$ . WO2017/081428A1, 2017.
- (108) Chen, H.-W.; Lee, J.-H.; Lin, B.-Y.; Chen, S.; Wu, S.-T. Liquid Crystal Display and Organic Light-Emitting Diode Display: Present Status and Future Perspectives. *Light Sci Appl* **2018**, *7* (3), 17168–17168. <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.168>.
- (109) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5* (2), 154–168. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>.
- (110) Shen, H.; Gao, Q.; Zhang, Y.; Lin, Y.; Lin, Q.; Li, Z.; Chen, L.; Zeng, Z.; Li, X.; Jia, Y.; Wang, S.; Du, Z.; Li, L. S.; Zhang, Z. Visible Quantum Dot Light-Emitting Diodes with Simultaneous High Brightness and Efficiency. *Nature Photon* **2019**, *13* (3), 192–197. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0364-z>.
- (111) The European Parliament and the Council of the; European Union. *RoHS Directive*. [https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/rohs-directive\\_en](https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/rohs-directive_en) (accessed 2022-05-11).
- (112) Zhang, W.; Lou, Q.; Ji, W.; Zhao, J.; Zhong, X. Color-Tunable Highly Bright Photoluminescence of Cadmium-Free Cu-Doped Zn–In–S Nanocrystals and Electroluminescence. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (2), 1204–1212. <https://doi.org/10.1021/cm403584a>.
- (113) Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; de Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. The Effect of Nanocrystal Surface Structure on the Luminescence Properties: Photoemission Study of HF-Etched InP Nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123* (8), 084706. <https://doi.org/10.1063/1.2004901>.
- (114) Kumar, B. G.; Sadeghi, S.; Melikov, R.; Aria, M. M.; Jalali, H. B.; Ow-Yang, C. W.; Nizamoglu, S. Structural Control of InP/ZnS Core/Shell Quantum Dots Enables High-Quality White LEDs. *Nanotechnology* **2018**, *29* (34), 345605. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac8c9>.
- (115) Noh, M.; Kim, T.; Lee, H.; Kim, C.-K.; Joo, S.-W.; Lee, K. Fluorescence Quenching Caused by Aggregation of Water-Soluble CdSe Quantum Dots. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *359* (1–3), 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.059>.
- (116) Valleix, R.; Zhang, Q.; Boyer, D.; Boutinaud, P.; Chadeyron, G.; Feng, Y.; Okuno, H.; Réveret, F.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F. A First Wide-Open LDH Structure Hosting InP/ZnS QDs: A New Route Toward Efficient and Photostable Red-Emitting Phosphor. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (38), 2103411. <https://doi.org/10.1002/adma.202103411>.
- (117) Moon, H.; Lee, C.; Lee, W.; Kim, J.; Chae, H. Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (34), 1804294. <https://doi.org/10.1002/adma.201804294>.
- (118) Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
- (119) Shamsipur, M.; Barati, A.; Karami, S. Long-Wavelength, Multicolor, and White-Light Emitting Carbon-Based Dots: Achievements Made, Challenges Remaining, and Applications. *Carbon* **2017**, *124*, 429–472. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.072>.
- (120) Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>.
- (121) Tian, Z.; Zhang, X.; Li, D.; Zhou, D.; Jing, P.; Shen, D.; Qu, S.; Zboril, R.; Rogach, A. L. Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials* **2017**, *5* (19), 1700416. <https://doi.org/10.1002/adom.201700416>.
- (122) Li, X.; Wang, Z.; Liu, Y.; Zhang, W.; Zhu, C.; Meng, X. Bright Tricolor Ultrabroad-Band Emission Carbon Dots for White Light-Emitting Diodes with a 96.5 High Color Rendering Index. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (4), 1286–1291. <https://doi.org/10.1039/C9TC06187H>.
- (123) Jiang, K.; Sun, S.; Zhang, L.; Lu, Y.; Wu, A.; Cai, C.; Lin, H. Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (18),

- 5360–5363. <https://doi.org/10.1002/anie.201501193>.
- (124) Tian, Z.; Tian, P.; Zhou, X.; Zhou, G.; Mei, S.; Zhang, W.; Zhang, X.; Li, D.; Zhou, D.; Guo, R.; Qu, S.; Rogach, A. L. Ultraviolet-Pumped White Light Emissive Carbon Dot Based Phosphors for Light-Emitting Devices and Visible Light Communication. *Nanoscale* **2019**, *11* (8), 3489–3494. <https://doi.org/10.1039/C9NR00224C>.
- (125) Dang, H.; Huang, L.-K.; Zhang, Y.; Wang, C.-F.; Chen, S. Large-Scale Ultrasonic Fabrication of White Fluorescent Carbon Dots. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (18), 5335–5341. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00894>.
- (126) Yuan, T.; Yuan, F.; Li, X.; Li, Y.; Fan, L.; Yang, S. Fluorescence–Phosphorescence Dual Emissive Carbon Nitride Quantum Dots Show 25% White Emission Efficiency Enabling Single-Component WLEDs. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (42), 9801–9806. <https://doi.org/10.1039/C9SC03492G>.
- (127) Jin, S. H.; Kim, D. H.; Jun, G. H.; Hong, S. H.; Jeon, S. Tuning the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots through the Charge Transfer Effect of Functional Groups. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1239–1245. <https://doi.org/10.1021/nn304675g>.
- (128) Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Müllen, K. Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15221–15223. <https://doi.org/10.1021/ja204953k>.
- (129) Sekiya, R.; Uemura, Y.; Murakami, H.; Haino, T. White-Light-Emitting Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (22), 5725–5729. <https://doi.org/10.1002/ange.201311248>.
- (130) Zhang, X.; Liu, W.; Wei, G. Z.; Banerjee, D.; Hu, Z.; Li, J. Systematic Approach in Designing Rare-Earth-Free Hybrid Semiconductor Phosphors for General Lighting Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14230–14236. <https://doi.org/10.1021/ja507927a>.
- (131) Liu, W.; Banerjee, D.; Lin, F.; Li, J. Strongly Luminescent Inorganic–Organic Hybrid Semiconductors with Tunable White Light Emissions by Doping. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (6), 1484–1490. <https://doi.org/10.1039/C8TC05020A>.
- (132) Mensah, A.; Shao, J.-J.; Ni, J.-L.; Li, G.-J.; Wang, F.-M.; Chen, L.-Z. Recent Progress in Luminescent Cu(I) Halide Complexes: A Mini-Review. *Front. Chem.* **2022**, *9*, 816363. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.816363>.
- (133) Vallejos, J.; Brito, I.; Cárdenas, A.; Bolte, M.; Llanos, J.; López-Rodríguez, M.; Lavín, V.; Martín, I. R. A Direct White-Light-Emitting Coordination Polymers with Tunable Green–White Photoluminescence by Variation of Counterion. *Inorganic Chemistry Communications* **2014**, *39*, 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.09.040>.
- (134) Liu, X.; Guo, Fu, M.-L.; Liu, X.-H.; Wang, M.-S.; Huang, J.-S. Three Novel Silver Complexes with Ligand-Unsupported Argentophilic Interactions and Their Luminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (9), 3679–3685. <https://doi.org/10.1021/ic0601539>.
- (135) Chen, Z.; Wu, D.; Han, X.; Liang, J.; Yin, J.; Yu, G.-A.; Liu, S. H. A Novel Fluorene-Based Gold(I) Complex with Aggregate Fluorescence Change: A Single-Component White Light-Emitting Luminophor. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (75), 11033. <https://doi.org/10.1039/C4CC04469J>.
- (136) Zhang, Y.; Gard, T.; Theron, C.; Apostoluk, A.; Masenelli-Varlot, K.; Canut, B.; Daniele, S.; Masenelli, B. Visible Luminescence Improvement of ZnO/PAA Nano-Hybrids by Silica Coating. *Applied Surface Science* **2021**, *540*, 148343. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148343>.
- (137) Cavalcante, L. S.; Gurgel, M. F. C.; Paris, E. C.; Simões, A. Z.; Joya, M. R.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Longo, E. Combined Experimental and Theoretical Investigations of the Photoluminescent Behavior of Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Thin Films. *Acta Materialia* **2007**, *55* (19), 6416–6426. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.049>.
- (138) Cavalcante, L. S.; Sczancoski, J. C.; Espinosa, J. W. M.; Mastelaro, V. R.; Michalowicz, A.; Pizani, P. S.; De Vicente, F. S.; Li, M. S.; Varela, J. A.; Longo, E. Intense Blue and Green Photoluminescence Emissions at Room Temperature in Barium Zirconate Powders. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *471* (1–2), 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.080>.
- (139) Anicete-Santos, M.; Picon, F. C.; Escote, M. T.; Leite, E. R.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E. Room-

- Temperature Photoluminescence in Structurally Disordered SrWO<sub>4</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (21), 211913. <https://doi.org/10.1063/1.2207491>.
- (140) Lima, R. C.; Anicete-Santos, M.; Orhan, E.; Maurera, M. A. M. A.; Souza, A. G.; Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Photoluminescent Property of Mechanically Milled BaWO<sub>4</sub> Powder. *Journal of Luminescence* **2007**, *126* (2), 741–746. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.11.005>.
- (141) Orhan, E.; Anicete-Santos, M.; Maurera, M. A. M. A.; Pontes, F. M.; Souza, A. G.; Andrès, J.; Beltràn, A.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Taft, C. A.; Longo, E. Towards an Insight on the Photoluminescence of Disordered CaWO<sub>4</sub> from a Joint Experimental and Theoretical Analysis. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178* (4), 1284–1291. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.038>.
- (142) Bharat, L. K.; Jeon, S.-K.; Krishna, K. G.; Yu, J. S. Rare-Earth Free Self-Luminescent Ca<sub>2</sub>KZn<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Phosphors for Intense White Light-Emitting Diodes. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 42348. <https://doi.org/10.1038/srep42348>.
- (143) Pu, Y.; Huang, Y.; Tsuboi, T.; Huang, W.; Chen, C.; Seo, H. J. An Efficient Yellow-Emitting Vanadate Cs<sub>5</sub>V<sub>3</sub>O<sub>10</sub> under UV Light and X-Ray Excitation. *Materials Letters* **2015**, *149*, 89–91. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.108>.
- (144) Souza, A. E.; Silva, R. A.; Santos, G. T. A.; Moreira, M. L.; Volanti, D. P.; Teixeira, S. R.; Longo, E. Photoluminescence of Barium–Calcium Titanates Obtained by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method (MAH). *Chemical Physics Letters* **2010**, *3*.
- (145) Mazzo, T. M.; do Nascimento Libanori, G. S.; Moreira, M. L.; Avansi Jr., W.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Influence of Titanium Precursor on Photoluminescent Emission of Micro-Cube-Shaped CaTiO<sub>3</sub>. *Journal of Luminescence* **2015**, *165*, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.03.028>.
- (146) Green, W. H. White Phosphors from a Silicate-Carboxylate Sol-Gel Precursor That Lack Metal Activator Ions. *Science* **1997**, *276* (5320), 1826–1828. <https://doi.org/10.1126/science.276.5320.1826>.
- (147) Davies, G.-L.; McCarthy, J. E.; Rakovich, A.; Gun'ko, Y. K. Towards White Luminophores: Developing Luminescent Silica on the Nanoscale. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (15), 7358. <https://doi.org/10.1039/c2jm16086b>.
- (148) Narisawa, M.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Kawai, T.; Kawamoto, Y.; Matsui, T.; Iwase, A. Influence of High-Temperature Oxidation on Photoluminescent Properties of White SiOC(-H) Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2014**, *391*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.005>.
- (149) Zhang, C.; Li, C.; Yang, J.; Cheng, Z.; Hou, Z.; Fan, Y.; Lin, J. Tunable Luminescence in Monodisperse Zirconia Spheres. *Langmuir* **2009**, *25* (12), 7078–7083. <https://doi.org/10.1021/la900146y>.
- (150) Lin, C.; Zhang, C.; Lin, J. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> Powders Prepared via the Pechini-Type Sol–Gel Process. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (8), 3300–3307. <https://doi.org/10.1021/jp066615l>.
- (151) Ogi, T.; Kaihatsu, Y.; Iskandar, F.; Wang, W.-N.; Okuyama, K. Facile Synthesis of New Full-Color-Emitting BCNO Phosphors with High Quantum Efficiency. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (17), 3235–3238. <https://doi.org/10.1002/adma.200702551>.
- (152) Zhang, X.; Li, L.; Lu, Z.; Lin, J.; Xu, X.; Ma, Y.; Yang, X.; Meng, F.; Zhao, J.; Tang, C. Effects of Carbon and Oxygen Impurities on Luminescence Properties of BCNO Phosphor. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97* (1), 246–250. <https://doi.org/10.1111/jace.12645>.
- (153) Katsui, H.; Harada, K.; Kondo, N.; Hotta, M. Preparation of Boron Carbon Oxynitride Phosphor Film via Laser Chemical Vapor Deposition and Annealing. *Surface and Coatings Technology* **2020**, *394*, 125851. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125851>.
- (154) Wakui, Y.; Takahashi, K.; Shan, Y. J.; Tezuka, K.; Imoto, H.; Hosokawa, S.; Shinozaki, N.; Ando, M.; Maekawa, H. Study on Effects of Carbon Impurities and Oxygen Vacancies in Amorphous Alumina Phosphor Prepared via a Solution Method. *Journal of Luminescence* **2015**, *157*, 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.040>.
- (155) Lin, C.; Yu, M.; Cheng, Z.; Zhang, C.; Meng, Q.; Lin, J. Bluish-White Emission from Radical Carbonyl Impurities in Amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared via the Pechini-Type Sol–Gel Process. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (1), 49–55. <https://doi.org/10.1021/ic700652v>.



- (156) Ogi, T.; Iwasaki, H.; Nandiyanto, A. B. D.; Iskandar, F.; Wang, W.-N.; Okuyama, K. Direct White Light Emission from a Rare-Earth-Free Aluminium–Boron–Carbon–Oxynitride Phosphor. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (21), 4297–4303. <https://doi.org/10.1039/C3TC32314E>.
- (157) Santos, C. N.; Mohr, D.; Silva, W. F.; de Camargo, A. S. S.; Eckert, H.; Li, M. S.; Vermelho, M. V. D.; Hernandez, A. C.; Ibanez, A.; Jacinto, C. Luminescent and Thermo-Optical Properties of Nd<sup>3+</sup>-Doped Yttrium Aluminoborate Laser Glasses. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106* (2), 023512. <https://doi.org/10.1063/1.3176503>.
- (158) Yoo, H. S.; Im, W. B.; Kang, J. H.; Jeon, D. Y. Preparation and Photoluminescence Properties of YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> Phosphor under VUV/UV Excitation. *Optical Materials* **2008**, *31* (2), 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.02.005>.
- (159) Maia, L. J. Q. Thin Films Preparation and Characterization of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System for Planar Optical Amplifiers, University of São Paulo - Institute of Physics, São Carlos, Brazil, 2006.
- (160) Guimarães, V. F. Preparation and Characterization of Yttrium Alumino-Borate Powders for the Development of a New Generation of Phosphors for Lighting, Université Grenoble Alpes - Institut Néel, CNRS, Grenoble, 2012.
- (161) Guimarães, V. F.; Maia, L. J. Q.; Gautier-Luneau, I.; Bouchard, C.; Hernandez, A. C.; Thomas, F.; Ferrier, A.; Viana, B.; Ibanez, A. Toward a New Generation of White Phosphors for Solid State Lighting Using Glassy Yttrium Aluminoborates. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (22), 5795–5802. <https://doi.org/10.1039/c5tc00237k>.
- (162) Guimarães, V. F.; Burner, P.; Maia, L. J. Q.; Ferrier, A.; Viana, B.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A. Preparation and Characterizations of Aluminoborates Powders for the Development of a New Generation of White Phosphors for Solid-State Lighting; Teherani, F. H., Look, D. C., Rogers, D. J., Eds.; San Francisco, California, United States, 2016; p 97490B. <https://doi.org/10.1117/12.2220397>.
- (163) Guimarães, V. F.; Salaün, M.; Burner, P.; Maia, L. J. Q.; Ferrier, A.; Viana, B.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A. Controlled Preparation of Aluminum Borate Powders for the Development of Defect-Related Phosphors for Warm White LED Lighting. *Solid State Sciences* **2017**, *65*, 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.011>.
- (164) Guimarães, V. F.; Sontakke, A. D.; Maia, L. J. Q.; Salaün, M.; Gautier-Luneau, I.; Ferrier, A.; Viana, B.; Ibanez, A. Photoluminescence Properties of Glassy Yttrium Aluminum Borate Powders: Dopant-Free Phosphors for Solid-State Lighting. *Journal of Luminescence* **2017**, *188*, 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.013>.
- (165) Pechini, M. P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US3330697A, 1967.
- (166) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of ‘Sol–Gel’ Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horiz.* **2016**, *3* (2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- (167) Salaün, M.; Sontakke, A. D.; Maurel, V.; Mouesca, J. M.; Barra, A. L.; Guimaraes, V. F.; Montouillout, V.; Viana, B.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A. Relation between Material Structure and Photoluminescence Properties in Yttrium–Aluminum Borates Phosphors. *MRS Bulletin* **2022**, *47* (3), 231–242. <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00195-0>.
- (168) Burner, P. Nouvelle génération de luminophores pour l’éclairage par LED, Université Grenoble Alpes - Institut Néel, CNRS, Grenoble, 2016.
- (169) Burner, P.; Sontakke, A. D.; Salaün, M.; Bardet, M.; Mouesca, J.-M.; Gambarelli, S.; Barra, A.-L.; Ferrier, A.; Viana, B.; Ibanez, A.; Maurel, V.; Gautier-Luneau, I. Evidence of Organic Luminescent Centers in Sol–Gel-Synthesized Yttrium Aluminum Borate Matrix Leading to Bright Visible Emission. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (45), 13995–13998. <https://doi.org/10.1002/anie.201706070>.
- (170) Sontakke, A. D.; Ferrier, A.; Burner, P.; Guimarães, V. F.; Salaün, M.; Maurel, V.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A.; Viana, B. Afterglow Luminescence in Wet-Chemically Synthesized Inorganic Materials: Ultra-Long Room Temperature Phosphorescence Instead of Persistent Luminescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (19), 4735–4739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01702>.

- (171) Sontakke, A. D.; Salaün, M.; Guimarães, V. F.; Ferrier, A.; Maia, L.; Gautier-Luneau, I.; Viana, B.; Ibanez, A. Broadband White Emitting Amorphous Yttrium-Aluminum-Borate Phosphors for High CRI w-LEDs; Kim, J. K., Krames, M. R., Tu, L.-W., Strassburg, M., Eds.; San Francisco, California, United States, 2017; p 1012409. <https://doi.org/10.1117/12.2253104>.
- (172) Sontakke, A. D.; Mouesca, J.-M.; Castaing, V.; Ferrier, A.; Salaün, M.; Gautier-Luneau, I.; Maurel, V.; Ibanez, A.; Viana, B. Time-Gated Triplet-State Optical Spectroscopy to Decipher Organic Luminophores Embedded in Rigid Matrices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (36), 23294–23300. <https://doi.org/10.1039/C8CP03952F>.
- (173) Gaffuri, P. Nouveaux matériaux pour des LED blanches éco-efficentes: hétérostructures à base de nanofils de ZnO et luminophores d'aluminoborates sans terres rares, Université de Grenoble - LMGP, Institut Néel, CNRS, Grenoble, 2021.
- (174) Gaffuri, P.; Salaün, M.; Gautier-Luneau, I.; Chadeyron, G.; Potdevin, A.; Rapenne, L.; Appert, E.; Consonni, V.; Ibanez, A. Rare-Earth-Free Zinc Aluminium Borate White Phosphors for LED Lighting. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (34), 11839–11849. <https://doi.org/10.1039/D0TC02196B>.



# Chapitre 2 :

## Optimisation de la synthèse de poudre aluminoborate par la méthode Pechini modifiée

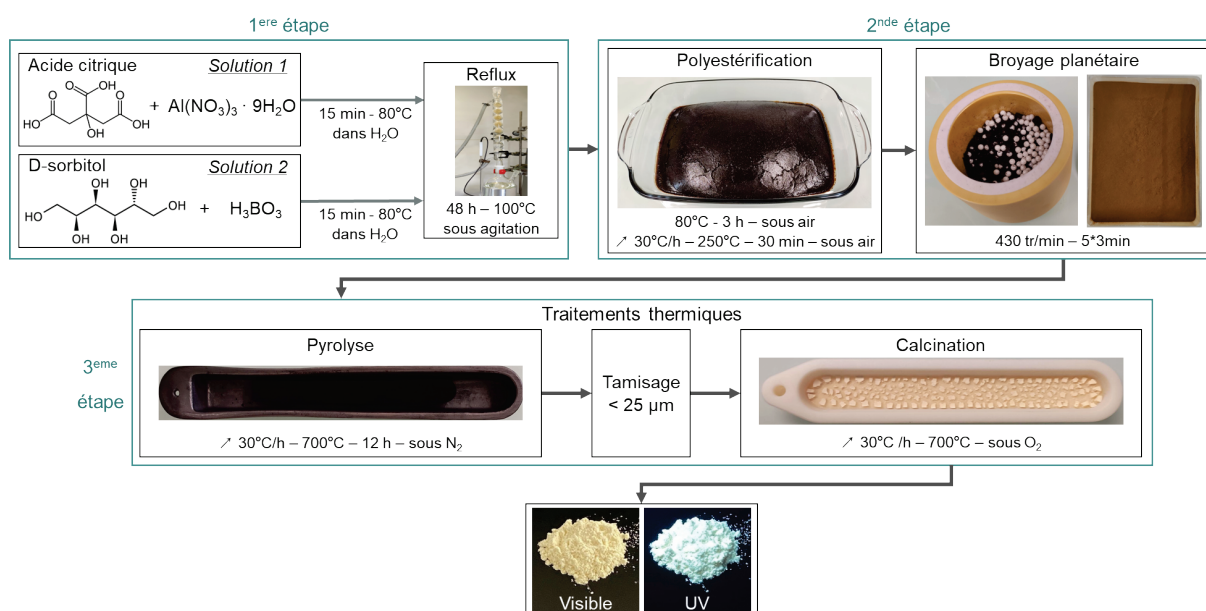
1. Synthèse de poudres luminescentes d'aluminoborate par la méthode Pechini modifiée .....	85
1.1. Présentation de la méthode Pechini modifiée .....	85
1.2. Propriétés structurales et morphologiques, distribution de taille de grains.....	89
2. Optimisation des ratios des précurseurs pour la synthèse des poudres AB par méthode Pechini modifiée .....	93
2.1. Etude de l'influence du ratio en précurseurs inorganiques Al/B ( $R_i$ ) .....	94
2.2. Etude de l'influence du ratio en précurseurs organiques Cit/Sorb ( $R_o$ ).....	95
2.3. Etude de l'influence du ratio précurseurs organiques/inorganiques [Cit+Sorb]/[Al+B] ( $R_{oi}$ ).....	100
3. Optimisation des conditions de calcination .....	103
3.1. Influence de la vitesse de chauffage .....	104
3.2. Optimisation de la température de calcination ( $T_{ca}$ ).....	106
3.3. Influence du taux d'oxygène durant la calcination .....	108
4. Influence de l'optimisation de la synthèse Pechini sur les propriétés des poudres AB .....	110
4.1. Comparaison de l'émission avant et après optimisation de la synthèse Pechini modifiée .....	110
4.2. Propriétés morphologiques, structurales et granulométriques .....	111
4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	112
4.4. Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps.....	113
5. Modulation de l'émission par la longueur d'onde d'excitation .....	115
6. Conclusion du chapitre.....	117
7. Références .....	119

Ce chapitre porte sur la synthèse de poudres aluminoborates luminescentes par la méthode Pechini modifiée et sur leur caractérisation. Plus spécifiquement, les différentes étapes de la synthèse, les traitements thermiques associés et les optimisations réalisées seront présentées. Puis nous détaillerons les résultats des différentes caractérisations : études morphologiques, granulométrie, diffraction des rayons X sur poudre, analyses thermiques (ATD, ATG) couplées à la spectrométrie de masse et comparaison des propriétés de PL. Des hypothèses concernant l'origine des propriétés de PL et leur évolution selon le mode de synthèse seront présentées en fin de chapitre, à partir d'analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) et de photoluminescence résolue en temps (*time-resolved photoluminescence*, TRPL).

# 1. Synthèse de poudres luminescentes d'aluminoborate par la méthode Pechini modifiée

## 1.1. Présentation de la méthode Pechini modifiée

La méthode Pechini, présentée brièvement dans le chapitre 1, va être décrite plus en détails dans ce paragraphe. Une attention particulière sera portée sur les modifications apportées au protocole de préparation de la poudre AB. La Figure 34 détaille le protocole de synthèse. Celle-ci peut être divisée en 3 étapes majeures, 1) Préparation d'une résine précurseur visqueuse ; 2) Obtention d'une poudre précurseur finement divisée ; 3) Traitements thermiques.



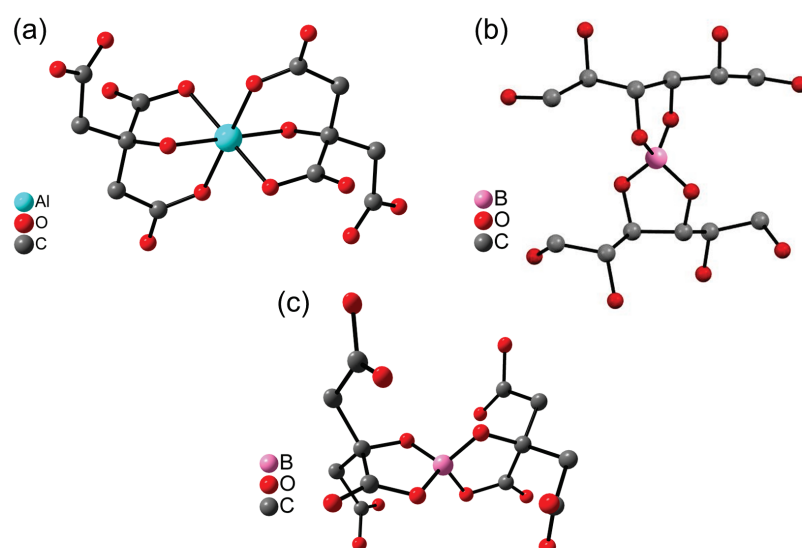
**Figure 34. Schéma de la synthèse Pechini modifiée pour la préparation de la poudre luminescente d'aluminoborate**

Sur la base des travaux précédents, présentés au Chapitre 1, le ratio molaire des différents composés a été fixé à 1 Al : 2 B : 9 Cit : 6 Sorb. Ce rapport sera par la suite étudié et optimisé.

Le mélange des précurseurs s'effectue dans deux solutions séparées afin d'optimiser les complexations des différents éléments. En premier lieu, l'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) est dissout dans 50 mL d'eau ultrapure (18 MOhms) sous agitation à 80°C avant l'introduction du nitrate d'aluminium nonahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (solution 1). De par le large excès d'acide citrique (9 Cit pour 1 Al), celui-ci complexe l'aluminium essentiellement sous forme d'espèce mononucléaire  $[\text{Al}(\text{Cit})_2]^{5-}$  par chélation de deux groupements carboxylates et un alcoolate (Figure 35a).<sup>1-3</sup>

Dans un bécher distinct, le sorbitol ( $C_6H_{14}O_6$ ) est également dissout dans 50 mL d'eau ultrapure sous agitation à 80°C. L'ajout d'acide borique est réalisé consécutivement, permettant au sorbitol de complexer le bore (solution 2).<sup>4</sup> Le grand nombre de fonctions alcools du sorbitol (hexane-1,2,3,4,5,6-hexol) lui permet de remplir un double rôle : dans un premier temps, il complexe le bore (Figure 35b), puis, après le mélange des solutions 1 et 2, il permet la réaction de polyestérification avec les fonctions carboxyliques libres de l'acide citrique. Cela a pour effet de bloquer efficacement le bore dans le réseau polymère final,<sup>5,6</sup> ce qui n'aurait pas été le cas avec l'éthylène glycol ( $C_2H_6O_2$ ) qui est habituellement utilisé dans la synthèse Pechini. Il est à noter qu'il a été reporté dans la littérature que le sorbitol est un complexant du bore plus efficace que d'autres stéréoisomères tels que le mannitol.<sup>7</sup>

Lorsque les deux solutions sont limpides, elles sont réunies et mélangées dans un ballon de 500 mL. Cette solution unique est alors portée à reflux à 100°C pendant 48 heures sous vive agitation. Le chauffage à reflux permet à l'aluminium et au bore d'être complexés efficacement par les ligands présents en excès dans la solution, en vue de l'étape suivante de polymérisation. A ce stade, la complexation du bore par l'acide citrique, comme déjà observée dans certaines structures cristallines et montrée Figure 35c, ne peut être exclue.<sup>8</sup> De plus, pour les structures du bore complexé avec le citrate<sup>9</sup> et l'hexane-1,2,3,4,5,6-hexol<sup>10</sup> (sorbitol ou mannitol), les fonctions carboxylates ou alcools libres coordonnent des métaux (comme Li, Ca, Zn, Cs...) suggérant la possibilité d'obtenir un oligomère inorganique par complexation avec les cations aluminium en plus de la polyestérification.



**Figure 35. Proposition de modèles pour la complexation des cations aluminium et bore inspirée des structures cristallines connues : complexes (a)  $[Al(Cit)_2]^{5-}$ ; <sup>3</sup> (b)  $[B(Sorb)_2]^-$ ; <sup>10</sup> (c)  $[B(Cit)_2]^{5-}$  <sup>9</sup>**

La polyesterification étant une réaction d'équilibre, le maintien d'un large excès d'eau pendant le chauffage permet de limiter fortement la croissance du réseau polymérique et permet ainsi la formation de petits oligomères. Un dégagement de fumées rousses par la colonne de refroidissement, dû à l'évacuation des NO<sub>x</sub> (principalement NO et NO<sub>2</sub>) provenant du précurseur de nitrate d'aluminium, survient après quelques heures.<sup>11</sup> Le reflux est arrêté au bout de 48 heures, la solution est alors devenue légèrement visqueuse avec une couleur jaune-orangée. C'est la fin de la première étape.

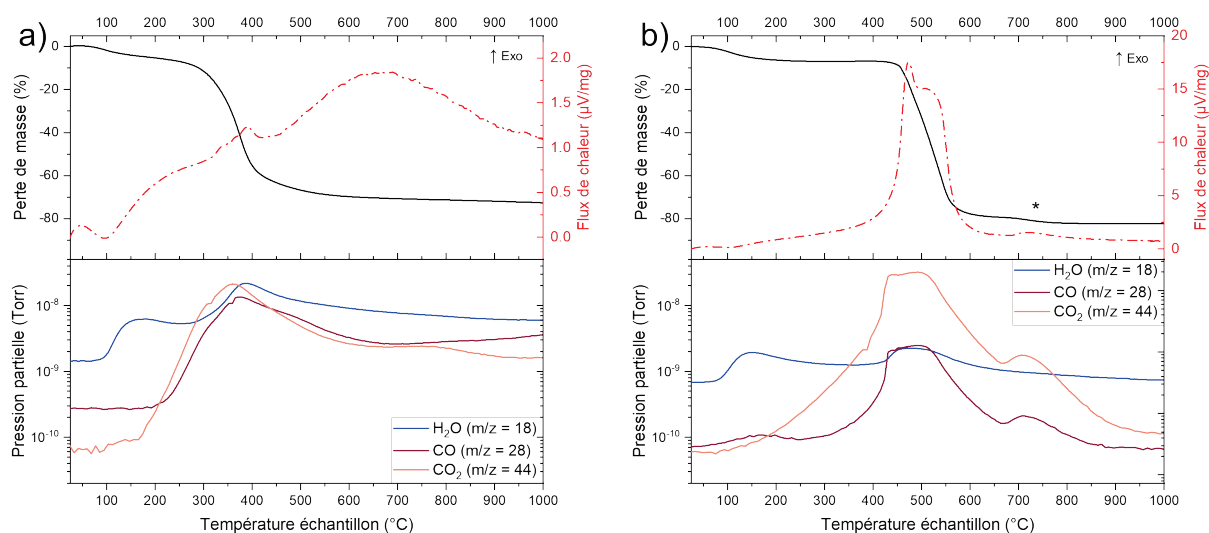
Cette solution est alors placée dans une étuve ventilée à 80°C pendant 3 heures afin d'évaporer l'eau et ainsi amorcer la polyestérification entre les groupes carboxyliques libres de l'acide citrique et alcools du sorbitol. L'étape d'évaporation à 80°C est suivie d'un traitement thermique à 250°C pendant 30 minutes avec une rampe de montée contrôlée de 30°C/h sous air brassé. Ce traitement entraîne un dégagement de CO<sub>2</sub> provenant de la décarboxylation des citrates du polymère et conduit à la formation d'un solide marron expansé et friable. Ce solide subit alors un broyage planétaire dans un bol en oxyde de zirconium, avec des billes de différents diamètres ( $\varnothing_1 = 5$  mm et  $\varnothing_2 = 10$  mm) également en zircone. Ce broyage conduit à l'obtention d'une fine poudre marron que l'on appellera « poudre précurseur » par la suite.

Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail aux traitements thermiques permettant de passer de la poudre précurseur à la poudre luminescente et plus particulièrement sur le choix d'effectuer deux traitements thermiques. Généralement, la méthode Pechini n'implique qu'une seule étape de calcination, après la formation du polymère, afin de former l'oxyde désiré.<sup>12</sup> Lors des premiers travaux sur les matrices YAB,<sup>13</sup> il a été montré que cette oxydation exothermique conduit à la présence de points chauds engendrant des microcristallisations accompagnées de pertes de centres émetteurs.

Pour éviter ce phénomène, un traitement thermique par pyrolyse jusqu'à 700°C sous atmosphère de diazote est réalisé avant la calcination. La rampe de montée en température est lente et fixée à 30°C/h pour éviter l'emballement de la décomposition par autocombustion d'une partie de l'organique. Suite à la pyrolyse, une calcination jusqu'à 700°C sous atmosphère de dioxygène avec la même rampe de montée à 30°C/h est réalisée afin d'obtenir des poudres luminescentes.

Les ATD-TG-SM de la pyrolyse et de la calcination sont présentées respectivement sur la Figure 36a et b.





**Figure 36. ATD-TG-SM (a) pyrolyse de la poudre précurseur effectuée à 10°C/min sous atmosphère N<sub>2</sub>, (b) calcination de la poudre préalablement pyrolysée jusqu' à 700°C (30°C/h) effectuée à 10°C/min sous atmosphère O<sub>2</sub>**

Lors de la pyrolyse (Figure 36a), après la déshydratation (<200°C), la réaction est faiblement exothermique et s'étale sur toute la gamme de température comme le montre la courbe ATD. Cependant, la majeure partie de l'organique est éliminée entre 300°C et 500°C sous forme d'H<sub>2</sub>O, de CO et de CO<sub>2</sub> avec un dégagement dans les mêmes proportions. À la fin de la pyrolyse (700°C), la perte de masse est de 71%. La poudre noire issue de la pyrolyse contient alors du noir de carbone et autres résidus carbonés de type pyrolytique.

Puis, durant la calcination (Figure 36b), les résidus organiques sont majoritairement éliminés entre 400°C et 650°C, température plus haute que lors de la pyrolyse. La décomposition de l'organique conduit principalement à un dégagement gazeux de CO<sub>2</sub>, et de CO en plus faible quantité (un ordre de grandeur) caractéristique d'une combustion complète. La faible quantité d'eau dégagée lors de cette combustion suggère que les molécules organiques sont bien de type pyrolytique (faiblement hydrogéné).

Le flux de chaleur dégagé lors de cette calcination est intense mais concentré sur un domaine de température plus étroit que lors de la calcination directe (Annexe 2, page 220). Il faut noter une dernière faible perte de masse (réaction exothermique) à 700°C, indiquée par un « \* » sur la Figure 36b. Nous montrerons par la suite qu'elle correspond à la perte des centres luminescents piégés dans la matrice inorganique. En effet, les poudres subissant une calcination au-delà de 700°C sont très peu ou pas luminescentes. La perte de masse lors de cette calcination est de 80%. Les pertes combinées de la pyrolyse et de la calcination correspondent à une perte de masse totale de 94%, équivalente à celle de la calcination directe présentée dans l'Annexe 2. (page 220).

Les paramètres de calcination présentés ici ont ensuite été optimisés et seront présentés dans la suite de ce chapitre.

## 1.2. Propriétés structurales et morphologiques, distribution de taille de grains

Ce paragraphe va décrire l'évolution de la structure et de la morphologie de la poudre obtenue à chaque étape, à partir de l'étape du broyage du solide expansé. Nous nous intéresserons également à la distribution de taille de grains qui est un paramètre important pour la PL des poudres AB. En effet, le contrôle et la réduction du diamètre des grains et de la largeur de distribution de taille des particules est nécessaire pour obtenir une oxydation homogène de la poudre lors de sa calcination et pour faciliter sa dispersion dans le polymère, étude qui sera présentée dans le chapitre 4.

Les mesures de granulométrie ont été réalisées avec un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 équipé d'un laser rouge et d'une diode bleue avec une limite de la mesure de l'ordre du micromètre. Les principaux paramètres caractérisant la distribution de taille des particules en granulométrie qui seront utilisés dans ce chapitre pour décrire la poudre aux différentes étapes de la synthèse sont les suivants :

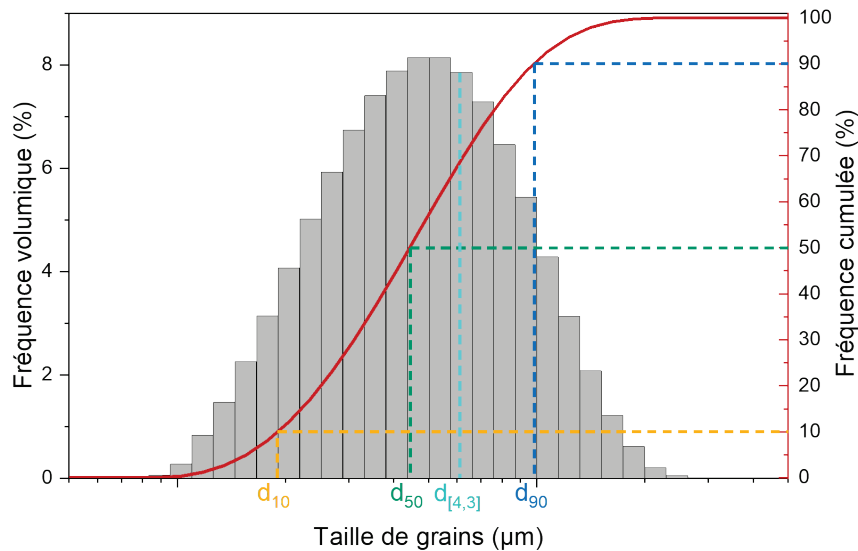
- Le  $d_{[4,3]}$  est le diamètre moyen d'une distribution de taille de particules exprimée en volume (ou le diamètre de De Brouckere) dont le calcul se fait en suivant l'Equation 4.

$$d_{[4,3]} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (4)$$

Avec  $n_i$  la fréquence d'occurrence des particules de classe de taille  $i$ , de diamètre moyen  $d_i$ .

- Les  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  correspondent respectivement au dixième percentile, à la médiane et au quatre-vingt-dixième percentile de la distribution granulométrique.

Ces paramètres sont présentés sur la Figure 37, pour une distribution de taille de grains arbitraire, représentée en échelle logarithmique sur l'axe des abscisses. L'ordonnée gauche correspond à la fréquence volumique d'occurrence d'une classe de taille de grains (une barre de l'histogramme correspondant à un intervalle de valeurs). L'ordonnée droite est la somme des fréquences volumiques, permettant de placer les abscisses des  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ .

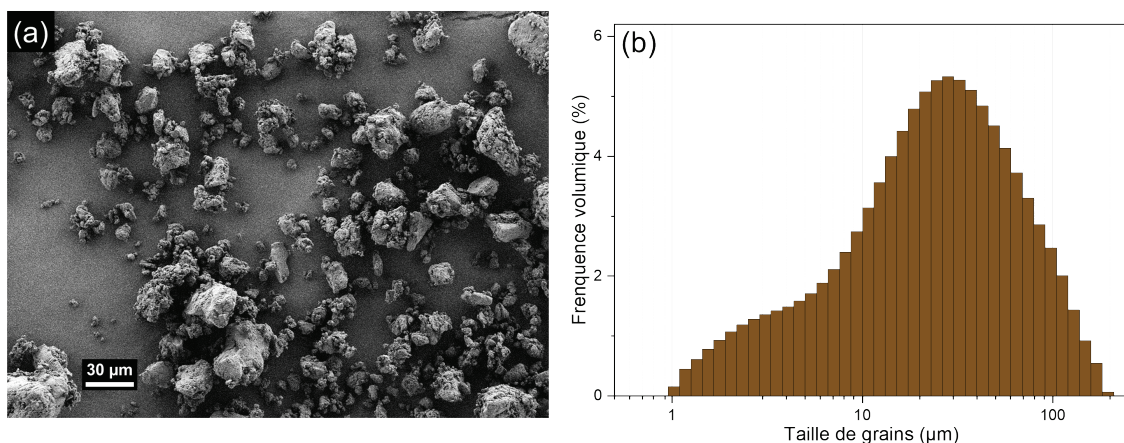


**Figure 37. Paramètres utilisés pour décrire une distribution de taille de grains :  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{[4,3]}$**

- Le span est l'indice qui renseigne sur l'étalement de la distribution granulométrique (Equation 5). Celle-ci est d'autant plus large que le span est élevé. Ce paramètre n'a de valeur que sur une population monomodale de particules.

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (5)$$

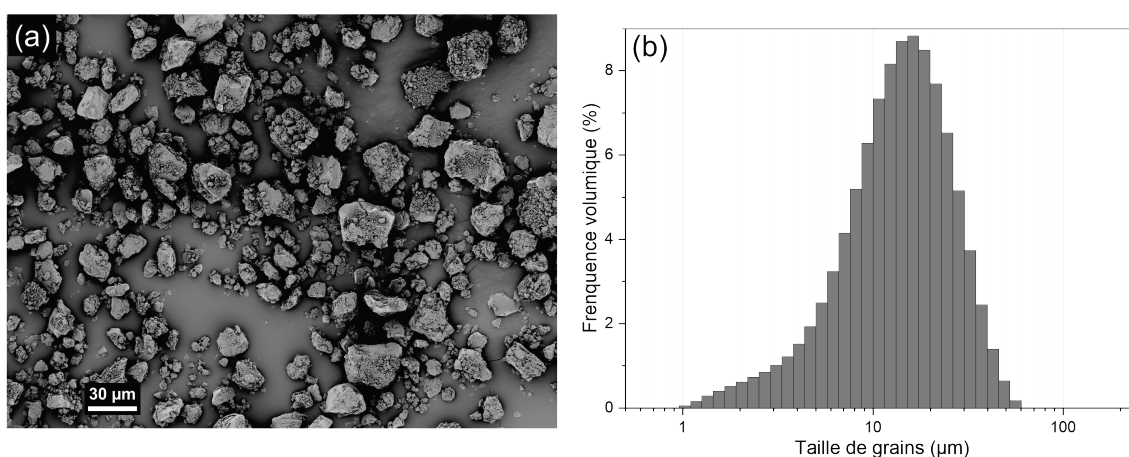
La Figure 38 est composée d'une image enregistrée au microscope électronique à balayage (MEB) présentant la poudre précurseur (avant pyrolyse) après broyage, en regard de la dispersion de taille des particules, mesurée par granulométrie laser. Le diamètre moyen en volume vaut  $d_{[4,3]} = 56 \mu\text{m}$  et le cliché MEB permet de visualiser cette distribution polydispense.



**Figure 38. (a) Cliché MEB et (b) granulométrie de la poudre précurseur**

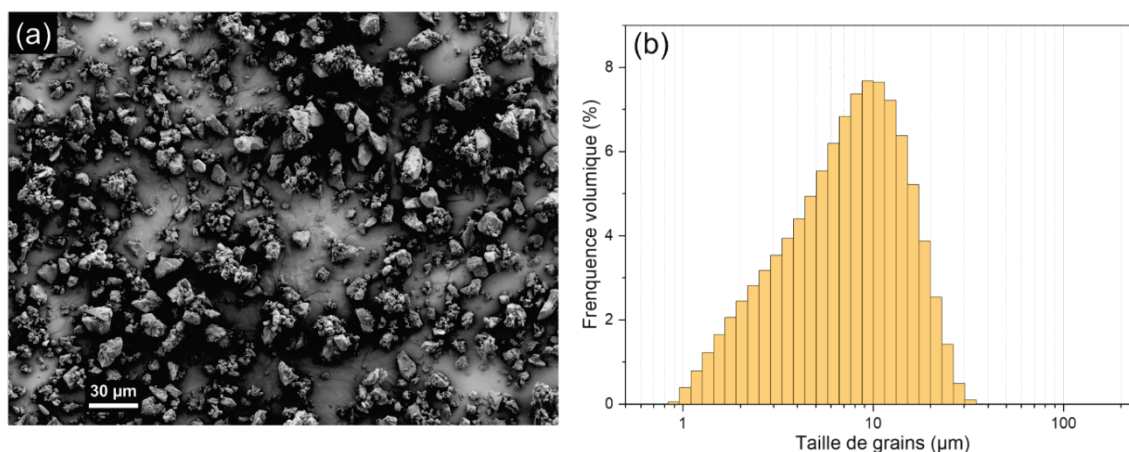
La pyrolyse effectuée sur cette poudre précurseur conduisant à la décomposition et l'élimination de la grande majorité des composés organiques (perte de masse de 70 %) divise la masse par environ 3. Ce traitement thermique conduit également à une densification de la

matrice, passant d'une masse volumique de  $1,51 \text{ g/cm}^3$  à  $1,82 \text{ g/cm}^3$ . Ces valeurs de masses volumiques ont été obtenues à l'aide un pycnomètre à hélium (Annexe 1.6. page 216). La poudre pyrolysée a été tamisée à sec avec un tamis métallique. Les grains dont le diamètre est inférieur à  $25 \mu\text{m}$  ont été sélectionnés. La taille moyenne des grains s'en trouve diminuée comme on le voit sur l'image MEB de la Figure 39. Le diamètre moyen de cette poudre pyrolysée est ainsi réduit à  $d_{[4,3]} = 17 \mu\text{m}$  par l'élimination de l'organique et le tamisage. Ce dernier a conduit à l'affinement de la distribution de taille des particules comme illustré sur la Figure 39b.



**Figure 39. (a) Cliché MEB et (b) granulométrie de la poudre pyrolysée**

Finalement, la calcination de la poudre pyrolysée conduit encore à une perte de masse importante (masse initiale de la poudre pyrolysée divisée par 5 d'après l'ATG de la Figure 36b). De plus, la masse volumique de la poudre augmente en raison de l'élimination presque totale de la partie carbonée résiduelle et de la densification du réseau inorganique ( $2,34 \text{ g/cm}^3$ ). Après ce traitement thermique, la taille de grains est à nouveau réduite ( $d_{[4,3]} = 9 \mu\text{m}$ ) et la distribution de taille reste étroite comme on peut le voir sur la Figure 40.



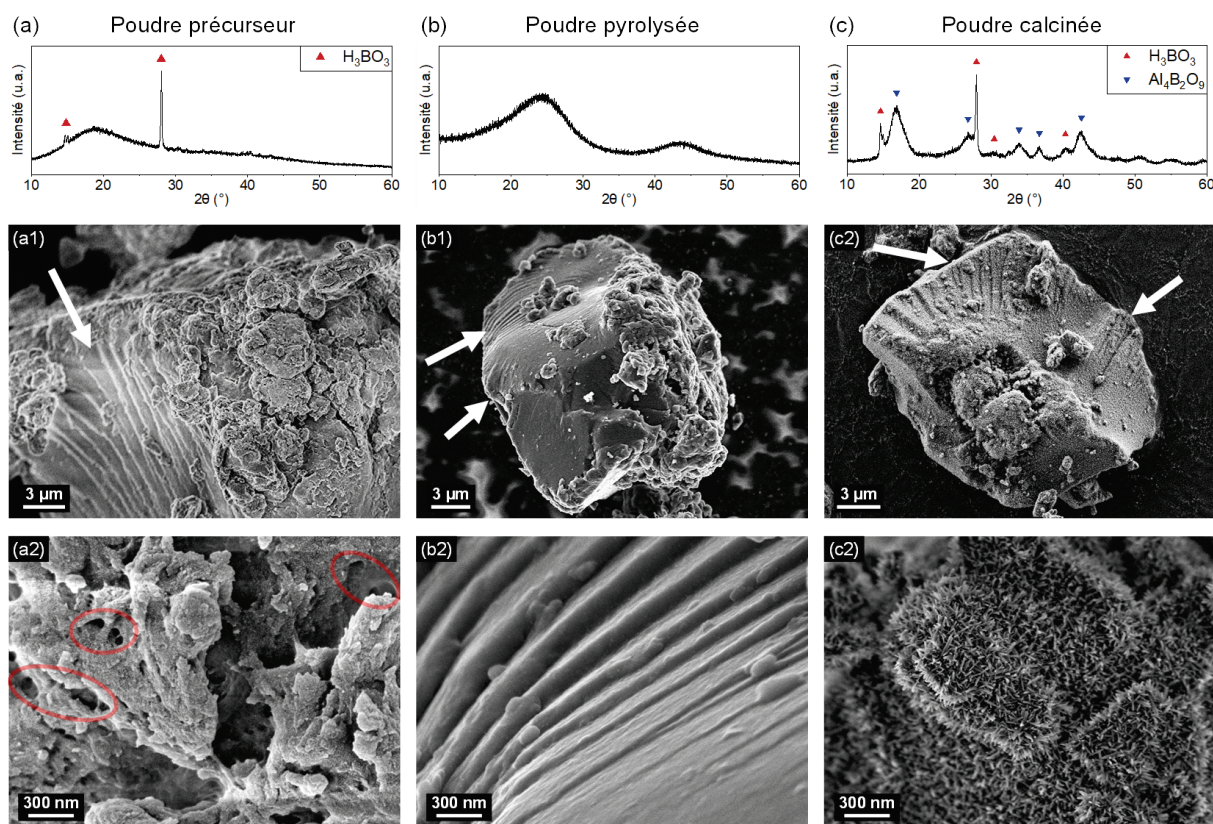
**Figure 40. (a) Cliché MEB et (b) granulométrie de la poudre calcinée**

Le Tableau 4 regroupe les informations présentées dans cette partie. En résumé, la dispersion de taille de grains a été réduite par le tamisage de la poudre pyrolysée. **Par ailleurs, chaque traitement thermique conduit à une densification de la matrice qui s'accompagne d'une diminution du  $d_{[4,3]}$  concomitante avec une diminution de la quantité de résidus organiques** (ATG Figure 36, page 88).

**Tableau 4. Diamètre moyen en volume et masse volumique caractérisant la poudre au cours des différentes étapes des traitements thermiques**

Etape	$d_{[4,3]}$ ( $\mu\text{m}$ )	Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Poudre précurseur	56	1,51
Poudre pyrolysée (tamisée)	17	1,82
Poudre calcinée	9	2,34

Après l'étude de l'évolution de la granulométrie, nous allons nous intéresser à la relation structure-morphologie de la poudre aux différentes étapes de traitements thermiques, en reliant les informations données par la DRX aux clichés MEB associés (Figure 41).



**Figure 41. Diffractogrammes de rayons X et clichés MEB associés pour chaque étape des traitements thermiques : (a) (a1) (a2) poudre précurseur (b) (b1) (b2) poudre pyrolysée (c) (c1) (c2) poudre calcinée. Les flèches blanches indiquent les fractures conchoïdales et les cercles rouges montrent la porosité de différente taille**

Le diffractogramme de rayons X réalisé sur la poudre précurseur (Figure 41a) présente une bande large centrée sur  $20^\circ$  en  $2\theta$  caractéristique d'un composé amorphe. Des fractures conchoïdales, caractéristiques des matériaux vitreux illustrent cela sur la Figure 41a<sub>1</sub>. On observe cependant sur le diffractogramme de rayons X, deux pics, un de faible intensité à  $2\theta = 15^\circ$  et un pic plus intense à  $2\theta = 28^\circ$  (marqués par un triangle rouge ascendant) attribués à la cristallisation de la phase  $H_3BO_3$ . Sur la photo MEB de la Figure 41a<sub>2</sub> réalisée à fort grossissement, nous pouvons voir la porosité de cette poudre (des pores de différentes tailles sont mis en évidence par des cercles rouges), due aux dégazages ( $CO_2$ ) ayant lieu lors de la décarboxylation des citrates. Le diffractogramme de la poudre pyrolysée montre qu'elle est amorphe, avec une fois de plus, la présence de fractures conchoïdales visibles sur le cliché de la Figure 41b<sub>3</sub>, caractéristiques des matériaux vitreux. La poudre calcinée luminescente (Figure 41c) a un aspect similaire à celle pyrolysée et présente également des fractures conchoïdales (Figure 41c<sub>2</sub>). Cela montre qu'elle conserve les propriétés des matériaux vitreux. Certains grains présentent cependant une fine cristallisation de surface sous forme de nanofils (Figure 41c<sub>3</sub>) d'une dizaine de nanomètres de diamètre (mesure réalisée sur des clichés de microscopie électronique à transmission, MET, Annexe 1.9. page 217), attribuée à la phase  $Al_4B_2O_9$ <sup>14,15</sup> (PDF : 01-079-1477) détectée par DRX (Figure 41c<sub>1</sub>-triangles bleus descendants). La largeur importante des pics de diffraction correspondants est due à la taille nanométrique des cristallites. De plus, une recristallisation partielle du  $H_3BO_3$  sous forme de sassolite (PDF : 00-030-0199)<sup>16</sup> est également mise en évidence sur ce diffractogramme de rayons X, notamment avec le pic intense à  $28^\circ$ . L'hydrolyse des borates de la matrice due à l'humidité atmosphérique en est à l'origine. En effet la diffraction en température ne montre pas de cristallisation de sassolite au cours de la calcination (Annexe 4. page 222). Par la suite, grâce à des caractérisations similaires sur de nombreux échantillons, nous considérerons que la morphologie, la structure et la granulométrie des poudres pyrolysées et calcinées présentées ultérieurement sont semblables à celles présentées dans ce paragraphe.

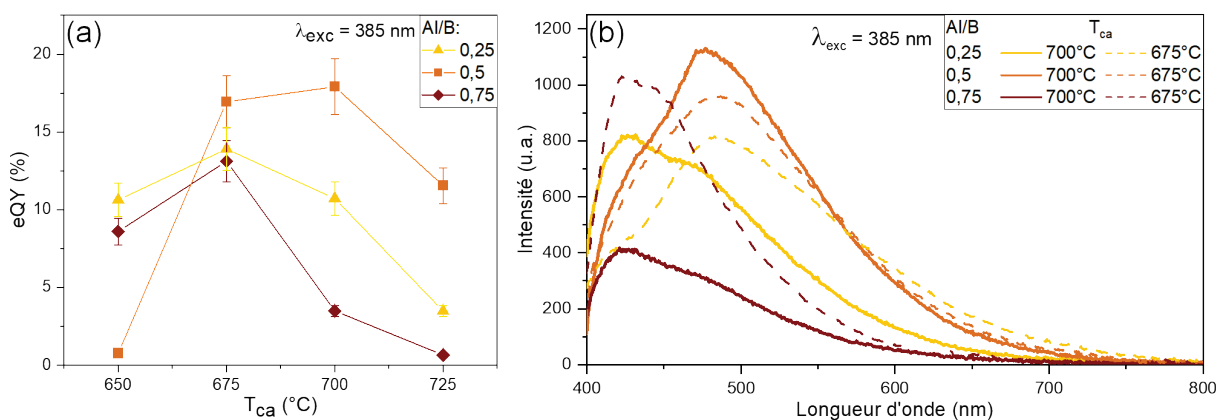
## 2. Optimisation des ratios des précurseurs pour la synthèse des poudres AB par méthode Pechini modifiée

Dans cette partie, dans l'objectif d'améliorer les propriétés optiques en termes de performances et de paramètres photométriques, les quantités de précurseurs pour la réalisation de la synthèse Pechini modifiée des poudres AB ont été optimisées et les résultats vont être présentés. Notons que, dans toute cette partie, la longueur d'onde d'excitation

choisie pour l'étude des propriétés optiques correspond à celle d'une LED UV commerciale,  $\lambda_{exc} = 385$  nm. Tout d'abord, dans la continuité des travaux menés par Pierre Gaffuri,<sup>16</sup> l'effet du changement de ratio en précurseurs inorganiques ( $R_i = \frac{Al}{B}$ ) sur les propriétés de luminescence de la poudre a été étudié. Puis, l'influence des ratios en précurseurs organiques, c'est-à-dire de l'acide citrique et du sorbitol a été considérée. Ainsi, le ratio en précurseurs organiques  $R_o = \frac{Cit}{Sorb}$  et le rapport des précurseurs organiques sur les précurseurs inorganiques  $R_{o/i} = \frac{Cit + Sorb}{Al+B}$  ont été explorés en parallèle.

### 2.1. Etude de l'influence du ratio en précurseurs inorganiques Al/B ( $R_i$ )

Les modificateurs de réseau  $Y^{3+}$  et  $Zn^{2+}$  présents respectivement dans les matrices YAB et ZAB ont été retirés de la synthèse de la poudre AB. Il convient donc de vérifier l'aptitude de la matrice aluminoborate à piéger les centres émetteurs de PL présentés dans le chapitre 1, qui seraient de nature similaire aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) responsables de l'émission dans la matrice YAB.<sup>17,18</sup> Les travaux précédents menés sur le ratio en précurseurs inorganiques (aluminium et bore)  $R_i = Al/B$ , dans les matrices ZAB et AB lors de la thèse de Pierre Gaffuri<sup>16</sup> ont été utilisés et repris au début de cette thèse. Des poudres synthétisées par la méthode Pechini modifiée avec différents ratios  $R_i$  (0,25 ; 0,5 ; 0,75) ont été calcinées à quatre températures  $T_{ca} = 650^\circ\text{C}$ ,  $675^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  et  $725^\circ\text{C}$ . Les propriétés optiques de ces échantillons sont présentées sur la Figure 42 : d'un côté les rendements quantiques externes (eQY) des échantillons calcinés aux températures précédemment citées (Figure 42a) et de l'autre les spectres d'émission des poudres avec les différents  $R_i$ , calcinées aux températures conduisant aux eQY les plus élevés :  $675^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  (Figure 42b).



**Figure 42. (a) eQY des poudres synthétisées avec les différents ratios  $R_i$  et calcinées à  $650^\circ\text{C}$ ,  $675^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  et  $725^\circ\text{C}$  (b) Spectres d'émission des poudres synthétisées avec les ratios  $R_i = 0,25$  ;  $0,5$  et  $0,75$  calcinées à  $700^\circ\text{C}$  et  $675^\circ\text{C}$**

Le rendement quantique externe maximal ( $17,9\% \pm 1,8\%$ ) a été atteint pour la poudre au ratio  $R_i = 0,5$  avec une calcination à  $700^\circ\text{C}$  (Figure 42a). Pour les ratios  $R_i = 0,25$  et  $0,75$  c'est la  $T_{ca}$  de  $675^\circ\text{C}$  qui conduit au meilleur eQY. Pour une calcination à  $700^\circ\text{C}$ , la bande d'émission de la poudre préparée avec  $R_i = 0,5$  est plus large et décalée vers les grandes longueurs d'onde que celles des poudres avec  $R_i = 0,25$  et  $0,75$  (Figure 42b). Les spectres en pointillés correspondent aux poudres calcinées à  $675^\circ\text{C}$ . Pour le ratio  $R_i = 0,25$ , l'augmentation de la  $T_{ca}$  de  $675^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  a un effet hypsochrome, alors que pour les ratios supérieurs, ( $0,5$  et  $0,75$ ), le profil spectral est légèrement affiné mais reste centré sur la même longueur d'onde maximale qu'à  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$  (respectivement  $477\text{ nm}$  et  $425\text{ nm}$ ). La modification du ratio  $R_i$  conduit à des changements au niveau du piégeage des centres émetteurs et donc à une modification de l'évolution de l'émission en fonction de la température de calcination.

En s'appuyant sur les propriétés optiques présentées dans ce paragraphe, **ces synthèses ont permis de sélectionner le ratio  $R_i$  (Al/B) = 0,5 et la température de calcination  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$  comme valeurs références pour les optimisations basées sur les quantités de précurseurs organiques.** Ce choix a été motivé par les objectifs qui, rappelons-le, sont d'obtenir un spectre d'émission large couvrant le domaine du visible sous excitation LEDs UV et/ou bleue commerciales avec les meilleures performances optiques.

## 2.2. Etude de l'influence du ratio en précurseurs organiques Cit/Sorb ( $R_o$ )

Après avoir étudié le ratio des précurseurs inorganiques, spécifiques à la capacité à piéger les centres émetteurs dans la matrice AB, une seconde étude sur les ratios de précurseurs organiques a été menée. En effet, ces précurseurs organiques étant à l'origine de la formation des centres émetteurs il est apparu important d'étudier leur influence sur la PL des poudres AB. La modification du ratio  $R_o = \frac{\text{Cit}}{\text{Sorb}}$ , initialement fixé à  $R_o = 1,5$  peut faire évoluer la réaction de polymérisation et conduire à un réseau plus ou moins ramifié en changeant le nombre de fonctions carboxyles et hydroxyles disponibles. Comme précédemment, l'étude des propriétés optiques, en particulier du profil spectral de l'émission de photoluminescence et du rendement quantique ont été les facteurs permettant de sélectionner le ratio « optimal ».

Le Tableau 5 détaille les rapports molaires en précurseurs des échantillons préparés pour étudier le ratio  $R_o$  variant de  $0,5$  à  $2$  avec les autres ratios  $R_i$  et  $R_{o/i}$  ( $= \frac{\text{Cit} + \text{Sorb}}{\text{Al+B}}$ ) fixés



respectivement à la valeur optimisée de  $R_i = 0,5$  et à la valeur initiale de la synthèse Pechini de  $R_{o/i} = 5$ .

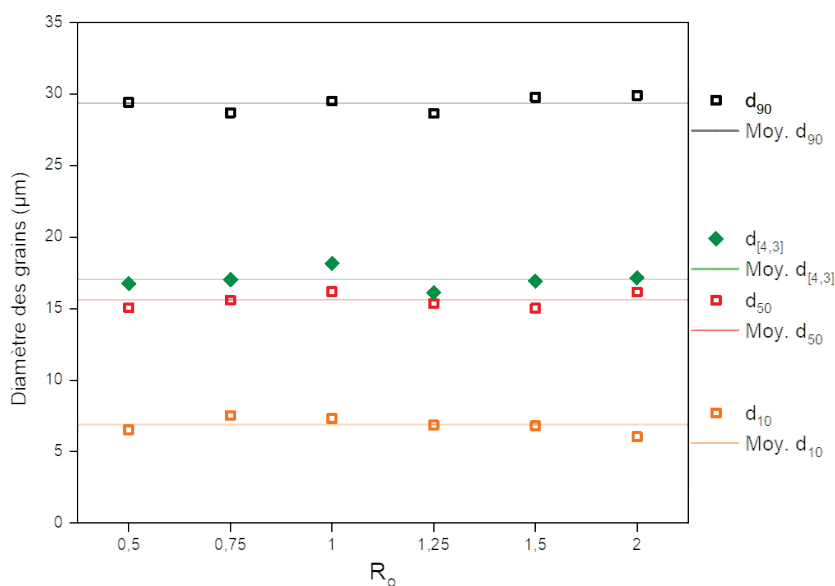
**Tableau 5. Ratios molaires en précurseurs, nitrate d'aluminium, acide borique, acide citrique et sorbitol utilisés pour la préparation des échantillons avec  $R_o$  variant de 0,5 à 2**

$R_o = \frac{\text{Cit}}{\text{Sorb}}$	Al	:	B	:	Cit	:	Sorb
0,5	1	:	2	:	5	:	10
0,75	1	:	2	:	6,4	:	8,6
1	1	:	2	:	7,5	:	7,5
1,25	1	:	2	:	8,3	:	6,7
<b>1,5*</b>	<b>1</b>	:	<b>2</b>	:	<b>9</b>	:	<b>6</b>
2	1	:	2	:	10	:	5

**\*échantillon initial :  $AB_{ini}$** , ratio molaire pour Cit et Sorb utilisé pour les matrices YAB et ZAB

Au cours de ces synthèses, la granulométrie des poudres pyrolysées a été, comme cela a été précisé en début de ce chapitre, imposée par tamisage avant de réaliser la calcination afin que la distribution de taille de grains soit étroite. La Figure 43 présente les principaux paramètres ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  et le  $d_{[4,3]}$ ) décrivant la distribution de taille des particules des poudres AB pyrolysées issues des synthèses mises en œuvre avec différents ratios  $R_o$ . Les particules n'étant pas sphériques, il faut tenir compte du fait que des approximations sont réalisées pour obtenir ces données. Cependant, comme le but de ces mesures de granulométrie est de comparer les tailles de grains entre les différents échantillons, on peut considérer que l'erreur de mesure est semblable pour tous les ratios. En effet, à partir de l'étape de pyrolyse tous les échantillons ont la même structure cristallographique (diffractogrammes de rayons X présentés en Annexe 5. page 223) et la même morphologie (comme nous pourrons le voir sur les clichés MEB de la Figure 56 page 111), aussi, la comparaison présentée ici a bien un sens qualitatif malgré les approximations considérées.

Tous les échantillons ont des distributions de taille de grains similaires caractérisées par des paramètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ , et  $d_{90}$  ayant des valeurs quasiment identiques, le diamètre moyen en volume est d'environ  $d_{[4,3]} = 17 \mu\text{m}$  pour tous les échantillons. On peut donc considérer que la taille de grains est un facteur constant dans cette étude.

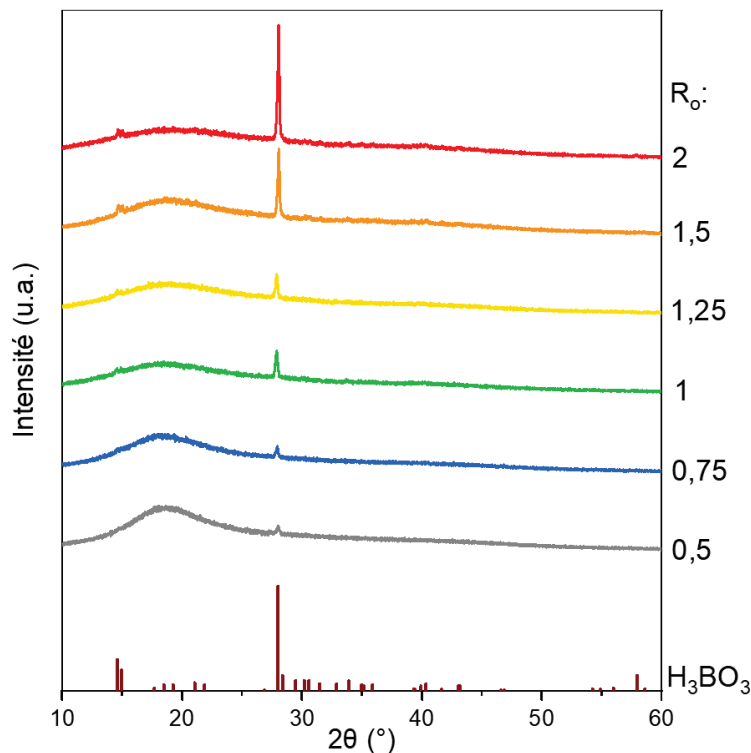


**Figure 43. Diamètres moyens en volume, dixièmes percentiles, médianes et quatre-vingt-dixièmes percentiles des poudres AB pyrolysées avec un ratio  $R_o$  variant de 0,5 à 2**

Pour tous les ratios  $R_o$ , le tamisage mécanique censé éliminer les grains de taille supérieure à 25  $\mu\text{m}$  a été efficace puisque la valeur du  $d_{90}$  est de 29  $\mu\text{m}$ . Compte tenu de la morphologie des grains, non sphériques, des diamètres ont été mesurés comme étant supérieurs à 25  $\mu\text{m}$  pour certaines particules. Cela provient de la forme allongée de certains grains qui peuvent alors passer le tamis dans le sens du méso-diamètre (diamètre de Ferret<sup>f</sup> minimal), inférieur à 25  $\mu\text{m}$  mais présentant un exo-diamètre supérieur à 25  $\mu\text{m}$ , enregistré lors de la mesure en granulométrie laser.

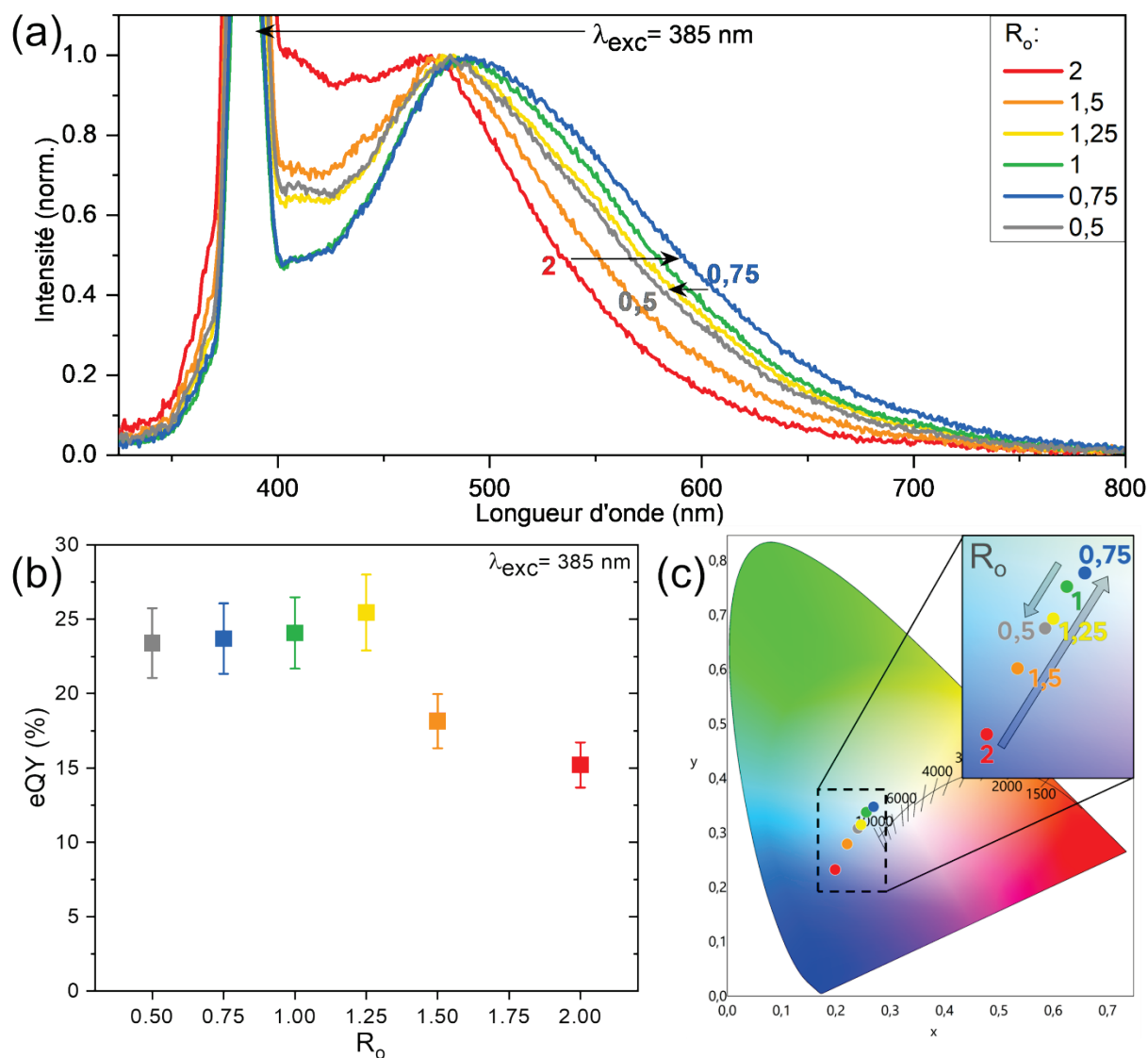
La Figure 44 présente les diffractogrammes de rayons X réalisés sur les poudres précurseurs (obtenues en fin de l'étape 2, Figure 34 page 85). Elle montre clairement que l'intensité du pic caractéristique de la cristallisation de l'acide borique ( $2\theta=28^\circ$ ) diminue fortement avec l'augmentation du ratio  $R_o$ . Le bore serait mieux conservé dans la matrice de la poudre précurseur pour des  $R_o$  faibles. En effet, la diminution du rapport Cit/Sorb correspond à une augmentation de la quantité de sorbitol au détriment de l'acide citrique qui induit une meilleure complexation du bore. Cependant, les DRX sur poudre effectuées après pyrolyse et calcination ne montrent pas d'évolution avec la variation du ratio  $R_o$  et restent identiques à celles présentées sur la Figure 41 (Annexe 5, page 223).

<sup>f</sup> Le diamètre de Féret est la distance comprise entre deux tangentes parallèles dans une projection de la particule. Les diamètres de Féret maximum et minimum donnent respectivement la « longueur » et « largeur ».<sup>190</sup>



**Figure 44. Diffractogrammes de rayons X des poudres précurseurs avec un ratio  $R_0$  variant de 0,5 à 2**

A présent nous allons nous intéresser aux spectres d'émission obtenus pour les poudres luminescentes préparées avec différents ratios  $R_0$  ainsi qu'aux eQYs et coordonnées trichromatiques associées, présentés sur la Figure 45. Le spectre d'émission de l'échantillon initial ( $R_0 = 1,5$  en orange) présente une large bande d'émission s'étendant du domaine du bleu à celui du jaune. En diminuant  $R_0$  de 2 à 0,75 l'émission est progressivement élargie et décalée vers les plus grandes longueurs d'onde de 55 nm. Ceci se traduit par une modification de la position des coordonnées trichromatiques de ces différents échantillons sur le diagramme de chromaticité CIE (Figure 45c). En effet, avec  $R_0$  diminuant de 2 à 0,75 l'émission des poudres luminescentes est de plus en plus chaude, le point couleur est déplacé vers le jaune. Toutefois pour  $R_0 = 0,5$ , la bande d'émission est plus étroite et correspond à une température de couleur qui, à nouveau, devient plus froide avec un point couleur déplacé vers le bleu. L'eQY maximal ( $25,4\% \pm 2,5\%$ ) est obtenu pour l'échantillon à  $R_0 = 1,25$  (Figure 45b) et évolue peu pour des ratios inférieurs. En revanche, en augmentant  $R_0$  au-delà de 1,25, l'eQY diminue jusqu'à  $15,2\% \pm 1,5\%$  (pour  $R_0 = 2$ ).



**Figure 45. (a) Spectres d'émission normalisés (b) eQYs (c) coordonnées trichromatiques des poudres luminescentes AB avec un ratio  $R_0$  variant de 0,5 à 2**

Par ailleurs, durant les synthèses, il a été remarqué que les échantillons préparés avec  $R_0 < 1$  menaient à des solides marron moins expansés et plus durs, après la polyesterification. Par conséquent, le broyage s'est avéré moins efficace et les pertes lors du tamisage ont été plus importantes pour obtenir la même distribution de taille de grains que pour les autres poudres étudiées. Cela s'explique par une diminution trop importante de la quantité d'acide citrique par rapport au sorbitol, limitant la quantité de dégagement de  $CO_2$  (décarboxylation des citrates) au cours du chauffage dans l'étuve ventilée. **En conclusion, le meilleur compromis entre propriétés optiques en termes de distribution spectrale et d'efficacité (blanc chaud, eQY élevé), et bonne reproductibilité de la synthèse correspond au ratio  $R_0 = 1$ .**

### 2.3. Etude de l'influence du ratio précurseurs organiques/inorganiques [Cit+Sorb]/[Al+B] ( $R_{o/i}$ )

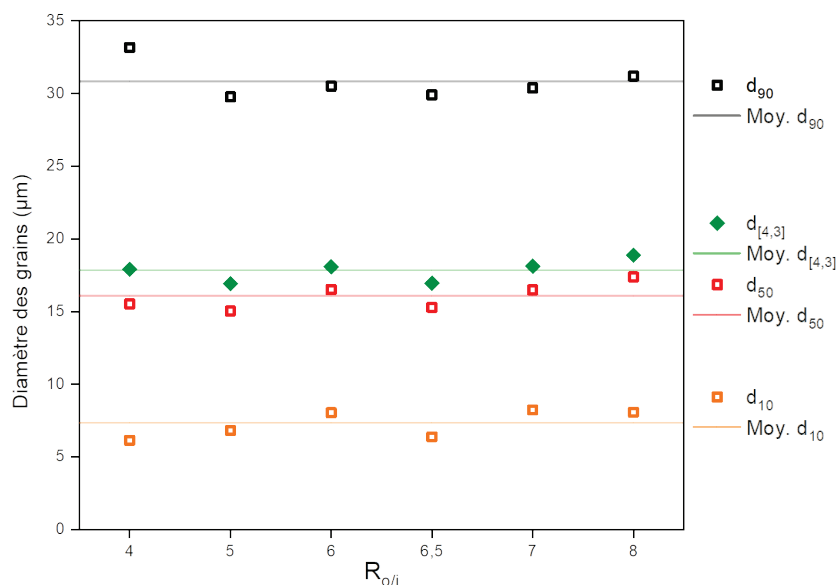
En parallèle de l'optimisation de  $R_o$ , le ratio des précurseurs organiques sur les précurseurs inorganiques  $R_{o/i} = \frac{\text{Cit} + \text{Sorb}}{\text{Al} + \text{B}}$  a également été optimisé. L'augmentation de la quantité de précurseurs organiques par rapport à la quantité de précurseurs inorganiques permettrait de laisser plus de molécules organiques libres susceptibles de former des centres émetteurs de luminescence HAP. Ainsi, le ratio  $R_{o/i}$  dont la valeur est de 5 pour l'échantillon initial a été modifié de 4 à 8 avec le ratio  $R_o$  fixé à la valeur 1,5. Les ratios molaires en précurseurs correspondant aux différents ratios  $R_{o/i}$  sont présentés dans le Tableau 6.

**Tableau 6. Ratios molaires en précurseurs, nitrate d'aluminium, acide borique, acide citrique et sorbitol utilisés pour la préparation des échantillons avec  $R_{o/i}$  variant de 4 à 8 avec  $R_o = 1,5$  et  $R_i = 0,5$**

$R_{o/i} = \frac{\text{Cit} + \text{Sorb}}{\text{Al} + \text{B}}$	Al	:	B	:	Cit	:	Sorb
4	1	:	2	:	7,2	:	4,8
<b>5*</b>	<b>1</b>	<b>:</b>	<b>2</b>	<b>:</b>	<b>9</b>	<b>:</b>	<b>6</b>
6	1	:	2	:	10,8	:	7,2
6.5	1	:	2	:	11,7	:	7,8
7	1	:	2	:	12,6	:	8,4
8	1	:	2	:	14,4	:	9,6

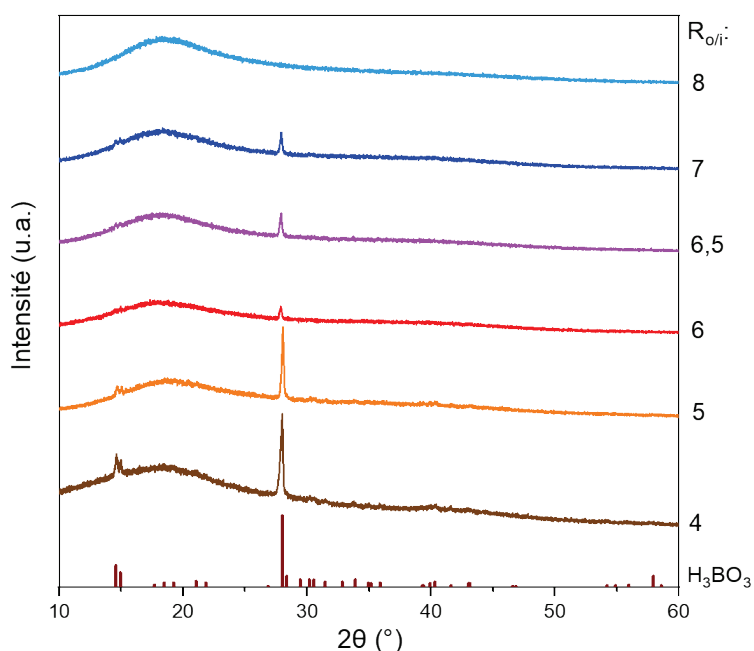
**\*échantillon initial :  $AB_{ini}$** , ratio molaire pour Cit et Sorb utilisé pour les YAB et ZAB

De la même manière que pour l'optimisation du ratio  $R_o$ , la distribution de taille des grains de la poudre pyrolysée a été contrôlée par tamisage pour que l'oxydation lors de la calcination soit similaire pour tous les échantillons et ainsi le seul paramètre variant est le ratio  $R_{o/i}$ . La Figure 46 détaille les principales caractéristiques décrivant la distribution de taille de grains des échantillons avec un ratio  $R_{o/i}$  variant de 4 à 8. Comme pour le paragraphe précédent, ces données sont proches pour toutes les poudres pyrolysées (Moy.  $d_{[4,3]} = 18 \mu\text{m}$ ). La distribution de taille des grains ne sera donc pas un paramètre à considérer lors de l'étude des propriétés optiques des échantillons élaborés avec différents ratios  $R_{o/i}$ .



**Figure 46. Diamètres moyens en volume, dixièmes percentiles, médianes et quatre-vingt-dixièmes percentiles des poudres AB pyrolysées avec un ratio  $R_{o/i}$  variant de 4 à 8**

Les poudres calcinées ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structural puis optique. Les diffractogrammes de rayons X des échantillons de poudres précurseurs broyées après la polyestérification avec des ratios  $R_{o/i}$  augmentant de 4 à 8 sont présentés sur la Figure 47. La recristallisation du  $H_3BO_3$  est très marquée pour un  $R_{o/i}$  inférieur ou égal à 5. Pour une valeur de  $R_{o/i}$  comprise entre 6 et 7, cette recristallisation est peu importante et elle est absente pour une valeur de  $R_{o/i} = 8$ . Le bore semble donc mieux complexé par les précurseurs organiques quand  $R_{o/i}$  est supérieur à 5.



**Figure 47. Diffractogrammes de rayons X des poudres précurseurs avec un ratio  $R_{o/i}$  variant de 4 à 8**

Les propriétés optiques détaillées sur la Figure 48 montrent l'intérêt de l'optimisation du ratio  $R_{o/i}$  dans l'objectif de synthétiser une poudre luminescente caractérisée par une large bande d'émission donnant un blanc chaud ou neutre. En effet, en augmentant  $R_{o/i}$  de 4 à 6,5, la bande d'émission de la poudre calcinée est progressivement élargie vers le domaine des grandes longueurs d'onde, avant d'être à nouveau réduite vers les couleurs froides pour des valeurs de  $R_{o/i}$  supérieures à 6,5 (Figure 48a). D'autre part, l'eQY est maximal pour  $R_{o/i} = 7$  (eQY = 22,6%  $\pm$  2,3%) et il reste supérieur à 20% pour  $R_{o/i} = 6$  et 6,5.

Toutefois, le meilleur compromis entre un eQY assez satisfaisant et une bande d'émission large est obtenu pour le ratio  $R_{o/i}$  de 6,5 dont l'émission est décalée de 15 nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'échantillon présentant le meilleur eQY ( $R_{o/i} = 7$ ).

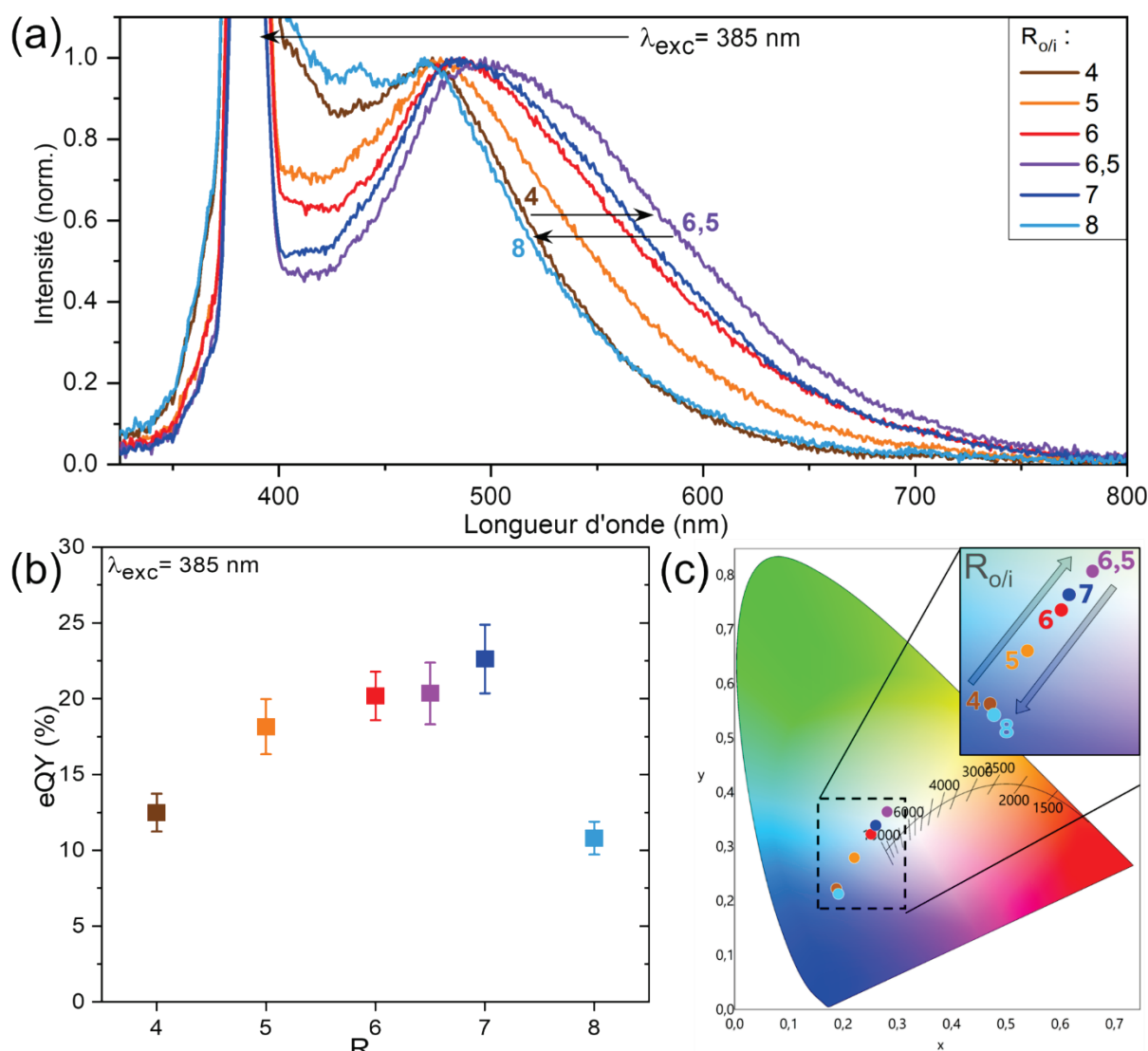


Figure 48. (a) Spectres d'émission normalisés (b) eQYs (c) coordonnées trichromatiques des poudres luminescentes AB avec un ratio  $R_{o/i}$  variant de 4 à 8

En s'appuyant sur tous ces résultats, une composition optimisée a été choisie pour améliorer les paramètres photométriques (largeur de la bande d'émission, couleur d'émission, rendement quantique) tout en conservant une synthèse reproductible. **Les ratios sélectionnés sont  $R_o = 1$  et  $R_{o/i} = 6,5$ .**

Cette modification des ratios de précurseurs a également permis de limiter la recristallisation du bore sous forme de  $H_3BO_3$  après la polymérisation. Cela proviendrait d'une amélioration de la complexation du bore par les modifications des quantités de précurseurs organiques et permettrait une meilleure dispersion et conservation de ce dernier dans la matrice aluminoborate.

Une fois les différents ratios optimisés, les poudres utilisées dans la suite de ces travaux ont été synthétisées avec les ratios molaires de précurseurs présentés dans le Tableau 7 ( $AB_{ini}$  → ratios initiaux ;  $AB_{pre-opt}$  → ratios de précurseurs optimisés).

**Tableau 7. Ratios molaires des précurseurs de l'échantillon initial et de celui obtenu en optimisant les ratios  $R_o$  et  $R_{i/o}$**

Poudre	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	:	$H_3BO_3$	:	Cit	:	Sorb	$R_o = \frac{Cit}{Sorb}$	$R_{o/i} = \frac{Cit+Sorb}{Al+B}$
$AB_{ini}$	1	:	2	:	9	:	6	1,5	5
$AB_{pre-opt}$	1	:	2	:	9,75	:	9,75	1	6,5

Consécutivement à l'optimisation des quantités de précurseurs, l'étape de calcination a été étudiée, les résultats seront présentés dans le paragraphe suivant.

### 3. Optimisation des conditions de calcination

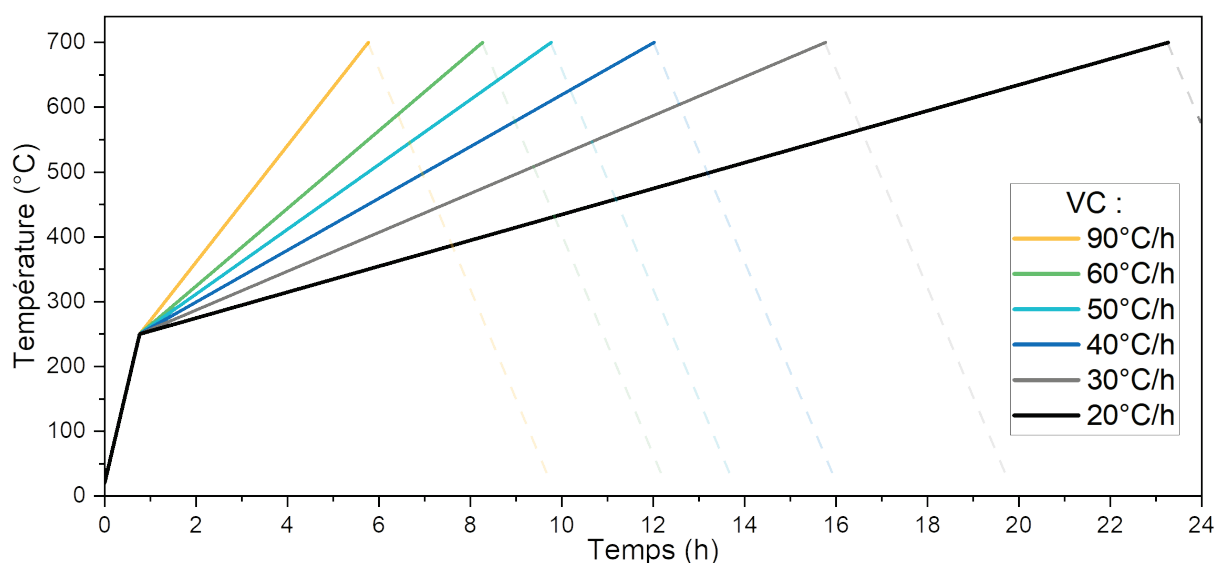
Les conditions de calcination sous atmosphère  $O_2$  ont été étudiées avec le même objectif que pour les ratios en précurseurs, c'est-à-dire élargir la bande d'émission vers les grandes longueurs d'onde afin d'obtenir une poudre luminescente émettant un blanc neutre ou chaud avec un bon rendu des couleurs tout en conservant un rendement quantique correct. Ce traitement thermique est une phase clef pour moduler les propriétés d'émission de PL des poudres AB. En effet, c'est lors de cette étape que la poudre pyrolysée devient luminescente. Au cours de la calcination sous atmosphère  $O_2$ , une grande partie des espèces carbonées résiduelles est éliminée par oxydation (sous forme de  $CO_2$  et de  $H_2O$ ). De façon concomitante, les centres émetteurs formés, de type HAP, sont piégés dans la matrice inorganique qui se forme et se densifie avec l'élimination de l'organique. Dans tous les travaux précédents<sup>13,16,20</sup> sur les poudres à base d'aluminoborate, il a été démontré que la modification de la



température de calcination conduit à un changement des caractéristiques optiques (couleur de l'émission, eQY). Avant de nous focaliser sur cette dernière, nous allons présenter l'optimisation de la vitesse de chauffage (VC).

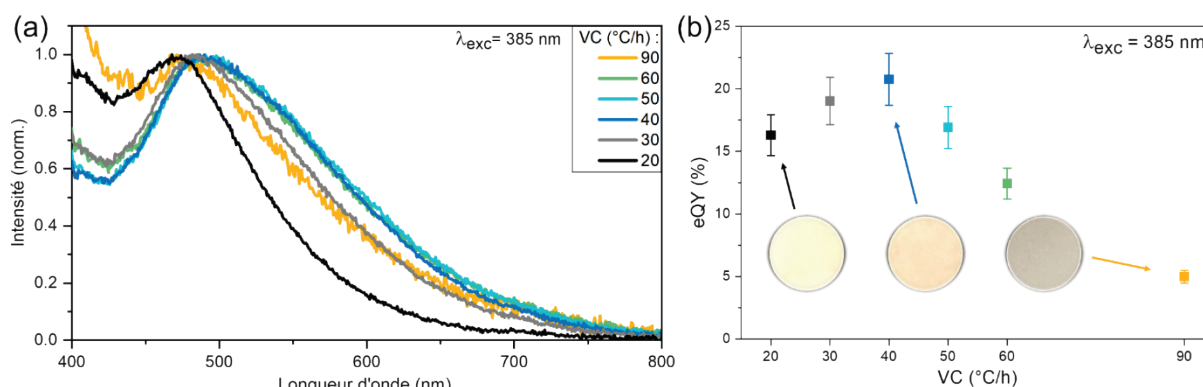
### 3.1. Influence de la vitesse de chauffage

Le premier paramètre de l'étape de calcination étudié est la vitesse de montée en température, aussi appelée vitesse de chauffage (VC), pour atteindre la température finale de calcination  $T_{ca} = 700^{\circ}\text{C}$ . Six VC ont été étudiées,  $20^{\circ}\text{C/h}$ ,  $30^{\circ}\text{C/h}$ ,  $40^{\circ}\text{C/h}$ ,  $50^{\circ}\text{C/h}$ ,  $60^{\circ}\text{C/h}$  et  $90^{\circ}\text{C/h}$ . Ces VC correspondent chacune à un temps de résidence dans le four durant lequel la poudre pyrolysée subit une oxydation. La Figure 49 représente la température en fonction du temps pour les différentes VC. La VC à partir de la température ambiante jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$  a été fixée à  $300^{\circ}\text{C/h}$  pour tous les échantillons, dans le but de gagner du temps, car le départ de l'organique lors de la calcination ne débute qu'à des températures supérieures à  $400^{\circ}\text{C}$  (Figure 51). Puis la VC (de  $20^{\circ}\text{C/h}$  à  $90^{\circ}\text{C/h}$ ) est appliquée, la durée de séjour dans le four varie de 5 heures 45 minutes (pour la plus rapide, VC =  $90^{\circ}\text{C/h}$ ) à 23 heures 15 minutes (pour la plus lente, VC =  $20^{\circ}\text{C/h}$ ).



**Figure 49. Représentation de l'augmentation de la température au cours du temps pour les différentes vitesses de chauffage lors de l'étape de calcination**

Les propriétés optiques des poudres luminescentes obtenues par calcination sous  $\text{O}_2$  jusqu'à  $T_{ca} = 700^{\circ}\text{C}$  aux différentes VC sont présentées Figure 50 avec trois photographies des poudres luminescentes obtenues après la calcination à  $700^{\circ}\text{C}$  pour VC =  $20^{\circ}\text{C/h}$ ,  $40^{\circ}\text{C/h}$  et  $90^{\circ}\text{C/h}$ .



**Figure 50. (a) Spectres d'émission normalisés des poudres AB<sub>pre-opt</sub> calcinées à différentes VC (de 20°C/h à 90°C/h) jusqu'à la T<sub>ca</sub> de 700°C (b) eQYs correspondants avec 3 photographies circulaires des poudres calcinées respectivement à 20°C/h, 40°C/h et 90°C/h**

Pour une VC de 20°C/h, la poudre calcinée est de couleur jaune pâle et présente une bande d'émission dans le domaine du bleu moins large que celles enregistrées avec des VC plus élevées, l'eQY correspondant est modéré (16,3% ± 1,6%). La longue durée du chauffage pour atteindre 700°C est associée à une formation et une densification lentes de la matrice aluminoborate. La poudre pyrolysée a donc été fortement oxydée, ainsi une partie des HAP, ceux émettant dans le domaine de longueurs d'onde du jaune, a pu être dégradée pendant cette longue oxydation.

A l'inverse, lorsque la VC est rapide, 90°C/h, la photographie montre une poudre de couleur grise à cause de la présence de noir de carbone en quantité encore importante. La montée en température brutale a mené cette fois-ci à une formation et une densification rapides de la matrice aluminoborate, piégeant en son sein à la fois les centres émetteurs HAP et des résidus de noir de carbone n'ayant pas été éliminés par oxydation. Ces espèces carbonées, du fait de leur couleur noire, sont fortement absorbantes. Ainsi, l'eQY de cette poudre est faible (5% ± 0,5%).

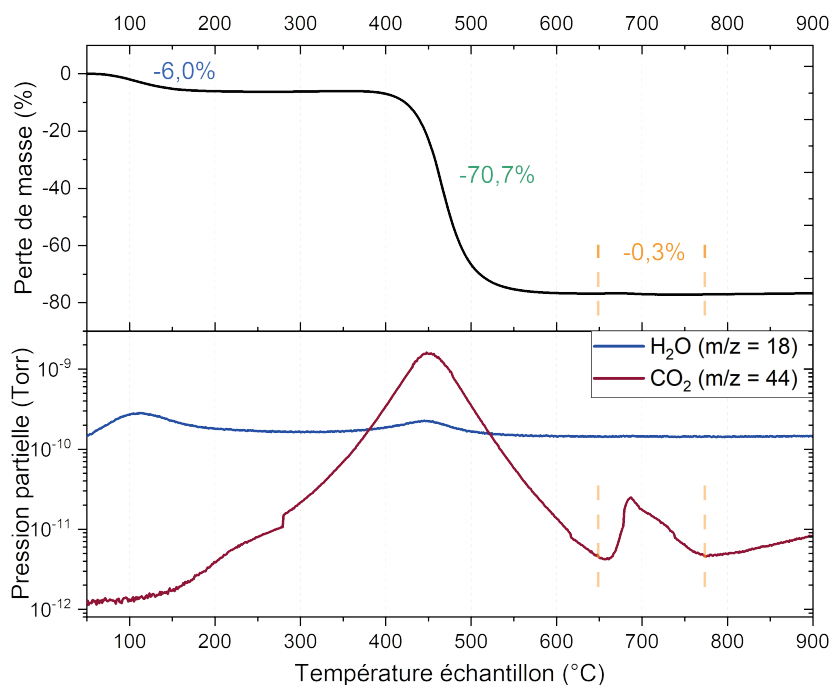
Parmi les échantillons dont la VC est intermédiaire, celui dont l'eQY est le plus élevé (20,8% ± 2,1%) correspond également à la bande d'émission la plus large et la plus décalée vers les couleurs chaudes, c'est la poudre pour laquelle VC = 40°C/h. Cette valeur correspond à la durée optimale de résidence dans le four pour que l'oxydation de l'organique élimine au mieux les centres absorbants non radiatifs. Cela a lieu simultanément à la formation de la matrice inorganique et permet de piéger des centres émetteurs qui émettent sur une large gamme du spectre du visible, de 400 à 700 nm.

Nous allons maintenant nous intéresser à la variation de la température de calcination autour de la valeur initiale de 700°C en conservant cette VC de 40°C/h.

### 3.2. Optimisation de la température de calcination ( $T_{ca}$ )

La température de calcination a été fixée jusqu'à présent à 700°C pour optimiser les quantités de précurseurs organiques d'après les meilleures caractéristiques optiques obtenues lors de l'étude du ratio en précurseurs inorganiques ( $R_i$ ).

Une ATG-SM a été menée sur la poudre pyrolysée  $AB_{pre-opt}$ , de manière semblable à la Figure 36b (page 88) pour l'échantillon  $AB_{ini}$  mais à une vitesse de chauffage plus lente de 2°C/min pour se rapprocher des conditions réelles de la calcination. L'échantillon chauffé jusqu'à 900°C présente trois principaux domaines de pertes de masse observables sur la Figure 51. La première perte de masse de 6% a lieu entre 50°C et 200°C et correspond à une déshydratation. Ensuite, la perte de masse la plus importante, associée à un pic exothermique, se produit entre 350°C et 600°C. Dans cette gamme de température, le traitement oxydant donne lieu à une perte de masse d'environ 71% de la masse initiale de la poudre pyrolysée. Cette perte correspond à l'élimination des espèces organiques sous forme gazeuse principalement de dioxyde de carbone. Enfin, une troisième perte de masse de l'ordre de 0,3% apparaît autour de 700°C, liée à la perte des centres émetteurs organiques piégés dans la matrice inorganique.



**Figure 51. ATG-SM (2°C/min), sous atmosphère  $O_2$ , de 50°C à 900°C, de la poudre  $AB_{pre-opt}$  pyrolysée. Les départs d' $H_2O$ , et  $CO_2$  sont suivis par spectrométrie de masse**

Par conséquent, l'optimisation de la température finale de calcination a été réalisée aux températures avoisinant cette perte de masse, soit entre 680°C et 720°C. Des températures

de calcination supérieures mènent à une émission moins intense et considérablement décalée vers le domaine de longueurs d'onde du bleu.

Aucune modification de la structure n'a lieu dans la gamme de températures étudiées comme le montrent les diffractogrammes de rayons X enregistrés à température ambiante et présentés sur la Figure 52. L'apparition de la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  se produit à des températures plus basses que celles étudiées ici ( $680^\circ\text{C}$ - $720^\circ\text{C}$ ) et la cristallisation de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a lieu après le refroidissement suivant le traitement thermique, par hydrolyse avec l'humidité de l'air (voir DRX en température, Annexe 4. page 222).

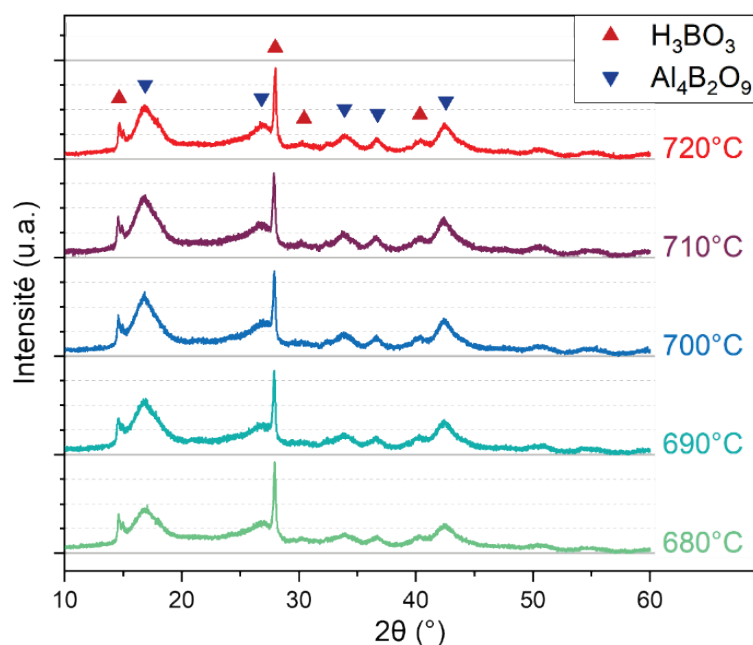


Figure 52. DRX des poudres calcinées aux différentes  $T_{ca}$

La Figure 53 regroupe les caractéristiques optiques des poudres calcinées à  $680^\circ\text{C}$ ,  $690^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $710^\circ\text{C}$  et  $720^\circ\text{C}$ , à savoir les spectres d'émission et les eQYs enregistrés sous  $\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$ .

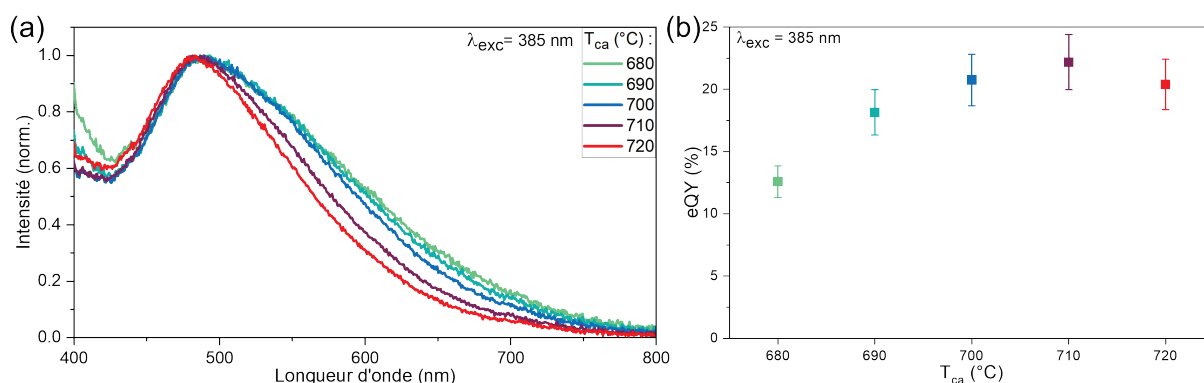


Figure 53. (a) Spectres d'émission normalisés des poudres  $\text{AB}_{pre-opt}$  calcinées à  $VC = 40^\circ\text{C}/\text{h}$  jusqu'à différentes  $T_{ca}$  ( $680^\circ\text{C}$ ,  $690^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $710^\circ\text{C}$  et  $720^\circ\text{C}$ ) (b) eQYs associés ( $\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$ )

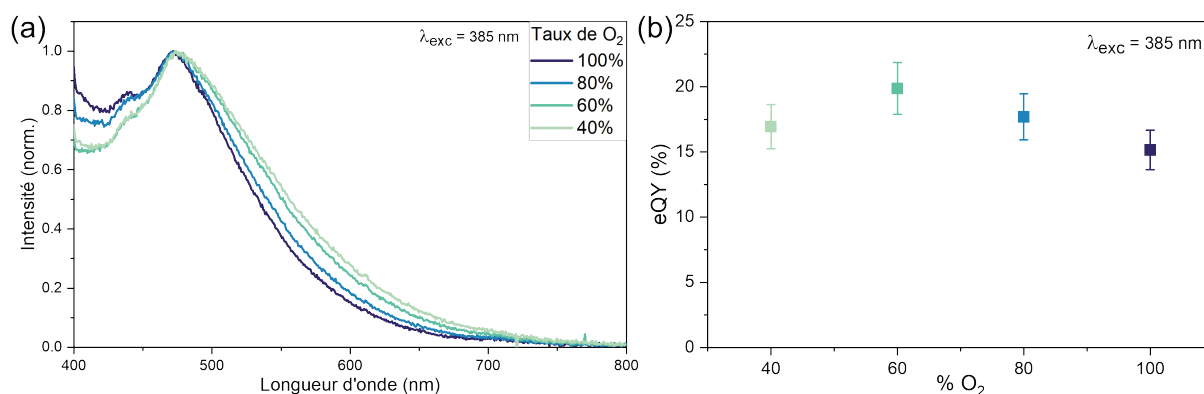
Les spectres d'émission normalisés mettent en évidence que l'augmentation de la  $T_{ca}$  décale le profil spectral de l'émission vers les courtes longueurs d'onde, sans modifier le maximum d'émission. La largeur de la bande d'émission n'est presque pas affectée par une augmentation de la  $T_{ca}$  jusqu'à 700°C et les eQYs sont relativement faibles en dessous de cette  $T_{ca}$ . Les HAP responsables de la composante jaune-orange sont éliminés et dégradés en partie entre 700°C et 720°C et la largeur de la bande d'émission est considérablement réduite au-delà d'une  $T_{ca}$  de 700°C. Concernant l'eQY, il augmente progressivement avec la  $T_{ca}$  jusqu'à 710°C puis diminue pour une calcination à des températures supérieures à 720°C. L'hypothèse proposée ici est que l'élimination ou la transformation du carbone pyrolytique (centres non-radiatifs) est concomitante à une modification (de la nature et/ou de la quantité) des centres émetteurs. Le meilleur compromis pour obtenir une émission plus chaude et large en conservant un rendement quantique satisfaisant est de calciner la poudre pyrolysée à  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$ .

Finalement, **les paramètres de la calcination** qui ont permis d'obtenir les propriétés optiques les plus conformes aux objectifs décrits dans le chapitre 1 pour la poudre  $AB_{pre-opt}$  **sont une vitesse de chauffage  $VC = 40^\circ\text{C}/\text{h}$  associée à une température de calcination  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$ .**<sup>21</sup> La poudre luminescente préparée avec les quantités de précurseurs optimisées et dans ces conditions de calcination sera appelée «  $AB_{reflux}$  » par la suite.

### 3.3. Influence du taux d'oxygène durant la calcination

Antérieurement à l'obtention des ratios de précurseurs optimaux, une étude a été menée concernant le taux d'oxygène dans le four de calcination. Ceci explique pourquoi cette étude a été réalisée avec les ratios non optimisés  $R_o = 1,5$  et  $R_{o/i} = 5,5$ .

La poudre pyrolysée utilisée pour cette étude présente, dans les conditions de calcination « initiales » (*i.e.*  $VC = 30^\circ\text{C}/\text{h}$  ;  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$  ;  $\%O_2 = 100\%$ ), une émission peu intense et majoritairement située dans le domaine de longueurs d'onde du bleu. En diminuant le taux d'oxygène au profit de l'azote dans le four de calcination, l'oxydation devrait être moins importante. L'effet du traitement thermique dans une atmosphère moins oxydante mais avec les mêmes paramètres de température est analysé grâce aux spectres d'émission des poudres obtenues après calcination dans des atmosphères à différents taux d'oxygène : 100%  $O_2$ , 80%  $O_2/20\%$   $N_2$ , 60%  $O_2/40\%$   $N_2$  et 40%  $O_2/60\%$   $N_2$  (Figure 54a). Les eQYs associés à chaque poudre sont présentés sur la Figure 54b.



**Figure 54. (a) Spectres d'émission normalisés et (b) eQY en fonction du taux d'oxygène dans l'atmosphère de calcination**

L'émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'atmosphère est moins oxydante. L'eQY augmente lorsque le taux de O<sub>2</sub> diminue jusqu'à 60% (eQY = 19,8% ± 2,0%), puis est à nouveau inférieur pour un taux de O<sub>2</sub> de 40%. D'une manière similaire au comportement lorsque la VC est modifiée, la diminution du taux de O<sub>2</sub> dans l'atmosphère du four de calcination joue sur la concomitance entre la densification de la matrice inorganique piégeant les centres émetteurs et l'oxydation du carbone pyrolytique (élimination et peut-être transformation des centres non-radiatifs). La diminution du taux de O<sub>2</sub> jusqu'à 60% s'accompagne d'un ralentissement de la cinétique d'oxydation du traitement thermique et semble permettre une amélioration du piégeage des centres émetteurs responsables de l'émission aux plus grandes longueurs d'onde au détriment des molécules émettant dans le domaine du bleu. Lorsque le taux de O<sub>2</sub> diminue encore, il devient trop faible et insuffisant pour éliminer ou transformer un maximum de centres non-radiatifs. Le rôle de la variation du taux de O<sub>2</sub> semble donc similaire à celui du changement de la vitesse de chauffage.

Sur le plan expérimental, le mélange des gaz O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> réalisé pour cette étude a été fastidieux et pose des problèmes de reproductibilité. Les contrôleurs de flux gazeux sont conçus pour fonctionner à un débit minimal de 10 mL/min, c'est cette valeur qui est utilisée pour contrôler le flux de O<sub>2</sub> lors de la calcination. Dans le cas d'un mélange de O<sub>2</sub> avec du N<sub>2</sub>, les deux gaz doivent être mélangés de façon homogène avant d'être injectés dans le four. Le débit global doit rester de 10 mL/min, ce qui nécessite d'ajouter un débit de 8, 6 ou 4 mL/min de O<sub>2</sub> avec un débit de 2, 4 ou 6 mL/min de N<sub>2</sub>. On se retrouve alors sous la valeur minimale de fonctionnement correct des contrôleurs de flux (10 mL/min). De plus, l'oxymètre permettant de vérifier le taux d'oxygène dans le mélange gazeux a également une précision limitée. **Pour ces raisons, il a été décidé de maintenir à 100% le taux d'O<sub>2</sub> pour l'étape de calcination.**

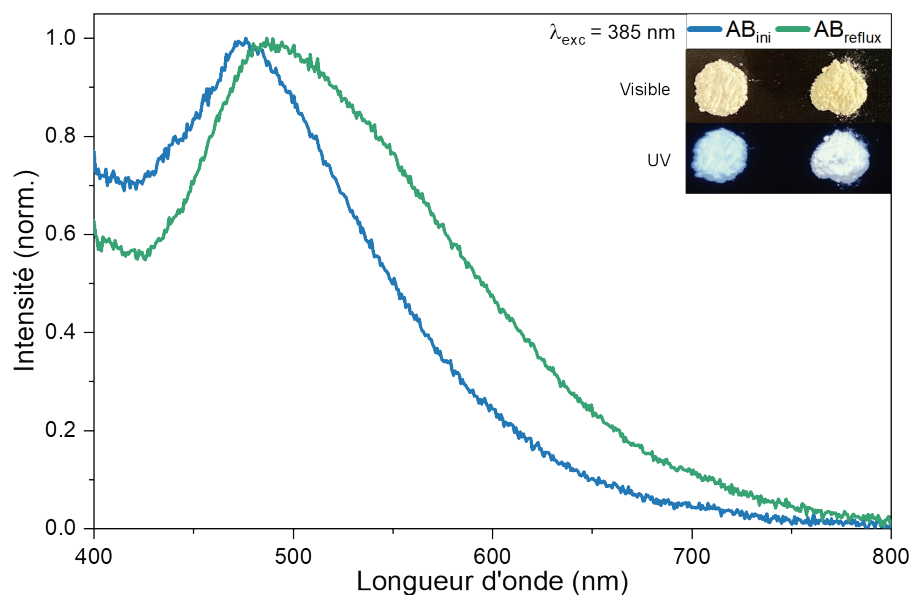
Comme nous l'avons indiqué précédemment, la poudre luminescente optimisée sera appelée « AB<sub>reflux</sub> » par la suite.

## 4. Influence de l'optimisation de la synthèse Pechini sur les propriétés des poudres AB

La poudre AB<sub>reflux</sub> a été obtenue en optimisant les ratios en précurseurs inorganiques et organiques, ainsi que la vitesse de chauffage et la température de calcination de la synthèse Pechini modifiée. Dans cette partie, nous avons comparé d'un point de vue structural, morphologique et optique les poudres AB<sub>ini</sub> (défini dans le Tableau 5 page 96) et AB<sub>reflux</sub>.

### 4.1. Comparaison de l'émission avant et après optimisation de la synthèse Pechini modifiée

La bande d'émission de la poudre AB<sub>reflux</sub> sous excitation UV à  $\lambda_{exc} = 385$  nm est élargie vers les grandes longueurs d'onde d'environ 35 nm par rapport à celle de AB<sub>ini</sub> comme le montre la Figure 55.



**Figure 55. Spectres d'émission normalisés des poudres AB<sub>ini</sub> et AB<sub>reflux</sub> sous excitation UV à  $\lambda_{exc} = 385$  nm et photographies des poudres correspondantes sous lumières visible et UV ( $\lambda_{exc} = 365$  nm)**

Les photos illustrent l'émission d'un blanc froid sous irradiation UV pour la poudre AB<sub>reflux</sub> alors que la poudre AB<sub>ini</sub> présente une émission bleutée. Sous lumière visible, la poudre AB<sub>ini</sub> est beige et AB<sub>reflux</sub> a une couleur jaune pâle. Par ailleurs, l'eQY de la poudre AB<sub>reflux</sub> ( $20,8\% \pm 2,1\%$ ) est supérieur à celui de AB<sub>ini</sub> ( $17,9\% \pm 1,8\%$ ).

Nous avons cherché à caractériser les différences entre ces deux poudres, pour tenter de comprendre l'origine de l'amélioration des propriétés optiques survenue en jouant sur les ratios de précurseurs et sur les paramètres de calcination utilisés lors de la synthèse Pechini modifiée.

#### 4.2. Propriétés morphologiques, structurales et granulométriques

En premier lieu, les diffractogrammes de rayons X des poudres calcinées à 700°C de  $AB_{ini}$  et  $AB_{reflux}$  présentés respectivement sur la Figure 56a et b sont identiques et mettent en évidence la présence des phases  $Al_4B_2O_9$  et de  $H_3BO_3$ . Les clichés MEB de la Figure 56 montrent la similitude entre des grains des deux types de poudres, lesquelles présentent des fractures conchoïdales et une cristallisation de surface de  $Al_4B_2O_9$  sous forme de fils nanométriques.

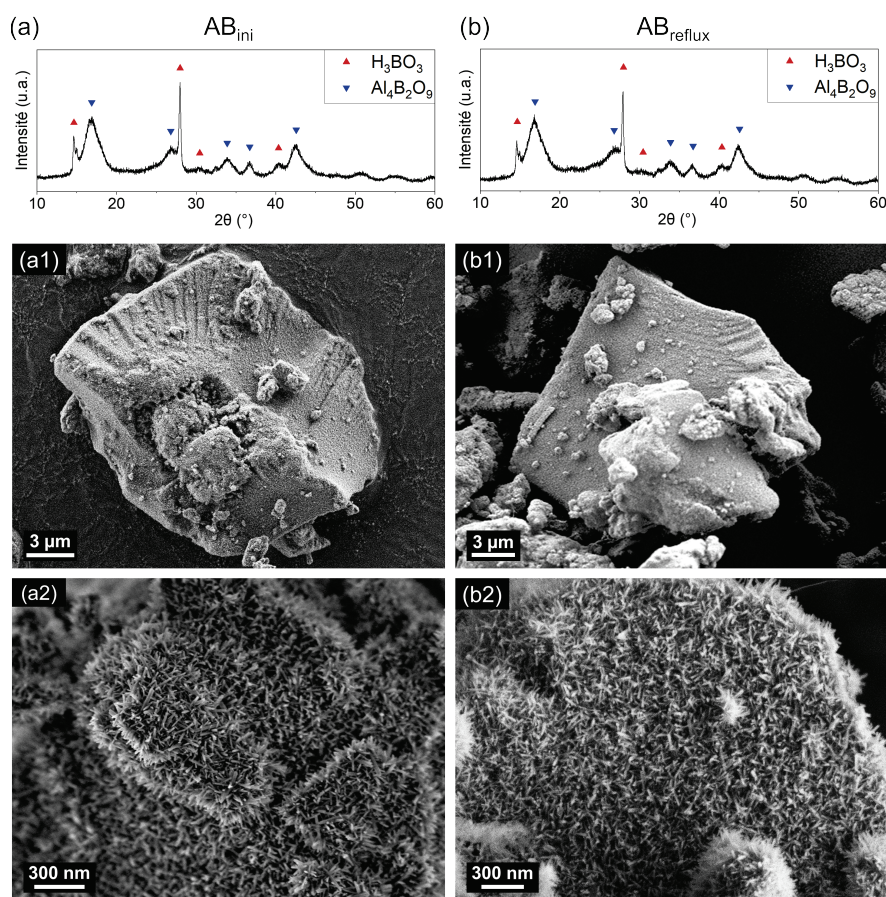


Figure 56. Diffractogrammes de rayons X et clichés MEB associés des poudres calcinées (a) (a1) (a2)  $AB_{ini}$  et (b) (b1) (b2)  $AB_{reflux}$

Enfin, la taille de grains est contrôlée par tamisage de la poudre pyrolysée ( $d_{[4,3]}(pyro) = 17 \mu m$ ) de manière à avoir un diamètre moyen en volume  $d_{[4,3]}$  d'environ  $9 \mu m$  pour les deux poudres calcinées. **L'évolution des propriétés de luminescence ne provient donc pas de changements morphologiques ou structuraux.**



## 4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Des analyses de spectroscopie FTIR ont été réalisées sur des échantillons aux différentes étapes de la synthèse des deux poudres luminescentes étudiées ici. La Figure 57a met en évidence la similarité des résines visqueuses issues du reflux (fin de l'étape 1 de la synthèse, Figure 34 page 85). En effet, l'intensité de la large bande d'absorption des liaisons O-H entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  est égale pour les deux résines. La double bande attribuée à la liaison C=O carboxylate de l'acide citrique (Figure 58), à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1720\text{ cm}^{-1}$  est présente également sur les deux spectres IR. Les deux résines présentent également les mêmes nombreuses bandes d'absorption fines et peu intenses entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  pouvant correspondre aux liaisons C-O d'alcools ou esters et C-C provenant des précurseurs acide citrique et sorbitol et éventuellement des C-H aromatiques. Les spectres FTIR des poudres précurseurs (quantités initiale et optimisée) de la Figure 57b sont également très similaires. Entre  $2800$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  plusieurs bandes peu intenses ( $2830\text{ cm}^{-1}$ ,  $2880\text{ cm}^{-1}$ ,  $2950\text{ cm}^{-1}$  et  $2980\text{ cm}^{-1}$ ) sont observées et peuvent être associées aux vibrations C-H  $\text{sp}^3$ . Elles sont plus intenses pour l'échantillon  $\text{AB}_{\text{reflux}}$ . Deux bandes très peu intenses à  $2330$  et  $2360\text{ cm}^{-1}$  sont dues à des résidus de décomposition de l'acide carboxylique en  $\text{CO}_2$  lors du chauffage jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ , qui conduit à la formation du solide expansé. Deux bandes intenses à  $1735\text{ cm}^{-1}$  (étroite) et  $1635\text{ cm}^{-1}$  (plus large) peuvent quant à elles être attribuées à des liaisons C=O d'un ester ou d'un acide carboxylique et la bande à  $1180\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison C-O du groupe ester.

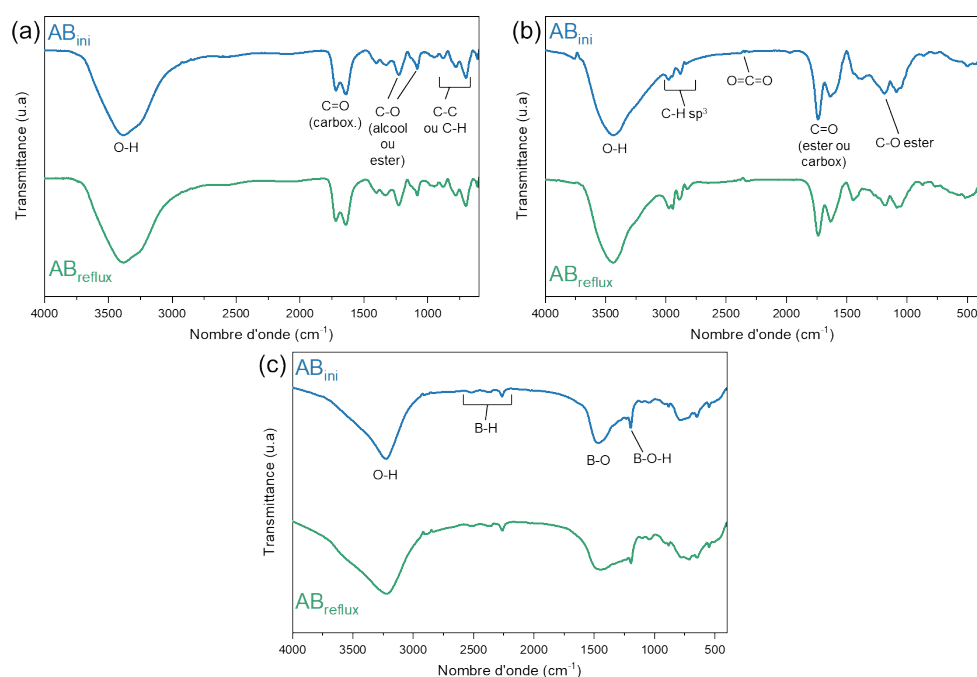
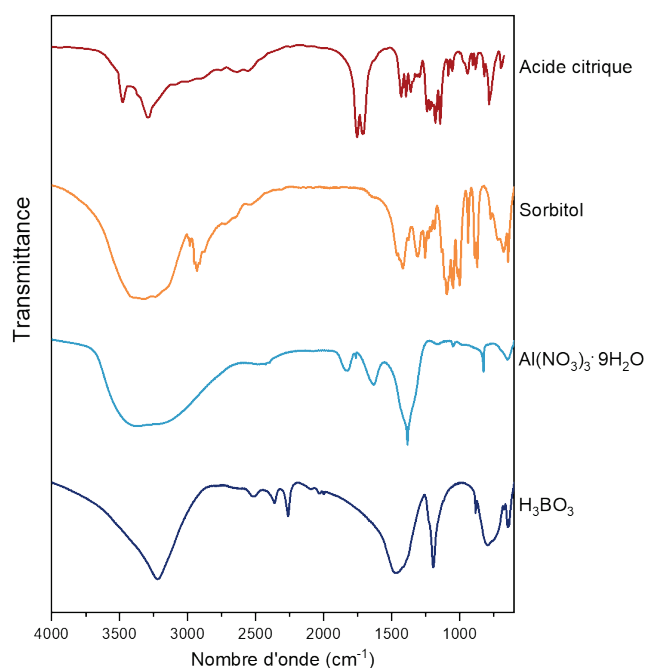


Figure 57. Spectres infrarouges de (a) la résine visqueuse obtenue après le reflux (ATR) (b) la poudre précurseur (pastille KBr) (c) la poudre calcinée (pastille KBr)

La Figure 57c confirme la similarité aux niveaux des bandes de vibration observées des deux poudres luminescentes après la calcination à 700°C. L'hygroscopicité de ces dernières, déjà mise en évidence par les ATD-TG-SM, est confirmée par la large bande d'absorption entre 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 3700  $\text{cm}^{-1}$ . On retrouve les trois bandes fines caractéristiques de l'acide borique à 2260  $\text{cm}^{-1}$ , 2360  $\text{cm}^{-1}$  et 2520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  sur la Figure 58) et également la large bande de l'élongation de la liaison B-O à 1460  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande fine et intense à 1190  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 58. Spectres infrarouges des précurseurs de synthèse des poudres AB : acide citrique<sup>22</sup>, sorbitol, nitrate d'aluminium et acide borique**

**Enfin, la spectroscopie FTIR ne permet pas de mettre en évidence de différence entre les deux poudres étudiées.** Ces analyses ne permettent pas non plus d'apporter des informations sur les centres émetteurs de PL pouvant expliquer les différences d'émission observées entre les deux poudres  $\text{AB}_{\text{ini}}$  et  $\text{AB}_{\text{reflux}}$ .

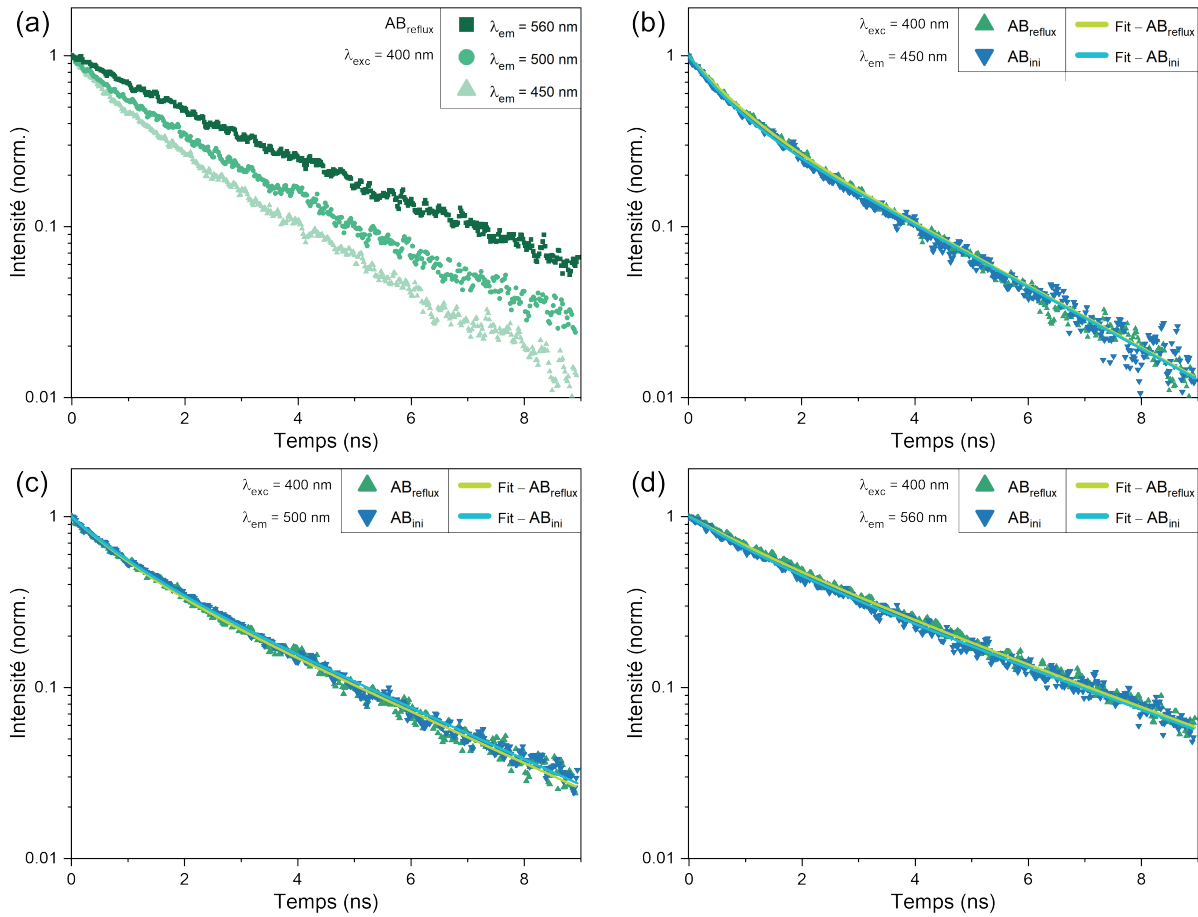
#### 4.4. Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

Afin de caractériser plus finement les centres émetteurs de PL des deux poudres, les déclinés de fluorescence des poudres  $\text{AB}_{\text{ini}}$  et  $\text{AB}_{\text{reflux}}$  ont été enregistrés, à 300 K sous excitation à 400 nm avec un laser titane saphir (durée de l'impulsion 150 fs, fréquence de répétition 76 MHz, dont le descriptif complet est présenté en Annexe 1.13.1. page 219) sous excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm pour trois longueurs d'onde d'émission (450 nm, 500 nm et 560 nm) (Figure 59). La longueur d'onde d'émission à 500 nm correspond au maximum d'intensité sur le spectre d'émission de la poudre  $\text{AB}_{\text{reflux}}$  (Figure 55), les deux autres longueurs d'onde ont été

choisies de part et d'autre de ce maximum afin de couvrir l'ensemble de la bande d'émission. Les déclin ont été affinés avec une double exponentielle décroissante (Equation 6).

$$y = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (6)$$

Où  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les durées de vie à temps court et à temps long respectivement,  $A_1$  et  $A_2$  sont les coefficients de pondération correspondant à chaque temps de vie du déclin. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.



**Figure 59. Déclins de fluorescence sous  $\lambda_{exc} = 400$  nm (a) de la poudre  $AB_{reflux}$  pour les trois longueurs d'onde d'émission sélectionnées 450 nm, 500 nm et 560 nm. Comparaison des déclin de fluorescence des poudres  $AB_{ini}$  et  $AB_{reflux}$  pour (b)  $\lambda_{em} = 450$  nm (c)  $\lambda_{em} = 500$  nm (d)  $\lambda_{em} = 560$  nm**

La Figure 59 permet de mettre en évidence que les profils de déclin enregistrés pour les poudres  $AB_{reflux}$  et  $AB_{ini}$  sont similaires quelle que soit la longueur d'onde d'émission monitorée (Figure 59b, c et d). Les paramètres issus de l'ajustement de ces déclin (Tableau 8) indiquent que les durées de vie à temps court  $\tau_1$  et à temps long  $\tau_2$  s'allongent avec l'augmentation de la longueur d'onde de l'émission monitorée et que la contribution  $A_2$ , associée à la durée de vie à temps long, devient nettement prépondérante pour l'émission à 560 nm. La Figure 59a permet de bien visualiser cette tendance.

De cette analyse, nous pouvons conclure que les poudres AB<sub>ini</sub> et AB<sub>reflux</sub> renferment plusieurs centres émetteurs et que ces derniers sont sensiblement identiques dans les deux matrices étudiées. Par ailleurs, le fait que ces temps de vie aient une valeur différente pour chaque longueur d'onde d'émission étudiée permet de consolider l'hypothèse que les centres émetteurs au sein de ces poudres présentent des différences en termes de taille, composition ou environnement, et qu'en fonction de la longueur d'onde d'émission monitorée, le type de centres émetteurs étudié ne sera pas tout à fait le même. Ce résultat est en adéquation avec les travaux publiés par P. Burner et *al.* sur les YAB, où il a été montré que les centres émetteurs étaient de différentes natures et tailles.<sup>17,18</sup>

**Tableau 8. Temps de vie courts ( $\tau_1$ ) et longs ( $\tau_2$ ) et coefficients de pondération  $A_1$  et  $A_2$  associés, obtenus par affinage des déclinés de fluorescence des poudres AB<sub>ini</sub> et AB<sub>reflux</sub> excités à 400 nm, pour trois longueurs d'onde d'émission (450 nm, 500 nm et 560 nm)**

Poudre	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	$R^2$
AB <sub>reflux</sub>	450	0,7 ± 0,1	2,4 ± 0,1	45	55	0,9985
	500	0,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	43	57	0,9975
	560	1,4 ± 0,1	3,6 ± 0,1	30	70	0,9974
AB <sub>ini</sub>	450	0,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1	46	54	0,9980
	500	0,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	40	60	0,9984
	560	1,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1	32	68	0,9965

**Il semblerait donc que l'amélioration de l'eQY et l'élargissement de la bande d'émission vers le domaine des grandes longueurs d'onde grâce à l'optimisation de la synthèse Pechini soient plutôt liés à une augmentation de la quantité de centres émetteurs piégés dans la matrice inorganique qu'à un changement de type de centres émetteurs.**

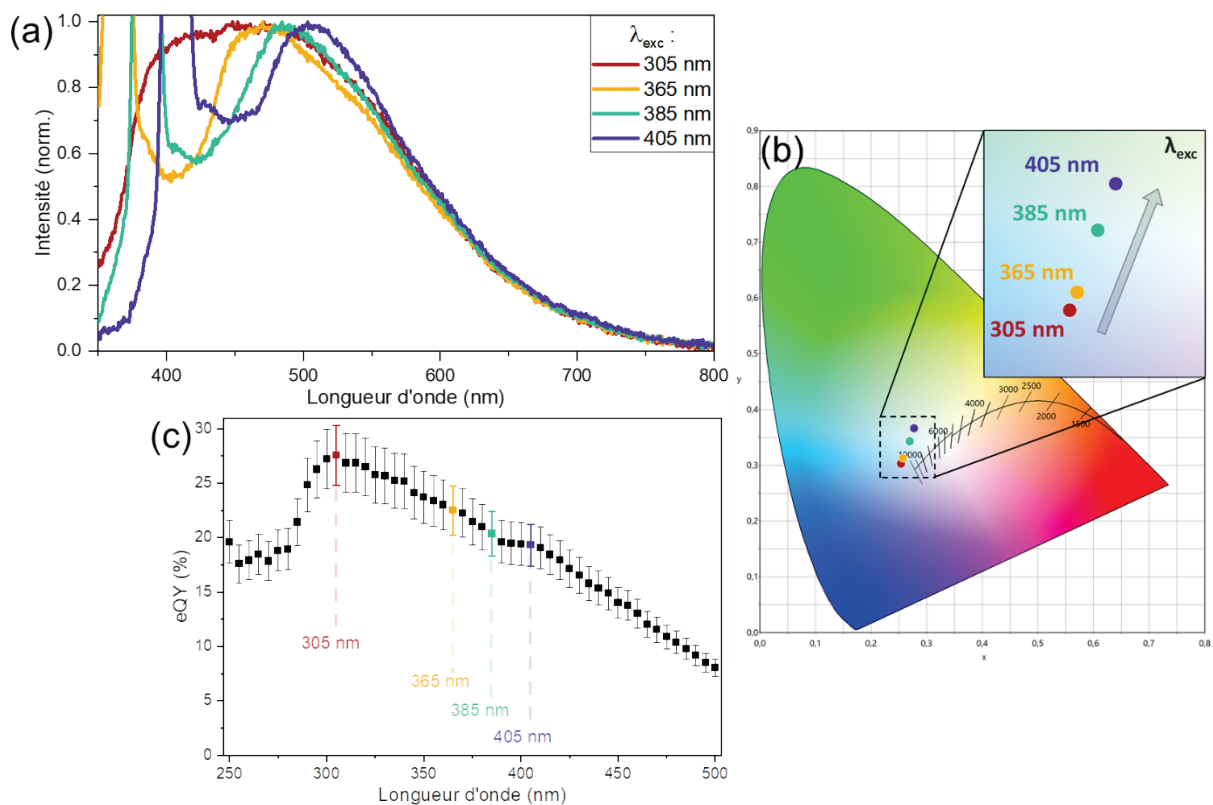
## 5. Modulation de l'émission par la longueur d'onde d'excitation

Nous allons maintenant étudier les propriétés optiques de la poudre luminescente préparée en optimisant la synthèse Pechini modifiée, AB<sub>reflux</sub>. Les spectres d'émission, les eQYs et les coordonnées trichomatiques ont été enregistrés pour différentes longueurs d'onde d'excitation :

- 305 nm correspondant au maximum de rendement quantique de photoluminescence.
- 365 nm, 385 nm et 405 nm, longueurs d'onde de diodes proche-UV commerciales.

L'émission de la poudre AB<sub>reflux</sub> est modulable en faisant varier la longueur d'onde d'excitation comme on peut le voir sur la Figure 60a. En effet, le maximum d'intensité

d'émission est décalé vers les grandes longueurs d'onde, respectivement à 452 nm, 470 nm, 484 nm et 503 nm pour les longueurs d'onde d'excitation d'intérêt citées précédemment. En revanche, ce décalage ne concerne pas la totalité de la bande d'émission, le profil spectral est plus étroit lorsque la longueur d'onde d'excitation augmente à cause du phénomène de réabsorption au pied du pic de l'excitatrice dans la gamme de longueurs d'onde allant de 380 à 480 nm. Les coordonnées trichromatiques correspondant à la poudre  $AB_{\text{reflux}}$  excitée à ces 4 longueurs d'onde sont présentées sur la Figure 60b. L'émission pour une excitation dans l'UV à 305 nm correspond à un blanc froid (teinte bleutée). En augmentant la longueur d'onde d'excitation jusqu'à 405 nm, la composante bleue est réabsorbée et la lumière émise se rapproche d'un blanc neutre, avec toutefois un manque de contribution dans le domaine de longueurs d'onde du rouge. La Figure 60c présente l'eQY de la poudre  $AB_{\text{reflux}}$  mesuré tous les 5 nm sur la gamme 250-500 nm. Le rendement est maximal pour  $\lambda_{\text{exc}} = 305$  nm (eQY = 27,6%  $\pm$  2,8%), puis diminue jusqu'à 405 nm à une valeur de 19,3%  $\pm$  1,9%.



**Figure 60. (a) Spectres d'émission normalisés et (b) coordonnées trichromatiques sur le diagramme CIE 1931 de  $AB_{\text{reflux}}$  enregistrés pour  $\lambda_{\text{exc}} = 305 ; 365 ; 385$  et  $405$  nm (c) eQYs correspondants**

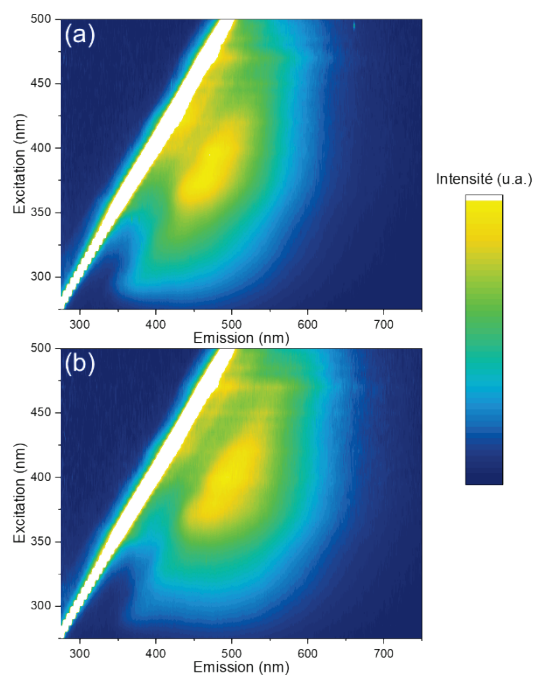
**Cette large gamme de longueurs d'onde pour lesquelles l'excitation est possible permet de moduler la couleur d'émission de  $AB_{\text{reflux}}$  tout en conservant des performances optiques acceptables (eQY > 19%) pour des applications en affichage ou visualisation par exemple.**

## 6. Conclusion du chapitre

L'objectif de ce deuxième chapitre était de parvenir à obtenir une lumière blanche, caractérisée par une large bande d'émission correspondant à un blanc neutre ou chaud, la plus intense possible, à partir de la poudre AB synthétisée par la méthode Pechini modifiée. Pour cela, le protocole de synthèse a été optimisé *via* les paramètres suivants :

- La taille de grains de la poudre pyrolysée a été contrôlée par tamisage, pour obtenir une poudre AB calcinée avec  $d_{[4,3]} \approx 9 \mu\text{m}$ .
- Les quantités de précurseurs inorganiques et organiques ont été modifiées. En se basant sur les précédents travaux, le ratio entre les précurseurs inorganiques ( $R_i = \text{Al/B}$ ) a tout d'abord été optimisé à une valeur  $R_i = 0,5$ . Puis nous nous sommes intéressés parallèlement à l'évolution de  $R_o = \frac{\text{Cit}}{\text{Sorb}}$  et  $R_{o/i} = \frac{\text{Cit} + \text{Sorb}}{\text{Al+B}}$ . L'étude des propriétés optiques des poudres a permis de sélectionner les ratios  $R_o = 1$  et  $R_{o/i} = 6,5$ .
- Les paramètres de l'étape de calcination ont été optimisés. L'atmosphère de calcination est maintenue à 100% de dioxygène, la vitesse de chauffage VC est fixée à 40°C/h, associée à une température de calcination  $T_{ca}$  de 700°C. Cette optimisation a permis d'élargir le spectre d'émission de la poudre AB vers le domaine de longueurs d'onde du rouge et d'augmenter l'eQY.

L'évolution des propriétés optiques de la poudre obtenue après optimisation de la méthode de synthèse ( $\text{AB}_{\text{reflux}}$  - Figure 61b) par rapport à la poudre préparée avec les paramètres initiaux provenant des travaux précédents ( $\text{AB}_{\text{ini}}$  - Figure 61a) est mise en évidence par les cartographies émission / excitation. Sur toute la gamme d'excitation allant de l'UV au bleu, la bande d'émission est élargie vers les grandes longueurs d'onde pour la poudre  $\text{AB}_{\text{reflux}}$ . Cet élargissement de l'émission est accompagné d'une augmentation de l'intensité d'émission.



**Figure 61. Cartographie excitation / émission des poudres (a)  $\text{AB}_{\text{ini}}$  et (b)  $\text{AB}_{\text{reflux}}$  sur les gammes de longueurs d'onde 280 - 500 nm / 280 - 750 nm**

La comparaison des propriétés structurales et morphologiques a révélé que les optimisations de la synthèse n'ont pas modifié la poudre  $AB_{\text{reflux}}$  par rapport à la poudre  $AB_{\text{ini}}$  autrement qu'au niveau des caractéristiques optiques. En revanche, les données obtenues grâce aux déclinés de fluorescence ont permis de montrer qu'il existe plusieurs types de centres émetteurs de PL au sein de ces poudres. De plus, l'amélioration des propriétés optiques ne semble pas être liée à une modification du type de centres émetteurs mais plutôt à une augmentation de leur nombre dans la poudre  $AB_{\text{reflux}}$ . Cela pourrait être associé à une évolution du mode de piégeage des centres luminescents par la matrice inorganique au cours de la synthèse.

## 7. Références

- (1) Malone, S. A.; Cooper, P.; Heath, S. L. Synthesis and Structure of a New Aluminium Citrate Trimer from Aqueous Solution at Very Low PH. *Dalton Trans.* **2003**, No. 24, 4572–4573. <https://doi.org/10.1039/B312176C>.
- (2) Lopez-Quintela, M. A.; Knoche, W.; Veith, J. Kinetics and Thermodynamics of Complex Formation between Aluminium(III) and Citric Acid in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80* (8), 2313–2321. <https://doi.org/10.1039/F19848002313>.
- (3) Kuan, W. H.; Wang, M. K.; Huang, P. M.; Wu, C. W.; Chang, C. M.; Wang, S. L. Effect of Citric Acid on Aluminum Hydrolytic Speciation. *Water Research* **2005**, *39* (15), 3457–3466. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.052>.
- (4) Bodzek, M. The Removal of Boron from the Aquatic Environment–State of the Art. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57* (3), 1107–1131. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1002281>.
- (5) Neves, P. P.; Maia, L. J. Q.; Bernardi, M. I. B.; Zanatta, A. R.; Mastelaro, V. R.; Zanetti, S. M.; Leite, E. R. Synthesis and Characterization of the  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phase Obtained by the Polymeric Precursor Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *29*, 89–96. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000023010.79540.6f>.
- (6) Nose, K.; Zenki, M. Flow Injection Spectrophotometric Determination of Boron with D-Sorbitol Using Methyl Orange as an Indicator. *Analyst* **1991**, *116* (7), 711. <https://doi.org/10.1039/an9911600711>.
- (7) Kheriji, J.; Hamrouni, B. Boron Removal from Brackish Water by Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes: Application of Spiegler–Kedem Model and Optimization. *Water Supply* **2016**, *16* (3), 684–694. <https://doi.org/10.2166/ws.2015.178>.
- (8) Köse, D.; Zümreoglu-Karan, B. Mixed-Ligand Complexes of Boric Acid with Organic Biomolecules. *Chemical Papers* **2012**, *66* (1). <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0108-0>.
- (9) Yan, D.; Mao, F.-F.; Ruan, T.-T.; Mao, J.-G. Two Tartratoborates with Hybrid Anionic Groups from Unusual Condensation Reactions. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (22), 7361–7368. <https://doi.org/10.1039/C7DT01360D>.
- (10) Marabello, D.; Benzi, P.; Beccari, F.; Canepa, C.; Cariati, E.; Cioci, A.; Costa, M.; Durisi, E. A.; Monti, V.; Sans Planell, O.; Antoniotti, P. Synthesis and Characterization of New Lithium and Boron Based Metal Organic Frameworks with NLO Properties for Application in Neutron Capture Therapy. *Processes* **2020**, *8* (5), 558. <https://doi.org/10.3390/pr8050558>.
- (11) Drożdż, E. The Influence of the Method of Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 3YSZ Material on Its Thermal and Electrical Properties. *J Therm Anal Calorim* **2014**, *118* (2), 1345–1353. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4097-4>.
- (12) Lin, J.; Yu, M.; Lin, C.; Liu, X. Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol–Gel Process: Synthesis and Characteristics. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (16), 5835–5845. <https://doi.org/10.1021/jp070062c>.
- (13) Guimarães, V. F. Preparation and Characterization of Yttrium Alumino-Borate Powders for the Development of a New Generation of Phosphors for Lighting, Université Grenoble Alpes - Institut Néel, CNRS, Grenoble, 2012.
- (14) Liu, Z.; Yu, J.; Wang, X.; Zhang, X.; Wang, J.; Jia, D.; Wen, T.; Yan, Z.; Yuan, L.; Ma, B. Molten-Salt Assisted Synthesis and Characterization of Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> Whiskers. *Journal of Asian Ceramic Society* **2021**, *9* (3), 1298–1309. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1972591>.
- (15) Fischer, R. X.; Kahlenberg, V.; Voll, D.; MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E.; Schnetger, B.; Brumsack, H.-J.; Schneider, H. Crystal Structure of Synthetic Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: A Member of the Mullite Family Closely Related to Boralsilite. *American Mineralogist* **2008**, *93* (5–6), 918–927. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2744>.
- (16) Gaffuri, P. Nouveaux matériaux pour des LED blanches éco-efficentes: hétérostructures à base de nanofils de ZnO et luminophores d'aluminoborates sans terres rares, Université de Grenoble - LMGP, Institut Néel, CNRS, Grenoble, 2021.



- (17) Burner, P.; Sontakke, A. D.; Salaün, M.; Bardet, M.; Mouesca, J.-M.; Gambarelli, S.; Barra, A.-L.; Ferrier, A.; Viana, B.; Ibanez, A.; Maurel, V.; Gautier-Luneau, I. Evidence of Organic Luminescent Centers in Sol-Gel-Synthesized Yttrium Aluminum Borate Matrix Leading to Bright Visible Emission. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (45), 13995–13998. <https://doi.org/10.1002/anie.201706070>.
- (18) Salaün, M.; Sontakke, A. D.; Maurel, V.; Mouesca, J. M.; Barra, A. L.; Guimaraes, V. F.; Montouillout, V.; Viana, B.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A. Relation between Material Structure and Photoluminescence Properties in Yttrium–Aluminum Borates Phosphors. *MRS Bulletin* **2022**, *47* (3), 231–242. <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00195-0>.
- (19) Endoh, S. Particle Shape Characterization. In *Powder Technology Handbook*; Higashitani, K., Makino, H., Matsusaka, S., Eds.; CRC Press: Fourth edition. | Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group, LLC, 2020., 2019; pp 19–26. <https://doi.org/10.1201/b22268-3>.
- (20) Burner, P. Nouvelle génération de luminophores pour l'éclairage par LED, Université Grenoble Alpes - Institut Néel, CNRS, Grenoble, 2016.
- (21) Cathalan, J.; Salaün, M.; Gaffuri, P.; Potdevin, A.; Réveret, F.; Ibanez, A.; Chadeyron, G.; Gautier-Luneau, I. Optimization of the Pechini-derived synthesis of rareearth free aluminum borate phosphors presenting tunable white emission. *J. Mater. Sci.* **2022**, *57* (33), 15829-15842. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07619-5>.
- (22) National Institute of Standards and Technology, U. S. D. of commerce. *IR spectrum citric acid*. NIST, Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C77929&Mask=80#IR-Spec> (accessed 2022-09-06).





# Chapitre 3 :

## Synthèse de poudre aluminoborate avec chauffage en autoclave assisté par micro-ondes

1. Généralités sur la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes.....	125
1.1. Principe et paramètres décrivant le chauffage par micro-ondes .....	125
1.2. Avantages de la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes par rapport au reflux .....	126
2. Synthèse de poudre luminescente AB avec chauffage en autoclave assisté par micro-ondes .....	128
2.1. Développement de la méthode de synthèse avec chauffage en autoclave assisté par MO.....	128
2.2. Optimisation des paramètres de calcination ( $V_C$ et $T_{ca}$ ) .....	132
3. Etude de l'influence de la distribution de taille de grains sur les propriétés optiques.	134
4. Comparaison des propriétés des poudres issues du chauffage en autoclave assisté par micro-ondes et du chauffage par reflux.....	136
4.1. Propriétés morphologiques et structurales des poudres $AB_{reflux}$ et $AB_{MO}$ .....	136
4.2. Comparaison des propriétés optiques des poudres préparées par chauffage en autoclave assisté par MO et chauffage par reflux .....	138
5. Etude de l'influence des nitrates sur les propriétés de la poudre $AB_{MO}$ .....	142
5.1. Motivations, compositions des poudres AB et propriétés optiques.....	142
5.2. Propriétés structurales et morphologiques des poudres en fonction du taux de nitrates.....	150
5.3. Investigation sur les centres émetteurs avec ou sans nitrates dans le précurseur d'aluminium.....	151
6. Conclusion du chapitre.....	154
7. Références .....	157

Ce chapitre porte sur le développement et l'optimisation de la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes (MO) et sur l'influence de ce mode de synthèse sur les propriétés des poudres AB. Les principaux avantages de cette méthode sont la très bonne homogénéité du chauffage, le gain de temps considérable comparativement aux méthodes conventionnelles comme le chauffage par reflux, une amélioration des rendements de synthèse ou encore la possibilité de travailler au-dessus du point d'ébullition des solvants.

Le principe de cette synthèse sera tout d'abord présenté, puis son application à la préparation de poudres luminescentes AB sera détaillée. Nous comparerons ensuite les caractéristiques des poudres synthétisées par la méthode MO et par la voie Pechini modifiée (présentées au chapitre 2) et nous essayerons d'expliquer les différences observées. Finalement, nous nous intéresserons au rôle des nitrates du précurseur d'aluminium dans la synthèse des poudres aluminoborates.

## 1. Généralités sur la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes

### 1.1. Principe et paramètres décrivant le chauffage par micro-ondes

Nous allons dans un premier temps décrire le principe du chauffage par MO avant de développer les motivations ayant conduit à l'utilisation de la synthèse en autoclave assistée par MO.

Le chauffage par MO utilise un rayonnement électromagnétique non ionisant de 2,45 GHz. L'énergie fournie est insuffisante pour dissocier une liaison moléculaire, les MO ne participent donc pas directement à une transformation chimique mais l'irradiation induit un effet thermique utile à la réaction chimique. Deux mécanismes sont impliqués dans le chauffage du milieu par des micro-ondes. Tout d'abord, la présence d'un champ électromagnétique induit un alignement des dipôles présents dans la solution. Le champ étant alternatif, les dipôles oscillent, ce qui provoque des mouvements de friction au sein du composé et des pertes diélectriques qui conduisent à une élévation de la température. D'un autre côté, en solution, les ions peuvent également se déplacer sous l'influence du champ et les collisions entraînées par ces mouvements produisent de la chaleur par effet de conduction. L'effet thermique s'exerce instantanément dans toute la masse de la matière (et non par diffusion progressive à partir de la surface). L'absence de surchauffe superficielle évite d'éventuelles décompositions thermiques. Seules les molécules polaires, typiquement celles de l'eau mais aussi celles de nombreux composés chimiques renfermant un groupement polaire (fonctions oxygénées, azotées, halogénées...), sont concernées. Le chauffage par MO est généralement plus efficace sur les solutions. En effet, dans les solides, les dipôles sont fixés dans les réseaux cristallins et par conséquent ils perdent en mobilité.<sup>1-3</sup>

En fonction de leur nature, les composés irradiés par un champ MO peuvent présenter différents comportements :<sup>2</sup>

- Transparent, l'onde traverse le composé sans interagir avec la matière et est intégralement transmise (le plus souvent les composés totalement isolants tels que Teflon®, quartz...).
- Absorbant, l'onde est absorbée par le composé ce qui induit un chauffage (par exemple des solvants polaires).
- Réflecteur, l'onde est complètement réfléchi et ne pénètre pas dans le matériau (conducteurs électriques).

Les paramètres à considérer pour déterminer la capacité d'un matériau à absorber le champ MO sont les suivants :

- La constante diélectrique «  $\epsilon'$  » qui traduit la polarisabilité, c'est-à-dire la capacité de la substance à s'orienter dans le sens du champ électrique.
- La perte diélectrique «  $\epsilon''$  » qui caractérise l'efficacité à convertir une radiation électromagnétique absorbée en chaleur.

Ces deux grandeurs permettent de classer les substances et en particulier les solvants en fonction de leur angle de perte  $\delta$  ou tangente de perte, grâce à la relation de l'Equation 7. L'angle de perte est relatif au léger retard pris par les composés pour se réorienter dans le champ électrique et à leur capacité à convertir l'énergie MO en chaleur. Plus  $\tan(\delta)$  est grand, plus vite le matériau chauffera dans un champ MO.

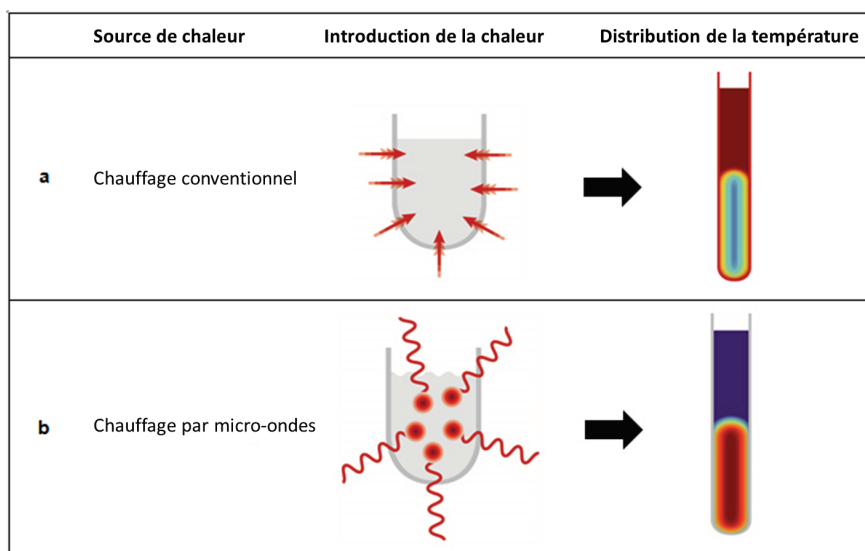
$$\tan(\delta) = \epsilon''/\epsilon' \quad (7)$$

Par exemple, parmi les solvants les plus courants, l'eau (à 25°C,  $\epsilon' = 80,4$  et  $\epsilon'' = 9,89$ ) est caractérisée par un angle de perte « moyen » de  $\tan(\delta) = 0,123$  et chauffe donc moins rapidement sous radiation MO que l'éthanol (à 25°C,  $\epsilon' = 24,3$  et  $\epsilon'' = 22,87$ ) qui a un meilleur angle de perte  $\tan(\delta) = 0,941$ . Les solvants polaires et/ou protiques ou un mélange homogène de solvants peuvent être utilisés afin de contrôler au mieux les températures de synthèses désirées. Les réactifs mis en solution peuvent aussi être absorbants et ainsi chacune de ces espèces participe au chauffage d'où l'homogénéité du milieu réactionnel (par rapport à un chauffage par convection).<sup>4</sup>

La synthèse Pechini met en jeu des solutions aqueuses, donc compatibles avec les MO. Il est donc intéressant d'étudier les avantages du chauffage en autoclave assisté par MO en remplacement du chauffage à reflux, qui constitue une étape consommatrice de temps dans le procédé Pechini initial.

### 1.2. Avantages de la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes par rapport au reflux

L'avantage de l'utilisation du chauffage MO par rapport au reflux vient notamment de la plus grande homogénéité de l'apport de chaleur. Celui-ci vient de l'intérieur de la solution et a lieu localement grâce à la friction générée par les rotations des molécules dipolaires ou des ions, tandis qu'avec un chauffage par reflux l'apport de chaleur se fait par l'extérieur par convection ou conduction (plaque chauffante - chauffe-ballon) avec un gradient de température possible, comme schématisé sur la Figure 62.



**Figure 62. Différences entre chauffage « conventionnel » (Plaque chauffante-chauffe ballon) et chauffage par micro-ondes<sup>2</sup>**

Lors d'un chauffage par reflux, la température est constante et correspond à la température d'ébullition de la solution à pression atmosphérique. Dans l'autoclave, les gaz générés par le chauffage sont conservés dans le système fermé et font monter la pression, par conséquent la température de vaporisation de la solution augmente. Ce phénomène accélère donc la cinétique de réaction et réduit la durée des synthèses.

Les synthèses assistées par MO sont utilisées en chimie dans de nombreux domaines. Cette méthode de chauffage est décrite dans la littérature pour remplacer le reflux dans certaines synthèses, pour la préparation de matériaux luminescents, d'oxydes et également pour réaliser des réactions de polyestérification (en milieu ouvert pour éliminer l'eau).<sup>5-7</sup> Hernández *et al.*<sup>8</sup> ont utilisé un chauffage MO pour remplacer le reflux dans la méthode Pechini, dans le but de synthétiser de l'alumine à partir des précurseurs nitrate d'aluminium, acide citrique et éthylène glycol. Dans cette synthèse, la complexation de l'aluminium est très homogène. La littérature recense d'autres exemples de synthèses où le chauffage par reflux de la méthode Pechini a été remplacé par un chauffage MO, dans la préparation d'oxydes de métaux, comme le  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-6}$ .<sup>9</sup> La synthèse de matériaux luminescents<sup>6,10</sup> et notamment des BCNO<sup>11,12</sup> a été réalisée avec succès en utilisant un protocole où le chauffage est apporté par irradiation MO. Le gain de temps, l'homogénéité et le contrôle du chauffage sont les facteurs principaux ayant incité les scientifiques à utiliser cette méthode.



## 2. Synthèse de poudre luminescente AB avec chauffage en autoclave assisté par micro-ondes

La méthode Pechini modifiée est particulièrement chronophage, notamment à cause de l'étape de chauffage par reflux, qui dure 48 heures. La synthèse dans sa globalité peut être réalisée en environ 1 semaine, en prenant en compte les différents traitements thermiques. Comme nous venons de le souligner, une possibilité pour réduire la durée de la synthèse est de remplacer l'étape de chauffage à reflux par un chauffage en autoclave assisté par MO. De plus, avec les MO il est possible d'obtenir un chauffage plus homogène en volume, le solvant absorbant directement les radiations MO. Ce constat a conduit à retenir cette méthode, à la place de l'étape de reflux, pour la synthèse des poudres AB.

### 2.1. Développement de la méthode de synthèse avec chauffage en autoclave assisté par MO

Pour débiter, de manière exploratoire, le chauffage en autoclave assisté par MO a été utilisé pour la synthèse précédemment décrite ( $AB_{\text{reflux}}$ , dans le chapitre 2), en remplacement du chauffage par reflux, sans autre modification dans les différentes étapes (Figure 63). Les quantités de précurseurs et conditions de calcination utilisées sont celles optimisées dans le chapitre 2, c'est-à-dire  $R_i = 0,5$ ;  $R_o = 1$ ;  $R_{o/i} = 6,5$ ;  $VC = 40^\circ\text{C}/\text{h}$ ;  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$ . Nous nommerons la poudre préparée par chauffage en autoclave assisté par MO «  $AB_{MO}$  ».

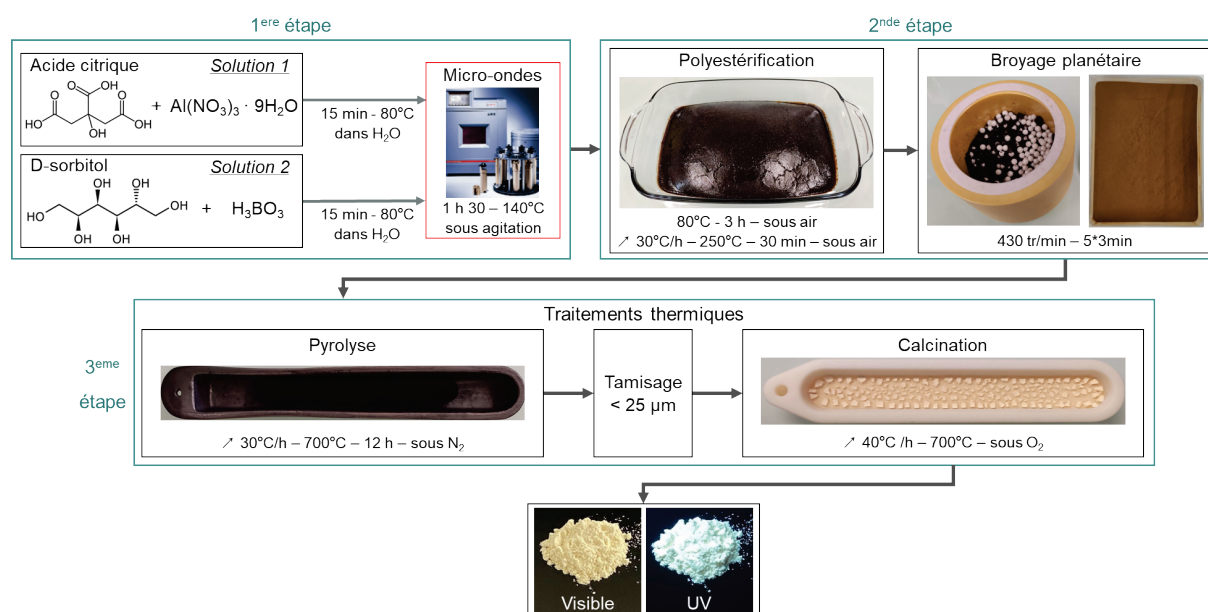
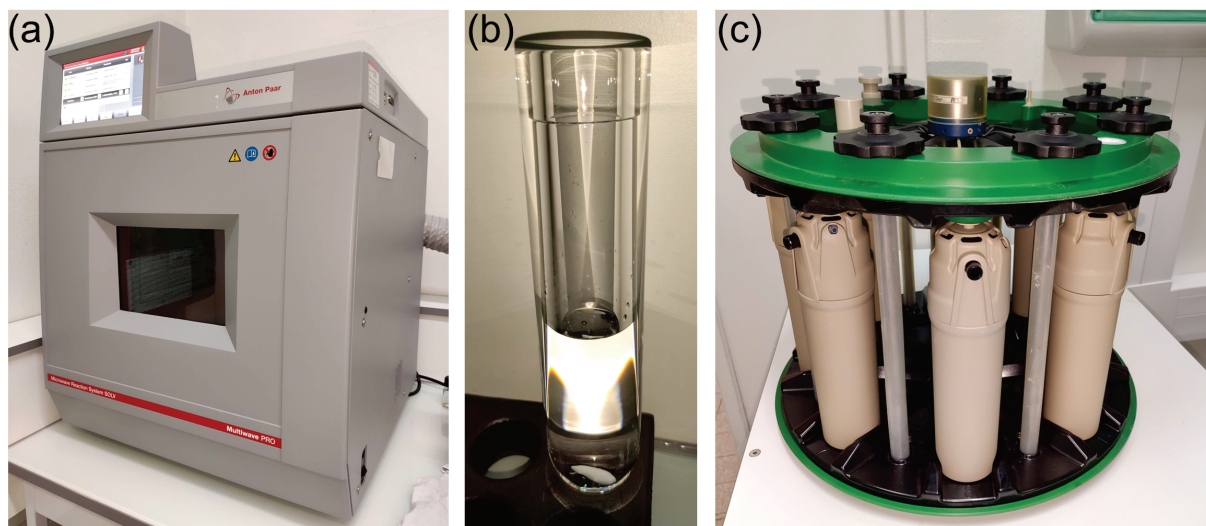


Figure 63. Méthode de synthèse des poudres AB avec chauffage en autoclave assisté par micro-ondes

Le modèle de MO utilisé est un Multiwave 5000 de chez Anton Paar. Il est composé de 8 tubes « autoclaves » en quartz (transparents aux MO) bouchés hermétiquement, qui sont mis en place sur un carrousel Rotor 8NXQ80 lui-même en rotation lors du chauffage (Figure 64). La puissance apportée pour le chauffage peut être contrôlée et modulée en fonction de la température désirée dans les tubes. Celle-ci peut être mesurée par un capteur infrarouge à chaque rotation complète du carrousel dans le four (~10 s). La pression de tous les tubes est mesurée en continu lors du chauffage.



**Figure 64. Photographies du micro-ondes (a) d'un tube en quartz (b) du carrousel (c)**

La méthode mise en place pour chauffer les précurseurs, permettant de complexer l'aluminium et le bore, puis d'amorcer la polyestérification consiste à imposer une puissance de consigne et une température limite à ne pas dépasser. Une fois celle-ci atteinte, la puissance est modulée dans le but de conserver la température dans les tubes durant la durée imposée. Enfin, le refroidissement des tubes jusqu'à 60°C est opéré par la ventilation du four à environ 5°C/min.

Les différents paramètres ajustables dans ce procédé ont été étudiés :

- Le nombre de tubes remplis
- Le volume de solution dans chaque tube
- La température limite dans les tubes
- La puissance imposée pour le chauffage
- La durée du chauffage

De nombreuses expérimentations ont été menées pour fixer les différents paramètres encore ajustables dans le but d'obtenir une poudre présentant des propriétés optiques

permettant de répondre au mieux aux spécifications des LEDs blanches. Le Tableau 9 regroupe les paramètres sélectionnés après de nombreux ajustements, qui vont être discutés par la suite.

Pour obtenir une meilleure homogénéité du chauffage, 8 tubes remplis occupent les 8 positions disponibles sur le rotor.

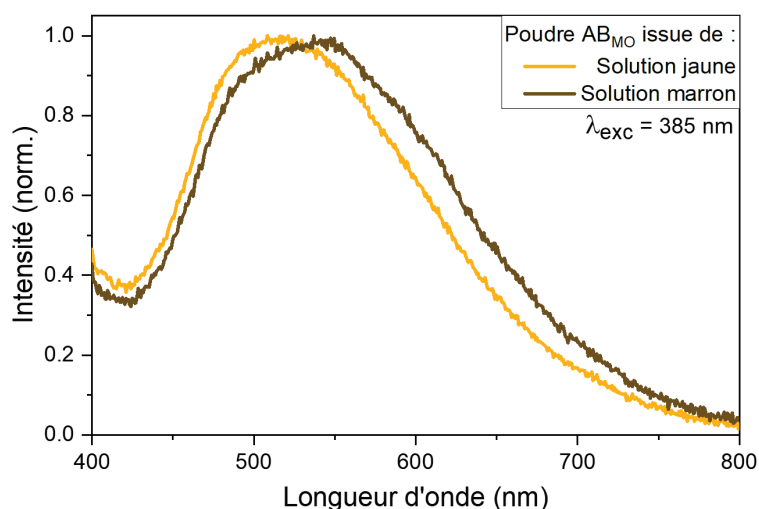
Le volume de solution remplissant les tubes a été déterminé de manière à ne pas dépasser 2/3 du volume des tubes, soit 30 mL. La quantité de solution introduite est pesée et divisée exactement en autant de tubes utilisés, dans le but d'avoir un chauffage homogène entre les différents tubes.

La température maximale de chauffage a été fixée à 140°C (mesure infrarouge), d'après les données fournies par Anton Paar,<sup>2</sup> après 3 heures de chauffage, la solution devrait présenter les mêmes caractéristiques qu'après 48 heures de reflux.

La puissance pour chauffer la solution a été imposée dans le but d'obtenir le meilleur compromis pour ne pas créer de surpression importante dans les tubes tout en atteignant le plus rapidement possible la consigne en température sans la dépasser de manière significative. La puissance qui a été sélectionnée est de 600 W. Ainsi, après 10 à 15 minutes, la solution atteint 140°C dans le tube le plus chaud et elle est supérieure à 130°C dans les autres tubes. Le chauffage est homogène entre tous les tubes à cette température. De plus, cela n'entraîne pas de dépassement de la consigne supérieur à 3°C.

Différentes durées totales de chauffage ont été investiguées. Pour une durée de 1 heure, la solution dans les tubes reste incolore, signe que le chauffage n'a pas été suffisant, l'amorce de la polyestérification n'a pas eu lieu. En augmentant la durée à 1 heure et 15 minutes, la solution devient jaune-orangée, comme après le reflux. Pour une durée de 1 heure et 30 minutes, nous obtenons une solution marron.

Afin de déterminer quelles sont les conditions de synthèse optimales pour l'élaboration des poudres luminescentes répondant aux spécifications des LEDs blanches, nous avons étudié les propriétés optiques des poudres issues de ces 2 durées de chauffage. Les spectres d'émission des poudres obtenues après calcination, à partir des deux solutions, jaune (chauffage MO 1h15) et marron (chauffage MO 1h30) sont présentés sur la Figure 65. Ils révèlent que la poudre issue de la solution marron présente une bande d'émission élargie (de 15 nm à mi-hauteur) et décalée de 20 nm dans le domaine des grandes longueurs d'onde par rapport à la poudre provenant de la solution jaune.



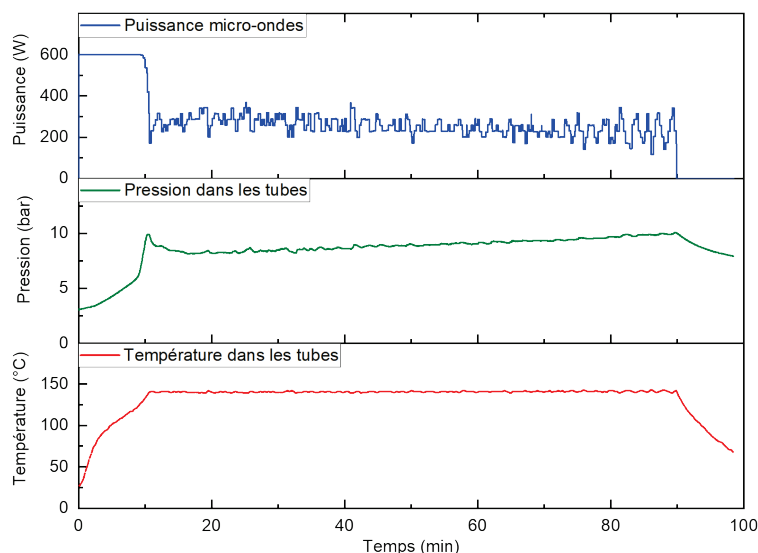
**Figure 65. Spectres d'émission des poudres obtenues à partir des solutions « jaune » et « marron » après chauffage en autoclave assisté par micro-ondes de 1h15 et 1h30 respectivement**

Le chauffage de 1h30, permettant de couvrir une plus large plage spectrale, a été retenu pour la suite de l'étude.

**Tableau 9. Paramètres ajustés pour la synthèse en autoclave assistée par MO**

Paramètres	Valeur sélectionnée
Nombre de tubes remplis	8
Volume par tube	30 mL
Puissance imposée	600 W
Température limite	140°C
Durée du chauffage	1h30

La Figure 66 présente l'évolution des paramètres enregistrés au cours d'un chauffage en autoclave assisté par MO pour synthétiser la poudre  $AB_{MO}$  dans les conditions décrites dans le Tableau 9. La puissance initiale de 600 W est maintenue jusqu'à ce que la température dans le tube le plus chaud soit de 140°C (en rouge, Figure 66), puis cette puissance est modulée pour maintenir la température de consigne, de manière précise (en bleu, Figure 66). La pression dans les tubes augmente significativement lors de la montée en température, jusqu'à ce que la température de consigne soit atteinte, puis elle n'augmente que très légèrement de façon quasi-linéaire (en vert, Figure 66). En effet les tubes étant hermétiquement fermés, l'évacuation des gaz est impossible, notamment les  $NO_x$  issus du précurseur nitrate d'aluminium et le  $CO_2$  provenant de la décarboxylation de l'acide citrique.



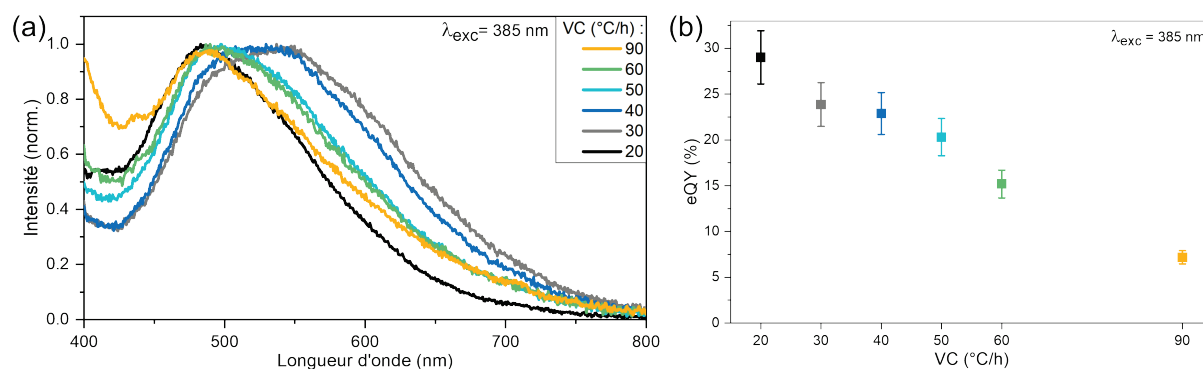
**Figure 66. Méthode et paramètres retenus pour le chauffage en autoclave assisté par micro-ondes**

La solution finale dans les tubes contient de petits résidus solides marrons, qui ont été récupérés par centrifugation, séchés et analysés en FTIR (Annexe 6. page 224). Ces résidus ont la même signature que la poudre précurseur issue de la polyestérification, cela signifie que cette réaction est bien amorcée lors du chauffage.

## 2.2. Optimisation des paramètres de calcination ( $VC$ et $T_{ca}$ )

Comme nous venons de l'observer sur la Figure 65 les propriétés optiques de la poudre luminescente préparée par synthèse en autoclave assistée par MO sont différentes de celles issues d'un chauffage par reflux. Par conséquent l'ajustement des paramètres de la calcination a été repris pour ce protocole. La vitesse de chauffage ( $VC$ ) lors de la calcination et la température de calcination ( $T_{ca}$ ) ont été optimisées dans le but d'améliorer les caractéristiques optiques de la poudre.

Tout d'abord la  $VC$  a été étudiée de 20 à 90°C/h. Les spectres d'émission normalisés des poudres résultantes et les eQYs associés sont présentés sur la Figure 67a et b respectivement.



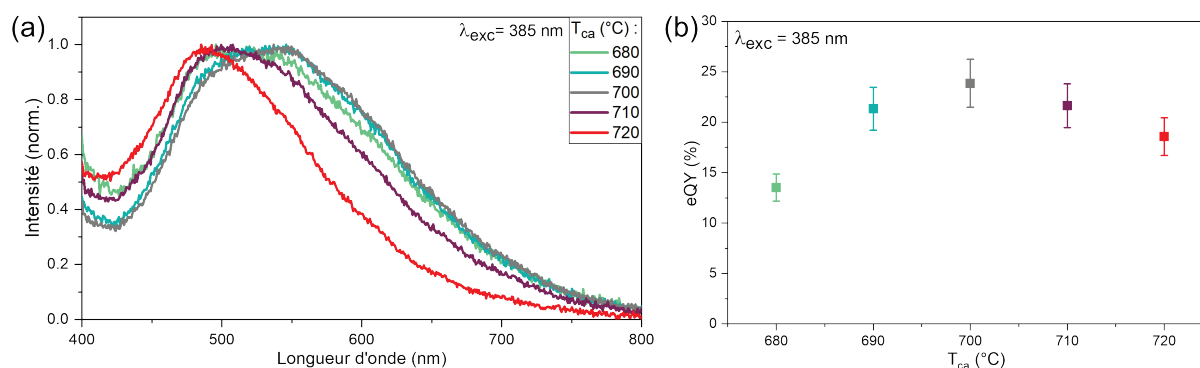
**Figure 67. (a) Spectres d'émission normalisés des poudres  $AB_{MO}$  calcinées avec différentes  $VC$  (de 20°C/h à 90°C/h) jusqu'à la  $T_{ca}$  de 700°C et (b) eQYs associés**

L'évolution de la VC de 20°C/h à 30°C/h conduit à un décalage important de l'émission vers les grandes longueurs d'onde ( $\sim +70$  nm) associé à un élargissement du profil spectral. Puis, l'augmentation à des VC supérieures à 30°C/h génère un affinement et un déplacement hypsochrome. Le comportement général est semblable à celui de la poudre chauffée par reflux, mais avec un profil spectral optimal pour VC = 30°C/h au lieu de 40°C/h. En revanche, l'eQY décroît avec l'augmentation de la VC. En effet, il est maximal ( $29\% \pm 2,9\%$ ) pour VC = 20°C/h.

Avec une VC lente de 20°C/h, la densification de la matrice s'effectuant lors de ce traitement thermique (environ 23 heures, Chapitre 2 - Figure 49, page 104), permet à une majorité de centres non-radiatifs (carbone pyrolytique) d'être éliminés ou d'être transformés en centres luminescents. On constate également que les centres émetteurs émettant dans le domaine du vert-jaune sont favorisés. En effet dans ces conditions la composante rouge est assez faible. Pour une VC de 30°C/h, la durée de séjour dans le four est réduite à environ 16 heures. Cette durée de calcination est optimale en termes de profil spectral, la bande d'émission obtenue couvrant le domaine allant du vert au rouge. Toutefois, l'eQY ( $23,9\% \pm 2,4\%$ ) est nettement inférieur à celui enregistré pour VC = 20°C/h ( $29\% \pm 2,9\%$ ). Ce résultat peut être associé à une élimination moins efficace des résidus organiques extincteurs de luminescence.

Le meilleur compromis pour obtenir une bande d'émission large et un eQY élevé est obtenu avec la VC de 30°C/h. C'est cette valeur qui a été utilisée pour l'optimisation de la  $T_{ca}$ , dans la même logique qu'avec le chauffage à reflux.

Les spectres d'émission et les eQYs des poudres calcinées de  $T_{ca} = 680^\circ\text{C}$  à  $T_{ca} = 720^\circ\text{C}$  sont présentés sur la Figure 68a et b respectivement.



**Figure 68. Spectres d'émission normalisés des poudres AB<sub>Mo</sub> calcinées avec une VC = 30°C/h jusqu'à différentes  $T_{ca}$  (680°C, 690°C, 700°C, 710°C et 720°C) (a) eQYs associés (b)**

L'analyse des spectres d'émission de la Figure 68a, associée aux résultats des eQY reportés sur la Figure 68b pour les différentes températures de calcination étudiées, permet de sélectionner sans ambiguïté la température de calcination optimale de 700°C. En effet, celle-ci conduit à un spectre d'émission caractérisé par un large profil spectral et au rendement quantique externe de photoluminescence le plus élevé avec une valeur de  $23,8\% \pm 2,4\%$ .

**Les conditions de calcination optimales pour l'échantillon préparé avec la méthode de chauffage en autoclave assisté par MO sont donc  $VC = 30^\circ\text{C}/\text{h}$  et  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$ . La poudre préparée et calcinée dans ces conditions sera dorénavant nommée  $AB_{MO}$ .**

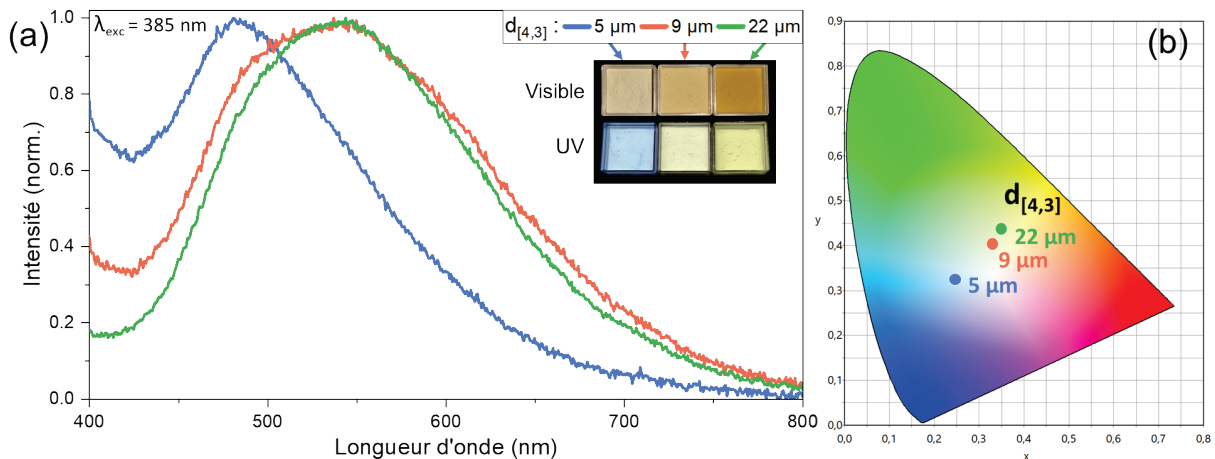
### 3. Etude de l'influence de la distribution de taille de grains sur les propriétés optiques

Comme nous venons de le décrire, les propriétés optiques (eQY, émission) de la poudre  $AB_{MO}$  sont plus intéressantes que celles de la poudre  $AB_{reflux}$  vis-à-vis de l'objectif avancé au début de cette thèse (rendement quantique de photoluminescence supérieur et température de couleur plus chaude). Ainsi une étude plus poussée a été réalisée sur cette poudre synthétisée à partir du chauffage en autoclave assisté par MO. L'influence de la taille de grains de la poudre pyrolysée utilisée pour la calcination a donc été menée sur la poudre  $AB_{MO}$ .

Dans cette étude trois poudres de granulométries différentes sont obtenues par tamisage suite à la pyrolyse lors de la 3<sup>e</sup> étape de la synthèse. L'utilisation d'une maille souple de 11  $\mu\text{m}$ , d'un tamis à maille de fer de 25  $\mu\text{m}$  et d'un tamis de 100  $\mu\text{m}$  a permis de scinder la poudre pyrolysée en 3 groupes dont la taille de grains a été mesurée par granulométrie laser. Ces trois échantillons présentent respectivement un diamètre moyen en volume  $d_{[4,3]}(\text{pyro})$  de 11  $\mu\text{m}$ , 18  $\mu\text{m}$  et 45  $\mu\text{m}$ . Après calcination, les poudres sont caractérisées par les  $d_{[4,3]}$  suivants : 5  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$  et 22  $\mu\text{m}$ .

La calcination s'accompagne donc d'une diminution significative du diamètre moyen (d'un rapport 2 environ). Le départ des résidus organiques et la densification de la matrice expliquent ce résultat.

Les spectres d'émission enregistrés sur ces poudres calcinées accompagnés de leurs photos sous lumière visible et UV (en encart), ainsi que de leurs coordonnées trichromatiques sont présentés respectivement sur la Figure 69a et b.



**Figure 69. (a) Spectres d'émission normalisés à  $\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$  de  $AB_{MO}$  ( $VC = 30^\circ\text{C/h}$  et  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$ ) calcinée à partir de poudres pyrolysées de différentes distributions de taille de grains avec des photos correspondant aux trois poudres sous lumière visible et UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) (b) coordonnées trichromatiques relatives aux poudres**

Les spectres d'émission enregistrés témoignent de l'influence de la taille de grains sur le profil spectral. Pour le  $d_{[4,3]}$  le plus faible après calcination, le spectre d'émission est beaucoup plus étroit que pour les poudres caractérisées par des diamètres moyens plus élevés pour lesquelles le maximum d'émission est déplacé vers les grandes longueurs d'onde de 60 nm. Alors que les spectres d'émission des poudres à 9 et 22  $\mu\text{m}$  ne sont pas très différents, une composante d'émission bleue plus importante est conservée par la poudre au  $d_{[4,3]}$  de 9  $\mu\text{m}$ . Comme on peut le voir dans l'encart de la Figure 69a, la couleur associée à chaque poudre change. En effet plus la taille de grains est importante plus la couleur de la poudre est foncée et plus son émission sous lumière UV présente une teinte chaude comme illustré sur la Figure 69b. Ces observations peuvent être reliées à l'efficacité de l'oxydation qui est accrue (plus rapide et plus importante) avec la diminution de la taille des grains constituant la poudre.

Une poudre pyrolysée dont le  $d_{[4,3]}$  est de 11  $\mu\text{m}$  sera oxydée plus rapidement et plus fortement en son sein qu'une poudre dont le  $d_{[4,3]}$  est supérieur, dû à une surface spécifique plus importante.

Cette étude a démontré l'intérêt du contrôle de la distribution de taille de grains. En effet la formation et le piégeage de centres émettant sur une grande gamme de longueurs d'onde sont favorisés par un  $d_{[4,3]}$  de l'ordre de 9  $\mu\text{m}$  pour ces conditions de calcination. De plus, la dispersion des grains dans une matrice silicone qui sera présentée dans le chapitre suivant, sera plus favorable pour une taille de grains réduite, soit pour un  $d_{[4,3]}$  de 9  $\mu\text{m}$  plutôt que 22  $\mu\text{m}$ .



## 4. Comparaison des propriétés des poudres issues du chauffage en autoclave assisté par micro-ondes et du chauffage par reflux

Dans cette partie, nous allons tout d'abord nous intéresser aux propriétés morphologiques et structurales des échantillons optimisés pour chaque méthode de synthèse :  $AB_{\text{reflux}}$  (chauffage reflux) et  $AB_{\text{MO}}$  (chauffage en autoclave assisté par MO). Puis, nous comparerons plus en détail les différences entre ces poudres au niveau des propriétés optiques et notamment l'évolution des spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

### 4.1. Propriétés morphologiques et structurales des poudres $AB_{\text{reflux}}$ et $AB_{\text{MO}}$

La distribution de taille de grains a été contrôlée par le tamisage avec une maille à 25  $\mu\text{m}$  de manière identique pour les deux méthodes de préparation des poudres AB. Des mesures de granulométrie laser ont donné un diamètre moyen en volume de valeur  $d_{[4,3]} = 9 \mu\text{m}$ , quel que soit le mode de chauffage.

Les clichés MEB à faible grossissement de la Figure 70a et b montrent en effet une distribution de taille de grains comparable pour les deux poudres. De plus, les images c et d de la Figure 70 permettent de souligner la nature vitreuse des deux types de poudres  $AB_{\text{reflux}}$  et  $AB_{\text{MO}}$  respectivement, mise en évidence par les fractures conchoïdales observables sur les faces supérieures des deux grains principaux (repérées par des flèches sur les clichés). Finalement, on retrouve également sur la poudre  $AB_{\text{MO}}$  la cristallisation de nanofils attribuée à la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (Figure 70f).

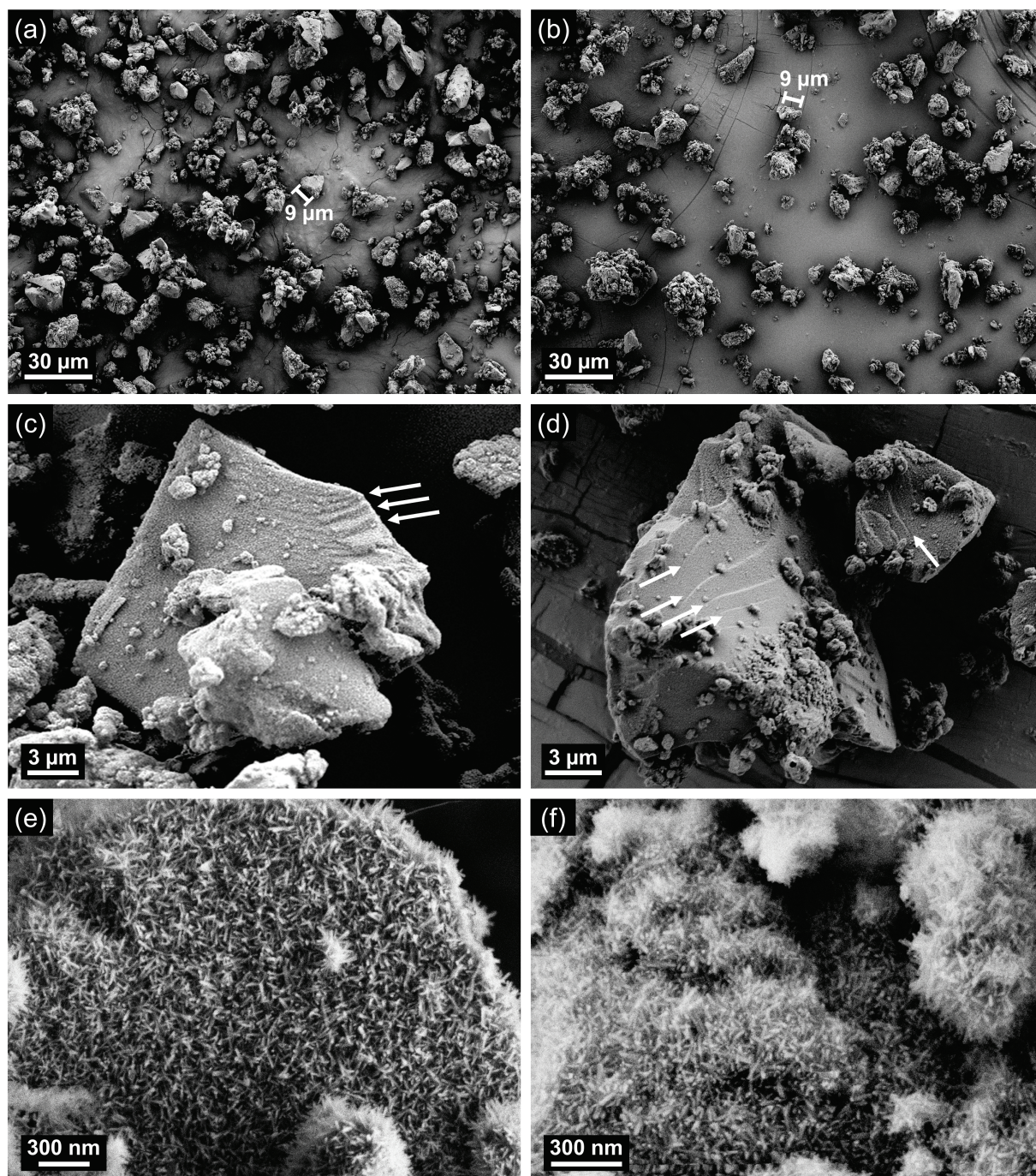
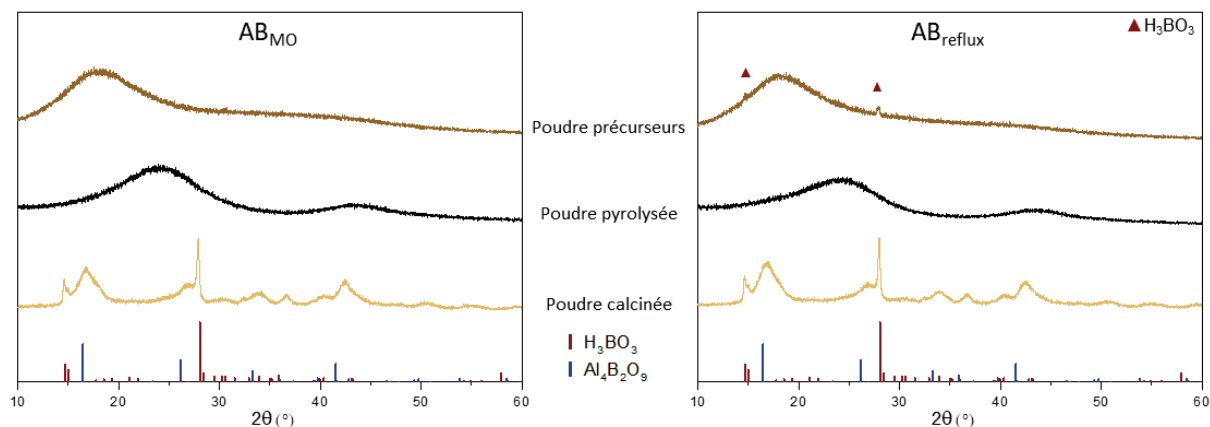


Figure 70. Clichés MEB (a) (c) (e) poudre  $AB_{\text{reflux}}$  (b) (d) (f)  $AB_{\text{MO}}$ . Les flèches blanches indiquent les fractures conchoïdales

En second lieu, les diffractogrammes de rayons X des poudres enregistrés à chaque étape de la synthèse sont présentés sur la Figure 71 et montrent peu de différences en fonction de la méthode de chauffage. En effet, les poudres précurseurs sont toutes deux amorphes, avec une très faible cristallisation de  $H_3BO_3$  caractérisée par les pics peu intenses situés à  $2\theta = 15^\circ$  et  $2\theta = 28^\circ$  pour  $AB_{\text{reflux}}$ , suggérant que le bore est mieux complexé avec le chauffage par MO et n'est ainsi pas recristallisé (aucun pic de  $H_3BO_3$  n'est visible pour la poudre précurseur  $AB_{\text{MO}}$ ). Les diffractogrammes de rayons X des poudres pyrolysées sont

caractéristiques d'une phase amorphe. Enfin, pour les deux méthodes de chauffage, l'étape de calcination conduit à une poudre cristallisée caractérisée par un mélange des phases  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Comme expliqué dans le chapitre 2, l'apparition des nanofils en surface des grains a été reliée à la formation de la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ .

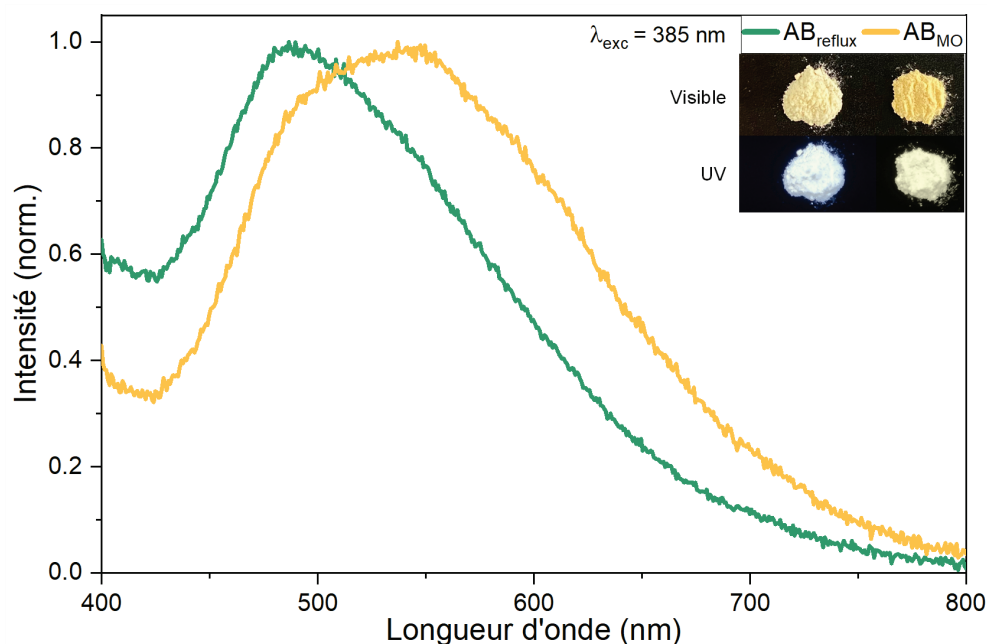


**Figure 71. Diffractogrammes de rayons X des poudres  $\text{AB}_{\text{MO}}$  et  $\text{AB}_{\text{reflux}}$  après chaque traitement thermique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  : PDF 00-030-0199 ;  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  : PDF 01-079-1477)**

Ces analyses nous montrent donc que les caractéristiques structurales et morphologiques ainsi que la distribution de taille de grains des poudres  $\text{AB}_{\text{reflux}}$  et  $\text{AB}_{\text{MO}}$  sont très similaires.

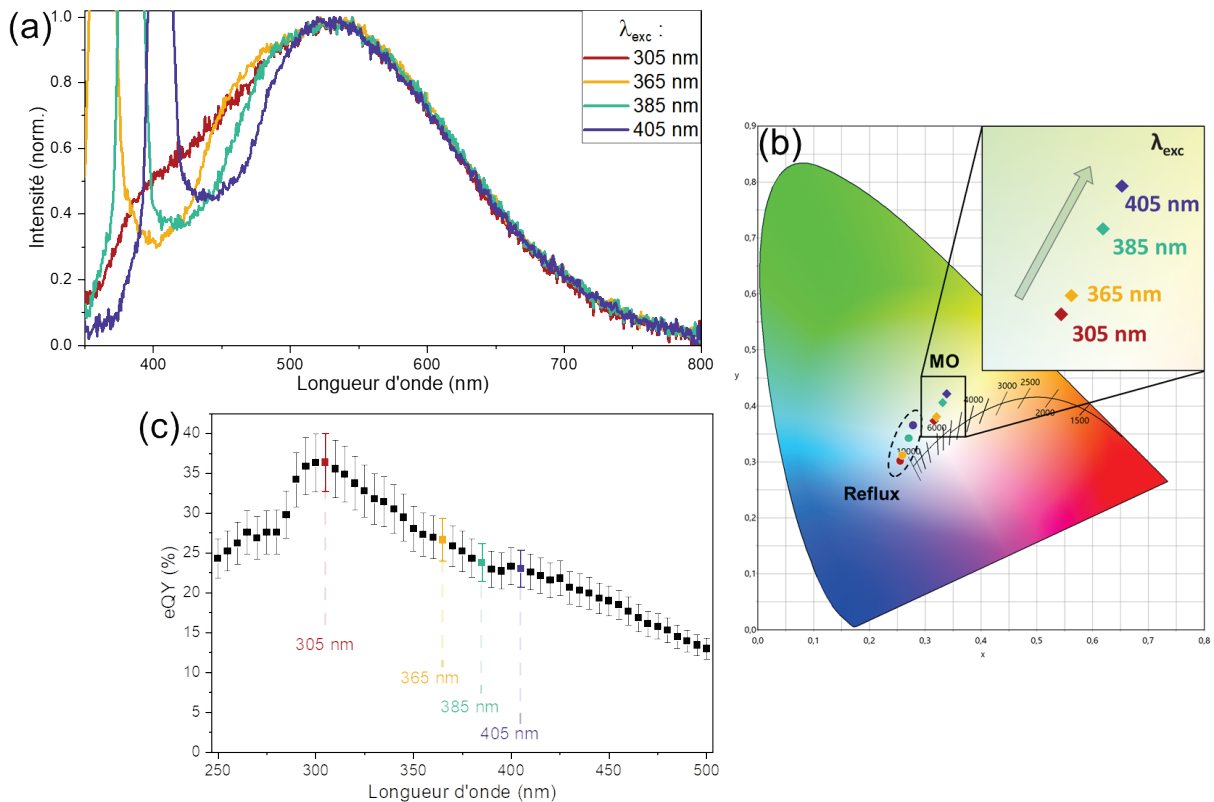
#### 4.2. Comparaison des propriétés optiques des poudres préparées par chauffage en autoclave assisté par MO et chauffage par reflux

Nous allons maintenant étudier les propriétés optiques des poudres luminescentes préparées en suivant les deux protocoles de synthèse (reflux et MO). Pour cela, nous allons tout d'abord comparer les spectres d'émission des deux poudres à  $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$ , présentés sur la Figure 72. L'émission de la poudre  $\text{AB}_{\text{MO}}$  est significativement élargie (+40 nm) et décalée de 60 nm dans les grandes longueurs d'onde par rapport à celle de  $\text{AB}_{\text{reflux}}$ . Les photos (Figure 72) montrent que la couleur jaune de la poudre préparée par la synthèse en autoclave assistée par MO est plus foncée que celle de la poudre issue de la synthèse par reflux. Cela a pour conséquence une plus grande absorption dans le domaine du bleu, et l'émission d'une lumière blanche plus chaude.



**Figure 72. Spectres d'émission normalisés des poudres AB<sub>reflux</sub> et AB<sub>MO</sub> sous excitation UV à  $\lambda_{exc} = 385$  nm et photographies des poudres correspondantes sous lumières visible et UV ( $\lambda_{exc} = 365$  nm)**

A l'instar de la poudre AB<sub>reflux</sub>, la poudre AB<sub>MO</sub> est également excitable sur une large gamme de longueurs d'onde, de l'UV au bleu (Figure 73a). Le large profil spectral de l'émission de la poudre AB<sub>MO</sub> permet de couvrir tout le spectre du domaine du visible, du bleu au rouge pour les longueurs d'onde d'excitation correspondant à des diodes commerciales UV (365-405 nm). Cependant, la largeur de la bande d'émission diminue lorsqu'on augmente la longueur d'onde d'excitation, la composante proche-UV - bleue étant absorbée. Le maximum d'intensité d'émission, lui, n'évolue pas avec la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{max} \approx 540$  nm). Si le profil de l'évolution de eQY avec la longueur d'onde d'excitation (Figure 73c) est semblable entre AB<sub>MO</sub> et AB<sub>reflux</sub>, les valeurs de eQY enregistrées sont bien supérieures pour AB<sub>MO</sub>, avec un eQY maximal à 305 nm de  $36,4\% \pm 3,6\%$  (eQY maximal de AB<sub>reflux</sub> :  $27,6\% \pm 2,8\%$ , chapitre 2).



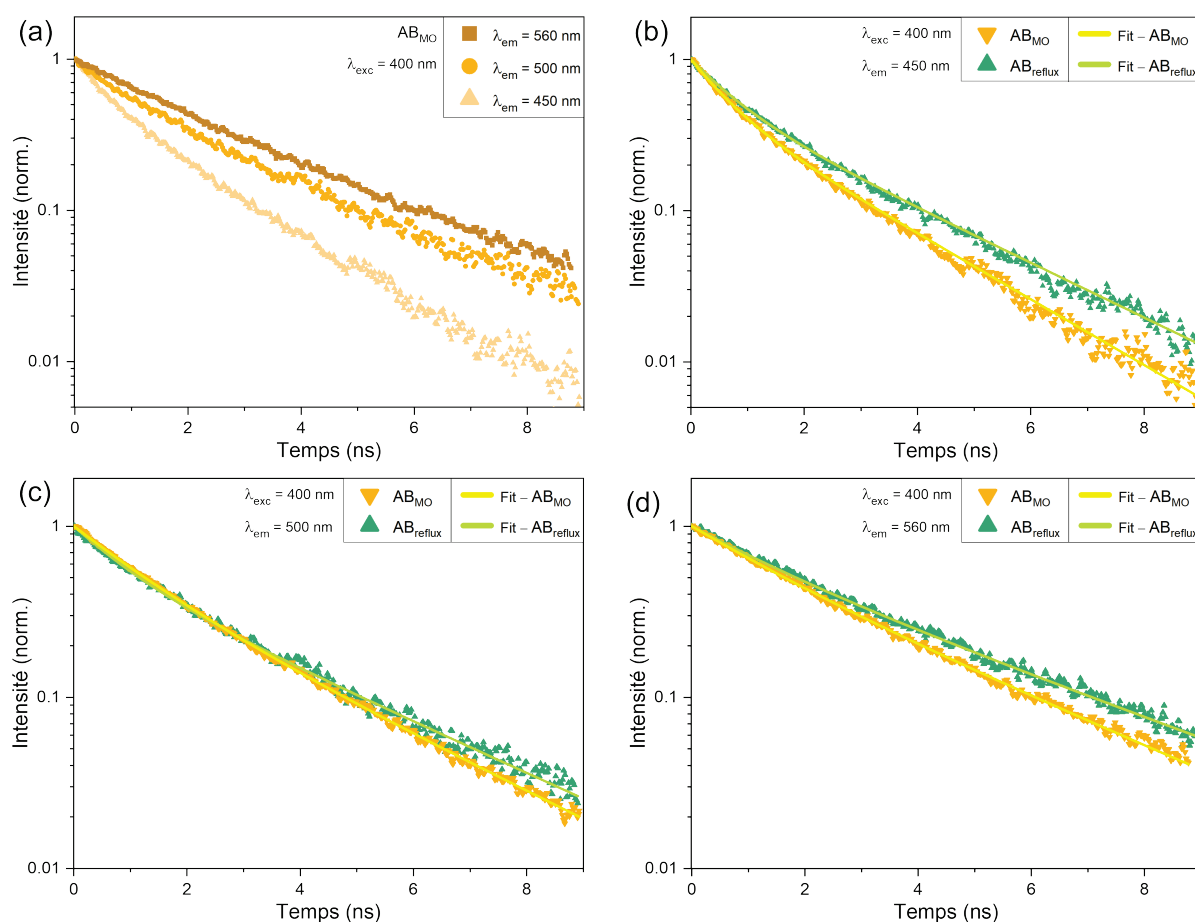
**Figure 73. (a) Spectres d'émission normalisés et (b) coordonnées trichromatiques sur le diagramme CIE 1931 de  $AB_{MO}$  (et  $AB_{reflux}$  entourées en pointillés) enregistrés pour  $\lambda_{exc} = 305 ; 365 ; 385$  et  $405$  nm (c) eQYs correspondants**

Finalement, les coordonnées trichromatiques des deux poudres placées sur le diagramme CIE 1931 sur la Figure 73b (celles de  $AB_{reflux}$  sont entourées en pointillés) indiquent que l'émission de la poudre  $AB_{MO}$  conduit à une teinte de blanc plus chaude que la poudre  $AB_{reflux}$ .

L'évolution des propriétés d'émission de la poudre en fonction de la méthode de chauffage n'est pas liée à des modifications structurales ou morphologiques. Par conséquent, pour tenter de comprendre l'origine de ce changement, les déclins de fluorescence ont été étudiés. Ces déclins ont été enregistrés à 300 K sous excitation à 400 nm avec la même diode laser femtoseconde que celle utilisée pour enregistrer les déclins présentés au chapitre 2 (Annexe 1.13.1. page 219).

Ils sont présentés sur la Figure 74. Les longueurs d'onde d'émission sélectionnées sont les mêmes que dans le chapitre 2 à savoir : 450 nm, 500 nm et 560 nm. Ces déclins ont été ajustés par une fonction double exponentielle décroissante. Les temps de vie courts ( $\tau_1$ ) et longs ( $\tau_2$ ) ainsi que leurs coefficients de pondération respectifs  $A_1$  et  $A_2$  sont rassemblés dans le Tableau 10. L'évolution des profils de déclins en fonction de la longueur d'onde d'émission est semblable entre  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$  : les temps de vie courts et longs augmentent avec la

longueur d'onde d'émission considérée et le poids du temps long ( $A_2$ ) est de plus en plus important. Cependant, pour chaque longueur d'onde d'émission étudiée individuellement, des différences sont visibles lors de la comparaison des déclin des deux poudres. Ces résultats tendent à montrer que les centres émetteurs présents dans les matrices  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$  ne sont pas très différents. Toutefois, les écarts enregistrés notamment au niveau du temps vie long  $\tau_2$ , qui est plus court pour  $AB_{MO}$ , quelle que soit la longueur d'onde sélectionnée, mettent en évidence l'existence de centres émetteurs légèrement différents (nature, taille, environnement, ceci reste à définir). De cette étude, nous pouvons conclure que l'étape 1 de la synthèse, en particulier le traitement thermique conduisant à la polyesterification, est probablement à l'origine des différences observées entre les centres émetteurs présents dans  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$ .



**Figure 74. Déclins de fluorescence (a) de la poudre  $AB_{MO}$  pour trois longueurs d'onde 450 nm, 500 nm et 560 nm. Comparaison des déclin de  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$  pour les longueurs d'onde d'émission (b)  $\lambda_{em} = 450$  nm (c)  $\lambda_{em} = 500$  nm (d)  $\lambda_{em} = 560$  nm ( $\lambda_{exc} = 400$  nm)**

**Tableau 10. Paramètres d'ajustement obtenus pour les déclin de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 400$  nm) des poudres  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$  pour trois longueurs d'onde d'émission (450 nm, 500 nm et 560 nm) ;  $R^2$  est le coefficient de corrélation de chaque régression**

Poudre	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	$R^2$
$AB_{MO}$	450	$0,6 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	48	52	0,9990
	500	$1,1 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	46	54	0,9993
	560	$1,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	32	68	0,9991
$AB_{reflux}$	450	$0,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	45	55	0,9985
	500	$0,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	43	57	0,9975
	560	$1,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	30	70	0,9974

## 5. Etude de l'influence des nitrates sur les propriétés de la poudre $AB_{MO}$

### 5.1. Motivations, compositions des poudres AB et propriétés optiques

Une modification des propriétés optiques engendrée par le changement de la méthode de chauffage a été observée sur les poudres AB. La comparaison des déclin de fluorescence entre  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$  a montré que les centres émetteurs de PL ne sont pas exactement identiques. Une des différences majeures du mode de chauffage MO est le fait que les tubes-autoclaves sont fermés empêchant les dégagements gazeux de  $NO_x$  du mélange réactionnel, au contraire du reflux pour lequel des fumées rousses s'échappent par la colonne.

Cette partie concerne l'étude de l'influence des nitrates sur les propriétés des poudres luminescentes AB préparées par synthèse en autoclave assistée par MO. Pour cela, plusieurs poudres ont été synthétisées en remplaçant le nitrate d'aluminium, généralement utilisé dans le cadre de ces travaux, par un précurseur sans nitrate : le lactate d'aluminium.

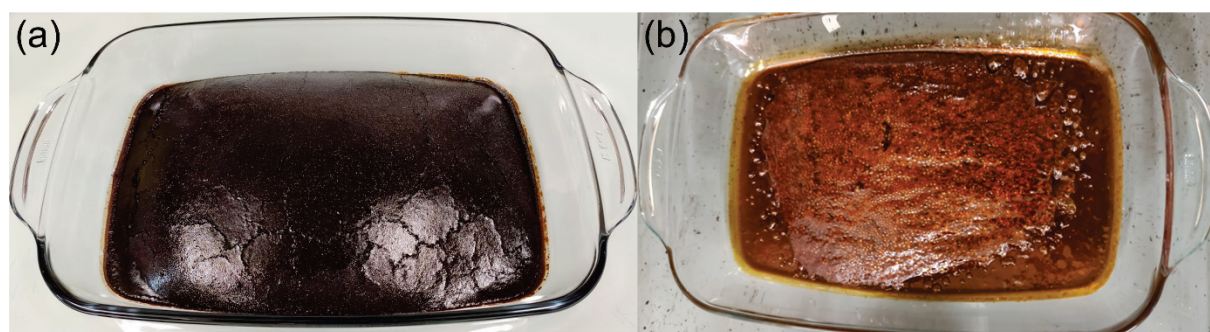
Le lactate d'aluminium de formule  $Al(CH_3-CH(OH)-CO_2)_3$ , qui a déjà été utilisé avec succès dans une synthèse Pechini pour produire de l'alumine avec chauffage par MO,<sup>8</sup> est apparu comme un très bon candidat.

Une poudre nommée  $AB_{MO-lactate}$  a donc été préparée dans les mêmes conditions que la poudre  $AB_{MO}$ . Le ratio molaire en précurseur aluminium par rapport aux bore, acide citrique et sorbitol a été gardé identique à celui de la synthèse de  $AB_{MO}$  (Tableau 11). Une fois la calcination à 700°C effectuée, la poudre  $AB_{MO-lactate}$  est blanche ( $AB_{MO}$  est de couleur jaune), et ne présente aucune luminescence sous excitation UV.

**Tableau 11. Nombre d'équivalents de précurseurs utilisés pour les synthèses à différents ratios  $\text{NO}_3/\text{Al} = 0, 3$  et 6**

Poudre	Ratio $\text{NO}_3/\text{Al}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	:	$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$	:	$\text{HNO}_3$	:	$\text{H}_3\text{BO}_3$	:	Cit	:	Sorb
$\text{AB}_{\text{MO}}$	3	1	:	0	:	0	:	2	:	9,75	:	9,75
$\text{AB}_{\text{MO\_lactate}}$	0	0	:	1	:	0	:	2	:	9,75	:	9,75
$\text{AB}_{\text{MO\_lactate}+\text{HNO}_3}$	3	0	:	1	:	3	:	2	:	9,75	:	9,75
$\text{AB}_{\text{MO}+\text{HNO}_3}$	6	1	:	0	:	3	:	2	:	9,75	:	9,75

Notons qu'au niveau expérimental, ces synthèses se différencient de la synthèse classique par la nature du solide marron formé après la polyestérification lors de la 2<sup>e</sup> étape du protocole. En effet, ce solide s'est avéré être plus clair, beaucoup moins expansé (Figure 75b) et plus difficile à broyer. Cela a conduit à des pertes de produit plus importantes lors du tamisage de la poudre pyrolysée.



**Figure 75. Photographies des solides obtenus à la suite de la polyestérification de la résine précurseurs après le premier traitement thermique à 250°C sous air (a)  $\text{AB}_{\text{MO}}$  (b)  $\text{AB}_{\text{MO\_lactate}}$**

Nous avons donc cherché à vérifier si l'absence de photoluminescence et le durcissement du solide étaient dus à l'absence de nitrates dans les nouveaux précurseurs utilisés. Il est à noter que les poudres obtenues par reflux sont luminescentes alors même qu'une grande partie des  $\text{NO}_x$  est éliminée. Ainsi, une poudre nommée  $\text{AB}_{\text{MO\_lactate}+\text{HNO}_3}$  a été synthétisée en ajoutant de l'acide nitrique de manière à avoir le même ratio  $\text{NO}_3/\text{Al} = 3$  que dans la synthèse de  $\text{AB}_{\text{MO}}$ . A la sortie de l'étuve ventilée dans laquelle a été réalisée la polyestérification, le solide ainsi formé est expansé de manière similaire à celui de la synthèse de  $\text{AB}_{\text{MO}}$ . A la suite des traitements thermiques, la poudre obtenue présente la même couleur jaune et un spectre d'émission de PL identique à celui de la poudre  $\text{AB}_{\text{MO}}$  sous excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$ .



**Ce résultat permet d'affirmer que l'utilisation du lactate comme précurseur d'aluminium n'est pas à l'origine de modification des propriétés optiques de la poudre AB synthétisée ni des différences observées à la sortie de l'étuve ventilée. En revanche les nitrates jouent un rôle important dans l'obtention des poudres luminescentes.** Ils permettent l'expansion de la résine lors de l'étape de polyestérification. En effet dans le cas de la synthèse de  $AB_{MO\_lactate}$ , en l'absence de nitrate les dégagements gazeux sont moins importants, seulement générés par l'élimination de  $H_2O$  et par la décarboxylation des citrates en  $CO_2$ , le solide formé est alors plus compact.

A ce stade plusieurs interrogations sont posées :

- L'azote est-il inséré dans les centres émetteurs en tant qu'hétéroatome ?
- Les nitrates interviennent, mais ne sont-ils pas éliminés lors du chauffage par reflux ? Tout du moins en en grande majorité ?
- Quel est le rôle du nitrate, puissant oxydant chimique ?
- Que se passe-t-il en présence d'excès de nitrate ?
- La couleur blanche de la poudre  $AB_{MO\_lactate}$  calcinée à  $700^\circ C$  indique que celle-ci a été fortement oxydée, les centres émetteurs sont-ils déjà fortement dégradés ou éliminés à cette température de calcination ?

Dans le but d'observer le comportement de la poudre  $AB_{MO\_lactate}$  par rapport à  $AB_{MO}$  lors de la calcination, une ATD-TG-SM a été menée dans des conditions reproduisant l'étape de calcination sous  $O_2$ , pour les deux poudres préalablement pyrolysées à  $700^\circ C$  puis tamisées. Les thermogrammes et les départs gazeux associés, suivis en spectrométrie de masse, sont présentés sur la Figure 76.

En premier lieu, on peut signaler deux différences majeures mises en exergue par le signal ATG (Figure 76a). La perte de masse à  $700^\circ C$  est bien supérieure pour  $AB_{MO}$  (-84%) par rapport à  $AB_{MO\_lactate}$  (-70%) et le départ le plus important (entre  $450^\circ C$  et  $550^\circ C$  pour  $AB_{MO}$ ) est retardé d'environ  $50^\circ C$  pour la poudre issue de précurseurs sans nitrate. On retrouve l'ultime perte de masse aux environs de  $700^\circ C$ , nettement visible pour le signal correspondant à  $AB_{MO}$  (-3%)<sup>§</sup> alors que ce dernier est presque indiscernable pour la poudre  $AB_{MO\_lactate}$  (-1%).

---

<sup>§</sup> A la différence de l'ATG présentée dans le Chapitre 2 (Figure 51, page 104) pour laquelle la vitesse de montée en température est de  $2^\circ C/min$ , ici la montée en température est réalisée à  $10^\circ C/min$ . Cela a une influence sur le piégeage des résidus organiques (comme nous l'avons montré lors de l'étude de la VC relative à l'étape de calcination), c'est pourquoi dans cette Figure 15, le départ de  $CO_2$  aux alentours de  $700^\circ C$  est associé à une perte de masse plus importante, d'environ 3% (contre 0,3% pour l'ATG du Chapitre 2).

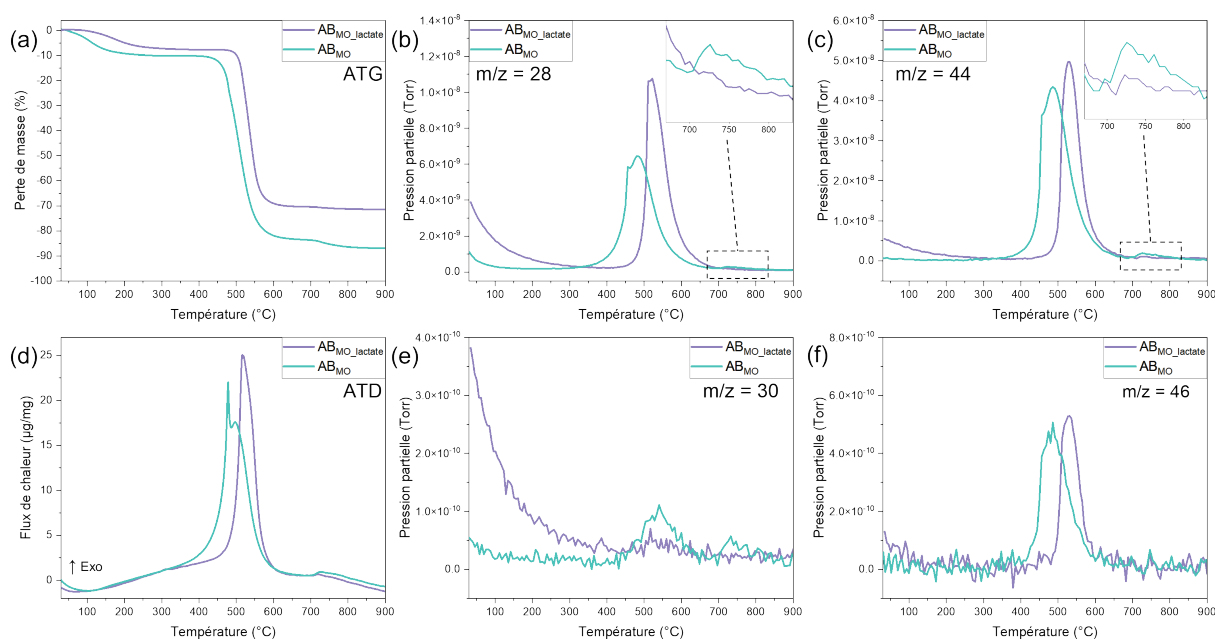
Les signaux ATD (Figure 76d) sont en accord avec les signaux ATG, présentant les mêmes décalages en température. De plus, le signal ATD large de  $AB_{MO}$  à  $497^{\circ}C$  est bien dissocié du signal fin et plus intense à  $478^{\circ}C$ , qui n'est pas présent pour  $AB_{MO\_lactate}$  ou est superposé au large signal dont le maximum est à  $516^{\circ}C$ . Cela souligne le fait que les comportements thermiques sont bien différents en fonction de la présence de nitrates.

Finalement, le suivi des départs gazeux par SM apporte les informations suivantes :

- La perte de masse de -83% pour  $AB_{MO}$  et -70% pour  $AB_{MO\_lactate}$  est liée à l'élimination de CO ( $m/z = 28$ ) et  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ) (Figure 76b et c respectivement). **Ces départs gazeux sont visibles à partir de  $400^{\circ}C$  pour  $AB_{MO}$  soit  $50^{\circ}C$  avant  $AB_{MO\_lactate}$ .**
- L'encart de la Figure 76b permettant d'observer plus précisément la zone de températures entre  $700^{\circ}C$  et  $800^{\circ}C$  montre un second départ de CO ( $m/z = 28$ ) pour  $AB_{MO}$ , absent pour  $AB_{MO\_lactate}$ .

Le même comportement est observé pour l'élimination de  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ) sur la Figure 76c. **Ces seconds départs de CO et  $CO_2$  seulement visibles pour la poudre  $AB_{MO}$  suggèrent que la quantité de carbone piégée à  $700^{\circ}C$  dans la matrice inorganique de  $AB_{MO}$  est bien supérieure à celle présente dans la poudre  $AB_{MO\_lactate}$  à cette même température.**

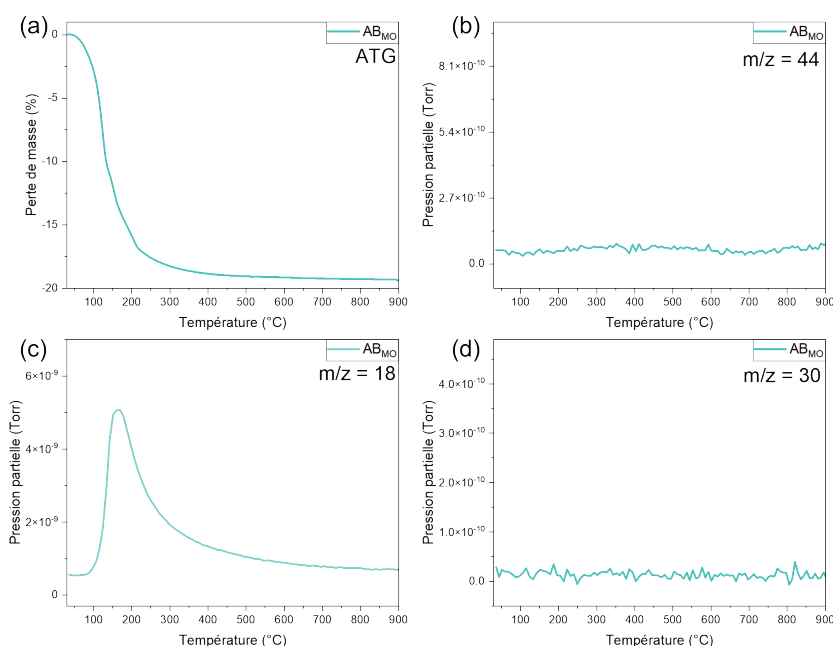
Le suivi du rapport masse sur charge  $m/z = 30$  (Figure 76e), pouvant être attribué à NO ou à l'isotope M+2 du CO, révèle deux départs pour  $AB_{MO}$  mais aucun pour  $AB_{MO\_lactate}$ . La première élimination, qui a lieu entre  $400^{\circ}C$  et  $600^{\circ}C$  correspond à une pression partielle maximale de  $1,2 \cdot 10^{-10}$  Torr, qui représente 2% de la pression partielle maximale du départ de CO ( $m/z = 28$ ) de  $6 \cdot 10^{-9}$  Torr. Or, l'abondance de l'isotope M+2 du CO est seulement de 0,2%, ce qui correspondrait à une pression partielle bien inférieure si  $m/z = 30$  décrivait l'isotope M+2 du CO. Ces deux résultats semblent indiquer que le  $m/z = 30$  pourrait correspondre à du monoxyde d'azote. En revanche, le suivi MS de  $m/z = 46$ , sur la Figure 76f, semble bien correspondre à l'isotope M+2 du  $CO_2$  au vu des départs significatifs observés pour les deux poudres (y compris  $AB_{MO\_lactate}$  qui ne contient pas de nitrate).



**Figure 76. ATD-TG des poudres pyrolysées  $AB_{MO\_lactate}$  (7,1 mg) et  $AB_{MO}$  (8,8 mg) et suivi par SM des gaz de décomposition ( $m/z = 28$  ; 30 ; 44 ; 46) à  $10^{\circ}C/min$  sous atmosphère  $O_2$ , simulant une calcination**

Le fait que les gaz de décomposition de l'organique soient libérés avec un décalage de  $+50^{\circ}C$  pour  $AB_{MO\_lactate}$  par rapport à  $AB_{MO}$  implique que lors de la calcination, la transformation de l'organique n'a pas lieu au même stade de la densification de la matrice inorganique. De plus, il est probable qu'une faible quantité de NO provenant des précurseurs soit piégée dans la matrice inorganique de  $AB_{MO}$  jusqu'à  $700^{\circ}C$ . Ainsi, les centres émetteurs formés peuvent être de différentes natures et être conservés en quantité plus ou moins importante en fonction de la présence ou non de nitrates dans les précurseurs.

Une nouvelle analyse TG-SM sous atmosphère  $O_2$  a été réalisée sur la poudre  $AB_{MO}$  calcinée à  $700^{\circ}C$  et luminescente, en suivant les départs de  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ),  $m/z = 44$  ( $CO_2$ ) et  $m/z = 30$  (NO ou isotope M+2 du CO), qui seraient des produits de décomposition des centres émetteurs de PL (Figure 77). On remarque qu'une perte de masse de 19%, uniquement attribuée à l'élimination de  $H_2O$  sur une gamme de températures comprises en  $100^{\circ}C$  et  $300^{\circ}C$ . Aucune trace de départs de  $CO_2$  ni NO/isotope M+2 du CO n'est observée, et la masse reste constante à des températures supérieures à  $500^{\circ}C$ .



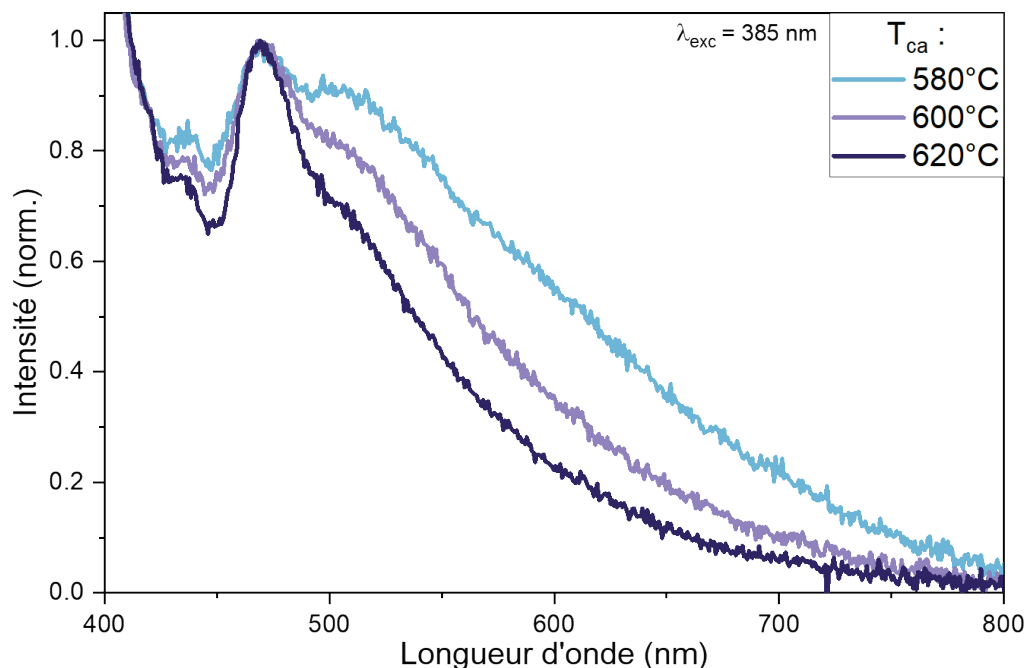
**Figure 77. (a) ATG de la poudre luminescente AB<sub>M0</sub> (ayant déjà été calcinée à 700°C) (10,7 mg) et suivi par SM des gaz de décomposition (b) m/z = 44 (CO<sub>2</sub>) (c) m/z = 18 (H<sub>2</sub>O) (d) m/z = 30 (NO ou isotope M+2 du CO) à 10°C/min sous atmosphère O<sub>2</sub>**

La poudre récupérée après cette analyse est de couleur blanche et non luminescente, ce qui signifie que les centres émetteurs organiques ont bien été dégradés. L'absence de départs gazeux de CO<sub>2</sub> (Figure 77b) notamment, alors que lors de l'analyse sur la poudre pyrolysée des départs de CO<sub>2</sub> (Figure 76c) sont observés à des températures supérieures à 700°C, pourrait être expliquée par la trop faible masse de centres émetteurs piégés dans la matrice. En effet, leur concentration a été estimée à quelques centaines de ppm (~0,05%) dans les YAB,<sup>13</sup> ce qui n'a pas permis de les distinguer du bruit de mesure dans cette ATG.

**De cette analyse thermique, nous pouvons conclure que les centres émetteurs sont présents en très faible quantité, indétectables par cette technique d'analyse et de façon plus générale, difficiles à caractériser.**

Les résultats de l'ATG ont mis en évidence que les composés organiques responsables de l'émission de photoluminescence dans la poudre AB<sub>M0\_lactate</sub> sont dégradés à plus basse température lors de la calcination (< 700°C) que pour la poudre AB<sub>M0</sub>. Aussi, la poudre AB<sub>M0\_lactate</sub> pyrolysée a été calcinée à des T<sub>ca</sub> inférieures à 700°C. Cela aura pour conséquence de réduire son oxydation lors du traitement thermique. Finalement, comme on peut le voir sur les spectres d'émission de la Figure 78, les T<sub>ca</sub> = 580°C, 600°C et 620°C ont conduit à une émission de PL sous excitation à 385 nm. Les eQYs correspondants sont cependant bien plus faibles que ceux enregistrés pour AB<sub>M0</sub>. Ils sont respectivement de 5,8% ± 0,6%, 8,8% ± 0,9% et 6,2% ± 0,6%. Les spectres d'émission normalisés permettent de visualiser que

l'augmentation de la température de calcination conduit à la diminution d'une composante d'émission entre 500 nm et 700 nm par rapport au maximum d'émission à 470 nm, de manière similaire à ce qui a été observé lors de l'optimisation de la  $T_{ca}$  de  $AB_{reflux}$  entre 680°C et 720°C.



**Figure 78. Spectres d'émission normalisés des poudres  $AB_{MO\_lactate}$  calcinées à  $T_{ca} = 580^\circ C$ ,  $600^\circ C$  et  $620^\circ C$**

**Cette synthèse démontre qu'il est possible d'obtenir une émission de PL à partir des poudres AB sans utiliser de nitrates dans les précurseurs. Cependant, la présence de nitrates permet d'obtenir une bande d'émission plus large et plus intense, caractérisée par un meilleur eQY.**

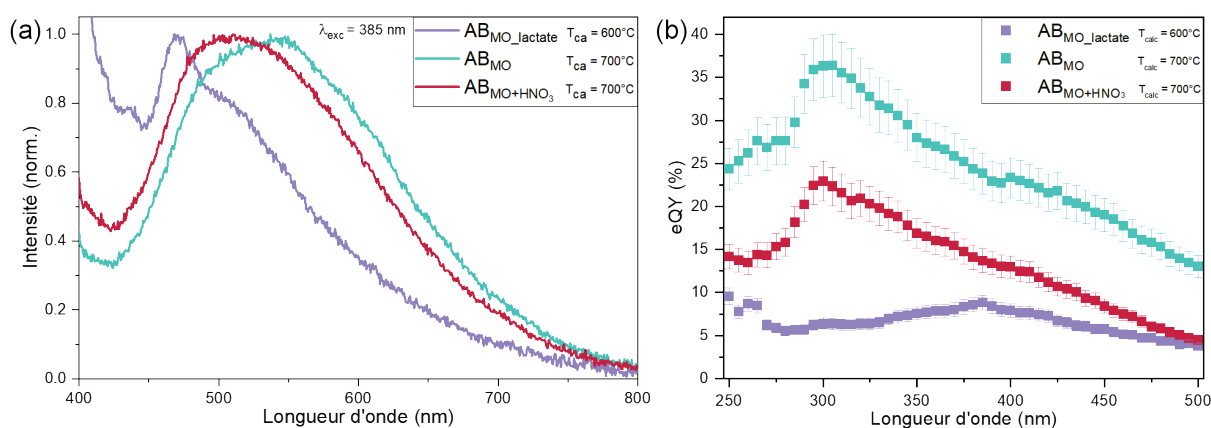
Une nouvelle poudre nommée  $AB_{MO+HNO_3}$  a ensuite été synthétisée en conservant le nitrate d'aluminium comme précurseur. Cet échantillon correspond donc à une plus grande quantité de nitrate (doublée, voir Tableau 11), le but étant d'étudier si cela peut induire l'élargissement de l'émission vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi nous disposons de trois échantillons avec des ratios  $NO_3^-/Al^{3+}$  différents (que l'on notera  $NO_3/Al$  pour plus de clarté) :  $NO_3/Al = 0$  ( $AB_{MO\_lactate}$ ),  $NO_3/Al = 3$  ( $AB_{MO}$ ) et  $NO_3/Al = 6$  ( $AB_{MO+HNO_3}$ ).

La pression mesurée dans les tubes lors du chauffage en autoclave assisté par MO est croissante avec la quantité de nitrate dans les précurseurs : 8 à 10 bars pour un ratio  $NO_3/Al = 0$  ( $AB_{MO\_lactate}$ ), puis 10 à 13 bars pour  $NO_3/Al = 3$  ( $AB_{MO}$ ) et enfin 15 à 20 bars pour  $NO_3/Al = 6$  ( $AB_{MO+HNO_3}$ ). L'augmentation de pression avec la quantité de nitrate peut s'expliquer par les réactions d'oxydo-réduction avec les citrates conduisant à la formation de

NO<sub>x</sub> et à la décarboxylation du citrate avec formation d'acétonedicarboxylate (HOOC-CH<sub>2</sub>-CO-COOH) et d'oxalate. Lors de l'étape de polyestérification et séchage dans l'étuve ventilée, les NO<sub>x</sub> restants permettent l'expansion du solide. Par ailleurs, l'acide citrique peut se décomposer avec la température en différents acides comme l'acide aconitique (HOOC-CH<sub>2</sub>-C(COOH)=CH-COOH), l'acide citraconique (HOOC-C(CH<sub>3</sub>)=CH-COOH) et l'acide méthylène succinique (HOOC-CH<sub>2</sub>-C(=CH<sub>2</sub>)-COOH) en plus de formation d'eau et de CO<sub>2</sub>.<sup>14,15</sup>

Le solide formé à partir de la résine riche en nitrate (AB<sub>MO+HNO<sub>3</sub></sub>) est le plus expansé et le plus facile à broyer. La taille de grains la poudre pyrolysée issue de cette synthèse a été contrôlée par granulométrie laser après le tamisage et présente la même distribution que les autres poudres étudiées.

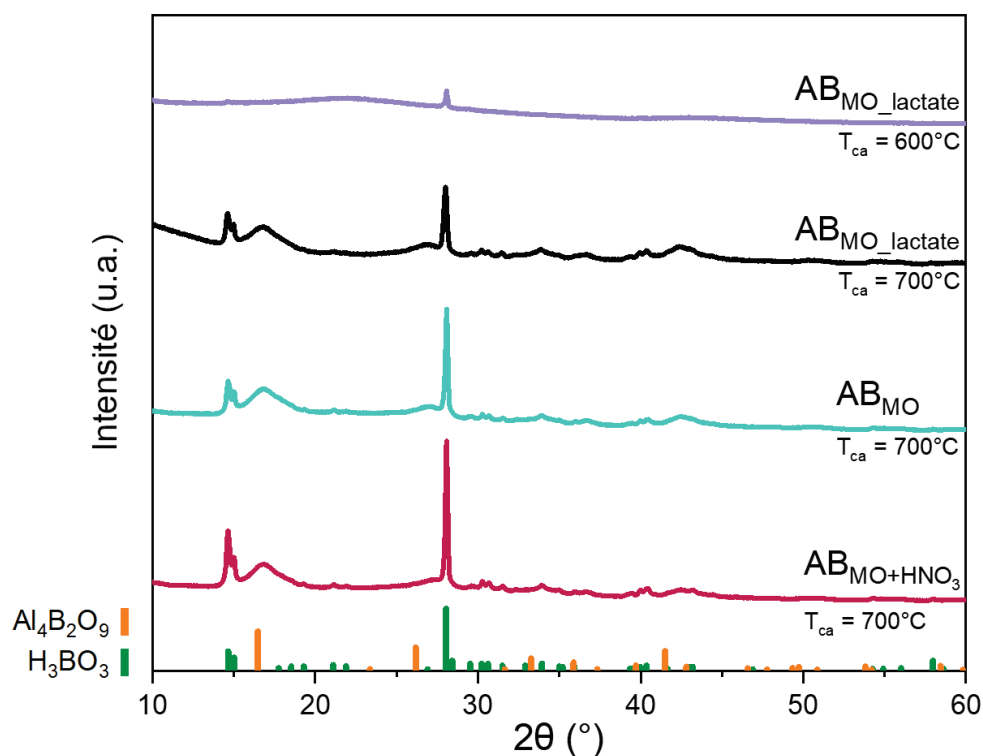
Les spectres d'émission enregistrés sous excitation à  $\lambda_{exc} = 385$  nm des trois poudres sont présentés sur la Figure 79a. La bande d'émission de l'échantillon AB<sub>MO+HNO<sub>3</sub></sub> est très proche de celle de AB<sub>MO</sub> mais plus étroite de 15 nm avec une diminution de la contribution du côté des grandes longueurs d'onde, son eQY enregistré à 385 nm est nettement inférieur ( $13,7\% \pm 1,4\%$  contre  $23,9\% \pm 2,4\%$  pour AB<sub>MO</sub>). L'évolution de l'eQY en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Figure 79b) des poudres dont les précurseurs contiennent des nitrates est similaire, avec un maximum pour  $\lambda_{exc} = 305$  nm et une diminution progressive lorsque la longueur d'onde d'excitation est déplacée vers le bleu. Pour la poudre AB<sub>MO\_lactate</sub>, le comportement est différent ; en effet, l'eQY augmente progressivement jusqu'à son maximum ( $\approx 9\%$ ) obtenu pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm (les eQYs enregistrés à  $\lambda_{exc} < 280$  nm semblent hors de la gamme de fiabilité des mesures pour cet échantillon).



**Figure 79. (a) Spectres d'émission normalisés des poudres avec ratio NO<sub>3</sub>/Al = 0 (AB<sub>MO\_lactate</sub>), 3 (AB<sub>MO</sub>) et 6 (AB<sub>MO+HNO<sub>3</sub></sub>) (b) eQY correspondants**

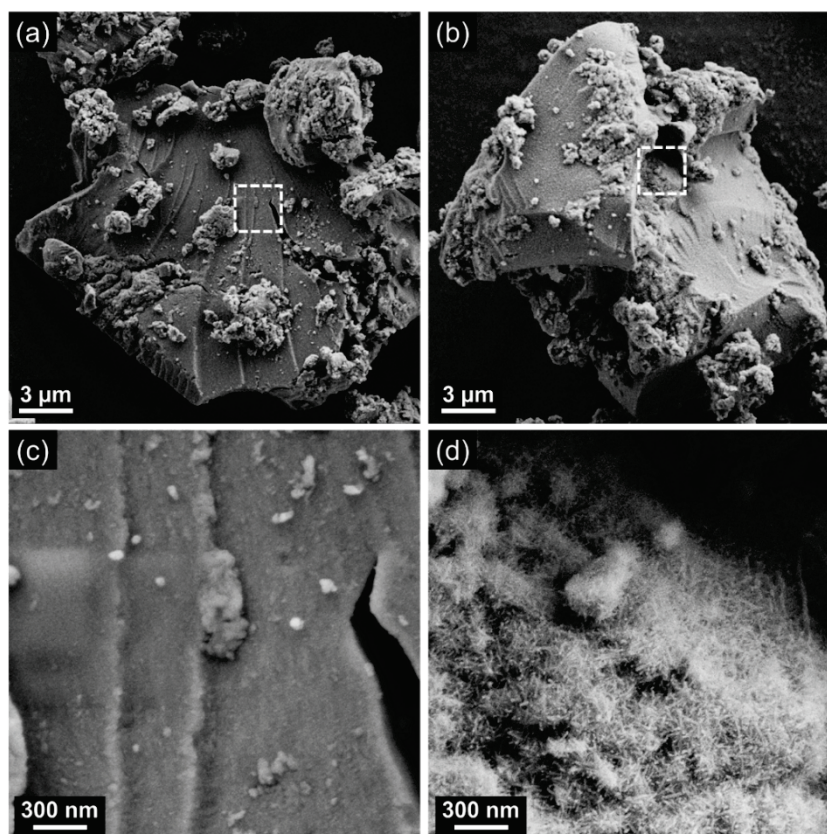
## 5.2. Propriétés structurales et morphologiques des poudres en fonction du taux de nitrates

La DRX sur poudre des échantillons correspondant aux différents ratios de précurseurs  $\text{NO}_3/\text{Al}$  a été réalisée et les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la Figure 80. Pour les trois ratios, les poudres calcinées à  $700^\circ\text{C}$  (dont seules celles ayant des nitrates dans les précurseurs sont luminescentes) présentent des diffractogrammes pour lesquels on retrouve la cristallisation de la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , déjà observée sur les échantillons  $\text{AB}_{\text{MO}}$  et  $\text{AB}_{\text{reflux}}$ . Cette phase correspond aux aiguilles de taille nanométriques que l'on retrouve en surface des grains sur les clichés MEB de la Figure 81d. Cependant, le pic caractéristique de la cristallisation de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à  $2\theta = 28^\circ$  est d'autant plus intense que la quantité de nitrates dans les précurseurs est importante. Enfin, la poudre  $\text{AB}_{\text{MO\_lactate}}$  calcinée à  $600^\circ\text{C}$ , qui présente une émission de PL, au contraire de son homologue calcinée à  $700^\circ\text{C}$ , est caractérisée par une structure amorphe, avec seulement une très légère cristallisation de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pic peu intense à  $2\theta = 28^\circ$ ).



**Figure 80.** DRX sur poudres de  $\text{AB}_{\text{MO\_lactate}}$  calcinée à  $T_{\text{ca}} = 600^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{ca}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $\text{AB}_{\text{MO}}$  et  $\text{AB}_{\text{MO}+\text{HNO}_3}$  calcinées à  $700^\circ\text{C}$

L'absence de cristallisation de la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  pour la poudre calcinée à  $600^\circ\text{C}$  est confirmée par l'observation au MEB, où aucune aiguille nanométrique n'a été repérée en surface des grains (Figure 81a et c).



**Figure 81. Clichés MEB (a)(c) de la poudre  $AB_{MO\_lactate}$  calcinée à  $T_{ca} = 600^{\circ}C$ , luminescente (b)(d) à  $T_{ca} = 700^{\circ}C$ , non luminescente**

Il est donc possible d'obtenir une poudre AB luminescente mais ne présentant pas de cristallisation de surface de la phase  $Al_4B_2O_9$ . Cela confirme que l'émission de photoluminescence est obtenue lorsqu'un compromis est trouvé lors de la calcination de la poudre pyrolysée. En effet, celle-ci doit être suffisamment oxydée pour éliminer le carbone pyrolytique « noir » (néfaste pour la luminescence) mais sans éliminer tous les centres émetteurs.

### 5.3. Investigation sur les centres émetteurs avec ou sans nitrates dans le précurseur d'aluminium

Afin de compléter cette étude, nous nous sommes intéressés aux déclins de fluorescence des trois poudres synthétisées avec et sans nitrate dans les précurseurs, aux ratios  $NO_3/Al = 0$  et 3 (Figure 82). Ces déclins ont été enregistrés à 300 K sous excitation à 375 nm avec une source 59,5 ps avec un taux de répétition de 2 MHz (Annexe 1.13.2. page 219).

Comme précédemment, nous avons travaillé avec trois longueurs d'onde d'émission, une première sélectionnée au milieu de la bande large d'émission (Figure 79a) centrée à 500 nm et deux autres à plus haute et plus basse énergie que la première (450 et 560 nm).

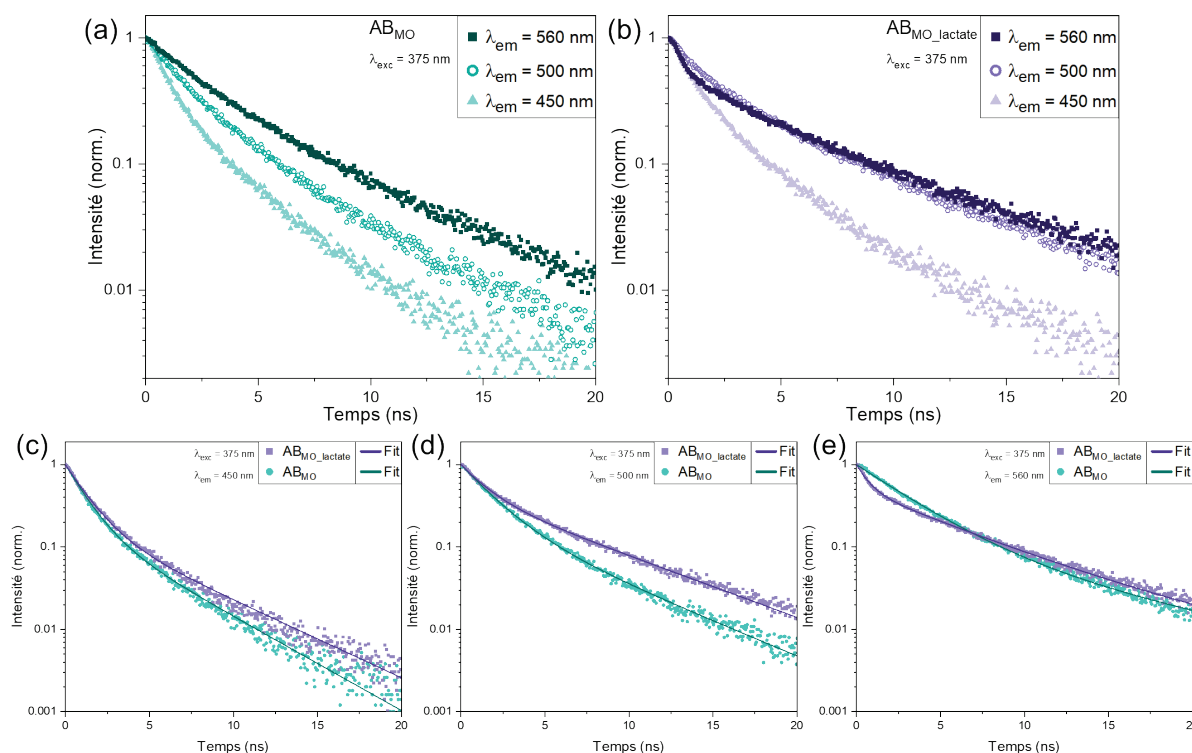


Les déclins enregistrés sont décrits par une décroissance bi-exponentielle ou tri-exponentielle (Figure 82 et Tableau 13). La fonction bi-exponentielle utilisée pour affiner les déclins est la suivante :

$$y = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (6)$$

Pour la fonction tri-exponentielle un terme  $A_3 \cdot \exp(-t/\tau_3)$  est ajouté à l'expression précédente.  $y(t)$  est l'intensité de luminescence à l'instant  $t$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont les contributions associées aux constantes de temps respectives  $\tau_1, \tau_2$  et  $\tau_3$ ;  $R^2$  est le facteur de corrélation entre le modèle (Equation 6) et les données expérimentales.

L'analyse des déclins met en évidence des profils assez similaires pour les émissions à 450 et 500 nm (Figure 82 c et d) alors qu'un changement de profil est noté pour l'émission à 560 nm (Figure 82e). En effet, dans ce cas-là, trois exponentielles sont nécessaires pour ajuster le déclin de la fluorescence de la poudre  $AB_{MO\_lactate}$  indiquant ainsi la présence d'un centre émetteur absent de la poudre  $AB_{MO}$  et caractérisé par une constante de temps  $\tau_3$  de 12 ns. On note également que la valeur de la durée de vie à temps court  $\tau_1$  est divisée par un facteur 3 par rapport à celle enregistrée pour l'échantillon  $AB_{MO}$  (0,7 ns par rapport à 2,3 ns) mettant encore en évidence la différence de signature des centres émetteurs entre les poudres  $AB_{MO}$  et  $AB_{MO\_lactate}$ .



**Figure 82. Déclins de fluorescence aux temps courts (20 ns) à  $\lambda_{exc} = 375$  nm, des poudres (a)  $AB_{MO}$  (b)  $AB_{MO\_lactate}$  pour trois longueurs d'onde d'émission (c)  $\lambda_{em} = 450$  nm, (d)  $\lambda_{em} = 500$  nm et (e)  $\lambda_{em} = 560$  nm**

Il faut noter que les déclin de fluorescence présentés sur les Figure 74a et Figure 82a concernent la même poudre  $AB_{MO}$ , toutefois les sources excitatrices utilisées pour enregistrer ces temps de vie sont différentes ce qui explique que nous n'avons pas les mêmes dynamiques.

**Tableau 12. Paramètres d'ajustement obtenus pour les déclin de fluorescence des poudres  $AB_{MO\_lactate}$  et  $AB_{MO}$  excitées à 375 nm, pour trois longueurs d'onde d'émission (450 nm, 500 nm et 560 nm) ;  $R^2$  est le coefficient de corrélation de chaque régression**

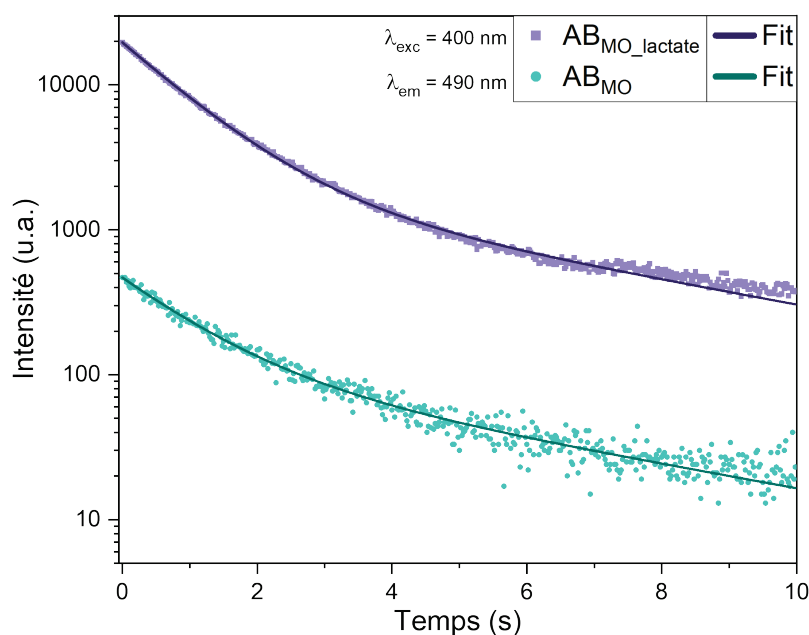
Poudre	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	$A_3$ (%)	$R^2$
$AB_{MO}$	450	$1,1 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$		80	20		0,9979
	500	$1,6 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$		69	31		0,9989
	560	$2,3 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$		66	34		0,9992
$AB_{MO\_lactate}$	450	$1,2 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$		80	20		0,9986
	500	$1,4 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$		55	45		0,9985
	560	$0,7 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$12,4 \pm 0,1$	49	45	6	0,9976

Par ailleurs, un phénomène de phosphorescence a été observé à l'œil nu sur la poudre  $AB_{MO\_lactate}$ . Aussi, la durée de vie associée à cette phosphorescence a été enregistrée. Pour ce faire, un laser OPO a été utilisé (durée de l'impulsion 5 ns, fréquence 10 Hz, Annexe 1.13.3. page 219). Les valeurs de temps de vie (en secondes) ont été enregistrées en excitant à 400 nm et en monitorant l'émission à 490 nm (maximum d'émission pour  $AB_{MO\_lactate}$ , voir spectre d'émission de la Figure 79a). Les profils des déclin sont présentés sur la Figure 83 et les constantes de temps sont regroupées dans le Tableau 13. Pour comparaison, le déclin associé à l'échantillon  $AB_{MO}$  a été enregistré dans les mêmes conditions (excitation à 400 nm avec le laser OPO).

Sur la Figure 83, l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique de façon à bien mettre en évidence la différence d'intensité entre les deux poudres. En effet, on constate que l'intensité de la phosphorescence, bien que détectable pour la poudre  $AB_{MO}$ , est très faible comparativement à celle enregistrée pour la poudre sans nitrate ( $AB_{MO\_lactate}$ ) : un facteur 40 sur l'intensité maximale est mis en évidence entre ces deux poudres.

Les profils de déclin ont été ajustés par la somme de deux fonctions exponentielles, les contributions pour chaque temps de vie sont différentes entre les deux échantillons, avec une contribution du temps court plus importante pour  $AB_{MO\_lactate}$  ( $A_1/A_2 = 89/11$ ) par rapport à  $AB_{MO}$  ( $A_1/A_2 = 76/24$ ).

Ces résultats tendent à montrer que les nitrates jouent manifestement un rôle indéniable sur les mécanismes de formation, de piégeage et la nature des centres émetteurs.



**Figure 83. Déclins de phosphorescence des poudres  $AB_{MO\_lactate}$  calcinée à  $T_{ca} = 600^{\circ}C$  et  $AB_{MO}$  calcinée à  $T_{ca} = 700^{\circ}C$  à  $\lambda_{em} = 490\text{ nm}$  ;  $\lambda_{exc} = 400\text{ nm}$**

**Tableau 13. Paramètres d'ajustement obtenus pour les déclins de phosphorescence des poudres  $AB_{MO\_lactate}$  et  $AB_{MO}$  excitées à  $400\text{ nm}$  ;  $R^2$  est le coefficient de corrélation de chaque régression**

Poudre	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	$R^2$
$AB_{MO\_lactate}$	490	$1,0 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,1$	89	11	0,9996
$AB_{MO}$	490	$1,1 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$	76	24	0,9901

## 6. Conclusion du chapitre

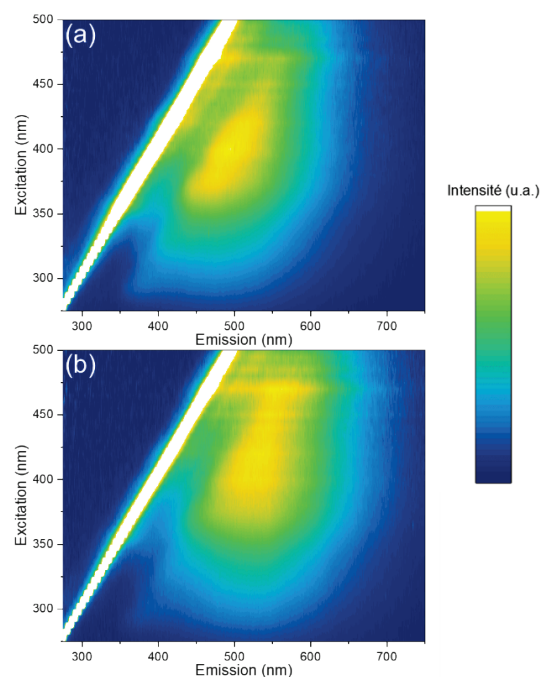
Au cours de ce chapitre nous avons tout d'abord présenté les principaux avantages de la méthode de chauffage en autoclave assisté par micro-ondes, à savoir l'obtention d'un chauffage homogène et un gain de temps considérable. Ces atouts ont motivé le développement de cette méthode pour remplacer le chauffage par reflux dans le protocole de la synthèse Pechini modifiée des poudres luminescentes d'aluminoborate.

L'ajustement des différents paramètres permettant d'obtenir un chauffage en autoclave assisté par micro-ondes menant à des poudres luminescentes aux propriétés optiques exaltées a été présenté. La méthode développée est reproductible et permet d'obtenir une résine de précurseurs en seulement 1h30, dans laquelle l'aluminium et le bore sont complexés par l'acide citrique et le sorbitol, au lieu de 48 heures avec le reflux. Toutes les autres étapes

de la synthèse sont restées inchangées, seule la calcination a été de nouveau optimisée en termes de VC (30°C/h) et  $T_{ca}$  (700°C).

Les propriétés structurales, morphologiques et la distribution de taille de grains de la poudre  $AB_{MO}$  sont restées inchangées par rapport à la poudre  $AB_{reflux}$ .

Les propriétés optiques ont été améliorées dans le sens de l'objectif initial, c'est-à-dire que la poudre issue du chauffage en autoclave assisté par MO présente une bande d'émission élargie de 40 à 50 nm vers le rouge sous excitation proche UV-bleue, le rendement quantique externe a lui aussi été augmenté (de 20,8% pour  $AB_{reflux}$  à 23,8% pour  $AB_{MO}$  à  $\lambda_{exc} = 385$  nm). Cette évolution des propriétés optiques grâce au changement de la méthode de chauffage est visible sur la cartographie émission / excitation des poudres  $AB_{reflux}$  (Figure 84a) et  $AB_{MO}$  (Figure 84b).



**Figure 84. Cartographie émission / excitation des poudres (a)  $AB_{reflux}$  et (b)  $AB_{MO}$  sur les gammes de longueurs d'onde 280 - 500 nm / 280 - 750 nm**

Par la suite, nous nous sommes intéressés aux différences pouvant être à l'origine de cette évolution des propriétés optiques. Cela nous a menés à étudier l'influence de la présence de nitrates dans les précurseurs de la synthèse sur le piégeage, la formation et la nature des centres émetteurs de PL.

Ainsi, grâce à l'utilisation du lactate d'aluminium en remplacement du nitrate d'aluminium, nous avons pu montrer que l'absence de nitrate dans les précurseurs conduit à de nombreuses différences. Tout d'abord, le solide formé à partir de la résine précurseur est nettement moins expansé et plus difficile à broyer. Puis, après la pyrolyse à 700°C, la calcination doit avoir lieu à plus basse température ( $T_{ca} = 600^\circ\text{C}$ ) que pour la poudre  $AB_{MO}$  ( $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$ ), pour conduire à une poudre  $AB_{MO\_lactate}$  faiblement luminescente. Ce résultat peut être expliqué par les analyses thermiques qui montrent que le relargage des centres émetteurs organiques n'a pas lieu aux mêmes températures et suggèrent donc que la

densification de la matrice inorganique ne se fait pas dans les mêmes conditions (temps, température), piégeant de manière différente les centres émetteurs. La poudre  $AB_{M0\_lactate}$  luminescente présente alors des propriétés structurales différentes (aucune cristallisation de surface de la phase  $Al_4B_2O_9$ ) et une phosphorescence importante. L'étude des déclin de fluorescence a montré que la nature des centres émetteurs de la poudre synthétisée sans nitrates est différente de celle de  $AB_{M0}$ . Des analyses TD-TG-SM ont suggéré que des nitrates pourraient également être piégés en faible quantité dans la matrice inorganique de la poudre  $AB_{M0}$  après la calcination à  $700^\circ C$ . Toutefois, ces expériences n'ont pas permis de préciser la nature exacte des molécules carbonées piégées dans la matrice aluminoborate.

## 7. Références

- (1) Das, S.; Mukhopadhyay, A. K.; Datta, S.; Basu, D. Prospects of Microwave Processing: An Overview. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31* (7), 443–456. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0001-4>.
- (2) *Microwave-assisted synthesis : Anton Paar*. Anton Paar. <https://wiki.anton-paar.com/en/microwave-assisted-synthesis/> (accessed 2022-06-24).
- (3) Hamelin, J.; Texier-Boullet, F. *Synthèse chimique par micro-ondes - Encyclopædia Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/synthese-chimique-par-micro-ondes/> (accessed 2022-10-05).
- (4) Kappe, C. O.; Dallinger, D. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, John Wiley&Sons Inc.; 2012; Vol. 52.
- (5) Abe, T.; Miyazawa, A.; Kawanishi, Y.; Konno, H. Microwave-Assisted Synthesis of Metal Complexes. *MROC* **2011**, *8* (3), 315–333. <https://doi.org/10.2174/157019311796197346>.
- (6) Krishnan, R.; Shibu, S. N.; Poelman, D.; Badyal, A. K.; Kunti, A. K.; Swart, H. C.; Menon, S. G. Recent Advances in Microwave Synthesis for Photoluminescence and Photocatalysis. *Materials Today Communications* **2022**, *32*, 103890. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103890>.
- (7) Komorowska, M.; Stefanidis, G. D.; Van Gerven, T.; Stankiewicz, A. I. Influence of Microwave Irradiation on a Polyesterification Reaction. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155* (3), 859–866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.036>.
- (8) Hernández, M. T.; González, M. Synthesis of Resins as Alpha-Alumina Precursors by the Pechini Method Using Microwave and Infrared Heating. *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, *22* (16), 2861–2868. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00040-7).
- (9) Barison, S.; Fabrizio, M.; Fasolin, S.; Montagner, F.; Mortalò, C. A Microwave-Assisted Sol–Gel Pechini Method for the Synthesis of BaCe<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.20</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> Powders. *Materials Research Bulletin* **2010**, *45* (9), 1171–1176. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.05.021>.
- (10) Nair, G. B.; Swart, H. C.; Dhoble, S. J. A Review on the Advancements in Phosphor-Converted Light Emitting Diodes (Pc-LEDs): Phosphor Synthesis, Device Fabrication and Characterization. *Progress in Materials Science* **2020**, *109*, 100622. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100622>.
- (11) Chen, J.; Zhao, Y.; Mao, Z.; Wang, D.; Bie, L. Microwave Synthesis of Non-Crystalline BCNO Phosphors Using Thiourea as Nitrogen Source and Their Tunable Luminescence. *Chemical Physics Letters* **2017**, *669*, 171–175. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.12.048>.
- (12) Yang, Y.-F.; Chen, J.-J.; Mao, Z.-Y.; Li, G.-H.; Xu, J.; Wang, D.-J.; Fahlman, B. D. Facile Synthesis of BCNO Yellow-Emitting Phosphors Applications for White LEDs by Microwave Heating. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **2017**, *30* (2), 113–119. <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0495-x>.
- (13) Salaün, M.; Sontakke, A. D.; Maurel, V.; Mouesca, J. M.; Barra, A. L.; Guimaraes, V. F.; Montouillout, V.; Viana, B.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A. Relation between Material Structure and Photoluminescence Properties in Yttrium–Aluminum Borates Phosphors. *MRS Bulletin* **2022**, *47* (3), 231–242. <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00195-0>.
- (14) Lopez-Garcia, R. Citric Acid. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; 2010; pp 1–25. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0309201802120109.a01.pub3>.
- (15) Barbooti, M. M.; Al Sammerai, D. A. Thermal Decomposition of Citric Acid. *Thermochimica acta* **1986**, *98*, 119–126.



# Chapitre 4 :

## Mise en forme de films composites luminescents et étude de la stabilité des poudres et films luminescents sous contraintes thermique et/ou photonique

1. Préparation et étude des films composites.....	161
1.1. Méthode de préparation des films composites .....	162
1.2. Etude de la dispersion de la poudre dans la matrice silicone.....	165
2. Caractéristiques optiques des films composites $AB_{MO}$ - $AB_{reflux}$ /silicone.....	168
2.1. Propriétés optiques des films composites.....	168
2.2. Association d'une LED UV ou bleue avec les films composites $AB_{MO}$ /silicone .....	174
2.3. Association d'une LED UV avec les films composites $AB_{reflux}$ /silicone .....	178
2.4. Association d'une LED UV ou bleue avec une combinaison de films $AB_{MO}$ /silicone et $AB_{reflux}$ /silicone .....	179
3. Vieillessement sous contrainte thermique des poudres $AB_{reflux}$ , $AB_{MO}$ , et des films composites .....	180
3.1. Etude des spectres d'émission après le vieillissement thermique.....	181
3.2. Diffraction des rayons X avant et après vieillissement thermique.....	183
3.3. Etude morphologique du film $AB_{MO}$ /silicone avant et après traitement thermique à 150°C .....	185
3.4. Etude optique du film $AB_{MO}$ /silicone avant et après traitement thermique à 150°C .....	185
4. Vieillessement sous contrainte photonique seule et photonique et thermique combinées.....	189
4.1. Présentation de l'enceinte de vieillissement.....	190
4.2. Stabilité des poudres $AB_{reflux}$ , $AB_{MO}$ et du film composite $AB_{MO}$ /silicone sous irradiation UV à température ambiante.....	191
4.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la stabilité photonique de la poudre $AB_{MO}$ .....	197
4.4. Stabilité des poudres $AB_{MO}$ , $AB_{reflux}$ , et du film composite sous contraintes thermique et photonique.....	198
5. Conclusion du chapitre.....	201
6. Références .....	203



Ce dernier chapitre est orienté sur un volet applicatif, en vue de l'utilisation des poudres luminescentes précédemment préparées dans un prototype de dispositif LED en configuration *remote phosphor*. Pour cela, les poudres AB ( $AB_{M0}$  et  $AB_{\text{reflux}}$ ) ont été dispersées dans une matrice silicone (Polydiméthylsiloxane, PDMS) pour former des films composites luminescents. La méthode mise en œuvre pour réaliser ces films composites sera présentée, avant de nous focaliser sur les caractéristiques optiques du système en configuration *remote phosphor*. La stabilité sous contraintes thermique et/ou photonique des poudres luminescentes et des composites luminescents est un paramètre important qui va conditionner la viabilité et la fiabilité des dispositifs à LED proposés. Aussi, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à ces aspects de durabilité.

## 1. Préparation et étude des films composites

Un matériau composite est un assemblage de plusieurs composants permettant de conférer des propriétés que les composants initiaux seuls ne présentent pas. Dans ce travail, la poudre AB a été dispersée dans une matrice polymère à base de silicone, de type PDMS. Ce mélange permet d'élaborer un film luminescent, qui combine les propriétés mécaniques du silicone (maniabilité) aux caractéristiques optiques de la poudre AB (photoluminescence). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre bibliographique, c'est généralement ce type de film qui est utilisé dans les dispositifs à LED en configuration *remote phosphor*.

Les dispositifs à LED contenant plusieurs types de luminophores afin d'émettre une lumière blanche sur une plus large gamme du domaine du visible avec un IRC élevé, sont confrontés à la problématique de l'association de ces différents luminophores. Les différentes poudres peuvent être mélangées ensemble dans une même matrice silicone, mais cela est sujet à un processus d'excitation en « cascade » où l'émission des luminophores de longueurs d'onde les plus courtes peut exciter les luminophores émettant dans les domaines de plus grandes longueurs d'onde.<sup>1</sup> Il est possible de limiter et/ou de mieux contrôler ces phénomènes de réabsorption, difficiles à maîtriser, en utilisant un seul luminophore couvrant tout le domaine du visible et/ou en travaillant avec une architecture associant plusieurs films composites, chacun ne contenant qu'un seul luminophore, et en optimisant leur ordre, leur épaisseur et/ou leur taux de charges.

L'utilisation d'un luminophore unique à large bande d'émission, en l'occurrence la poudre AB, permet de s'affranchir de ces questionnements liés aux phénomènes de réabsorption lors du mélange de plusieurs luminophores.

La littérature recense plusieurs méthodes pour la dispersion de poudre. La première concerne les *phosphors in glass (PIG)*, dans lesquels le luminophore est dispersé dans un verre, l'ensemble étant ensuite porté à haute température, généralement sous pression. Une étape de polissage final est alors nécessaire.<sup>2</sup> Cette méthode n'est pas adaptée pour la poudre AB à cause du traitement thermique réalisé à une température supérieure à 700°C au-delà de laquelle les poudres AB perdent toute luminescence.

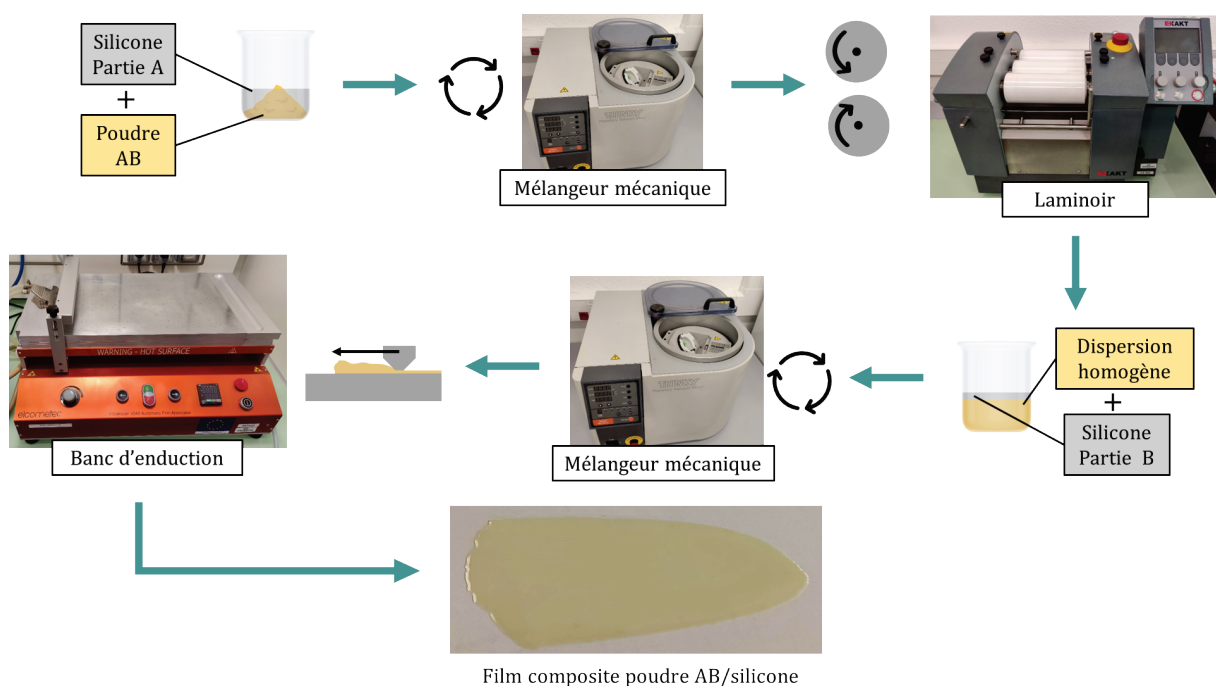
Plusieurs approches concernant une dispersion de poudres luminescentes dans des polymères ont été décrites et semblent plus adaptées aux caractéristiques du luminophore AB. En effet, les températures d'élaboration de ce type de composites sont peu élevées (< 150°C, pour une durée de quelques heures maximum) et ne risquent pas de dégrader le

luminophore. Nous pouvons citer par exemple le mélange de poudres luminescentes avec des polymères à l'état fondu tels que le polyméthacrylate de méthyle, (PMMA)<sup>3</sup> et l'éthylène-acétate de vinyle (EVA)<sup>4</sup>, réalisé par extrusion.

Nous avons choisi, au regard de travaux antérieurs menés au sein de la thématique Matériaux Luminescents de l'ICCF, de travailler avec le PDMS, un silicone bi-composant, de viscosité 3500 mPa/s, réticulant à basse température et stable sous excitation UV. Ce dernier a permis la réalisation de mélanges homogènes avec des poudres de granulométrie similaire à celle des poudres AB, grâce à l'action combinée de deux techniques de mélange : un mélangeur mécanique (Thinky mixer, descriptif en Annexe 1.15. page 219) et un laminoir tricylindre (Exakt 80-E, descriptif en Annexe 1.16. page 219).

### 1.1. Méthode de préparation des films composites

Le protocole de préparation des composites formés d'une dispersion de poudre AB dans un silicone bi-composant (partie A : 90 wt% ; partie B : réticulant, 10 wt%, – on notera par la suite wt% pour *percentage by weight*) « RTV-141 » de type PDMS (polydiméthylsiloxane) est illustré sur la Figure 85.



**Figure 85. Schéma présentant les différentes étapes de mise en forme d'un film composite AB/silicone**

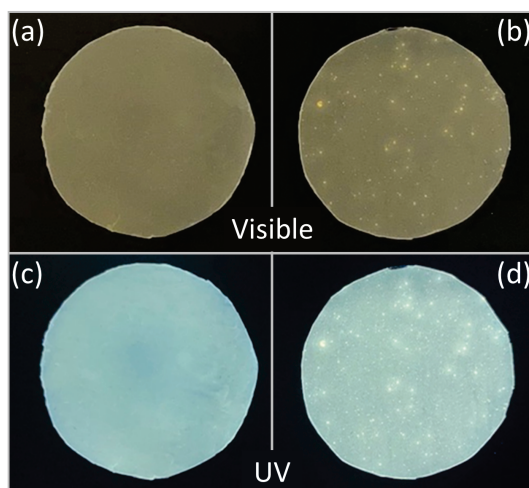
La poudre AB, préalablement étuvée 12h à 70°C, est dispersée dans la partie A du silicone grâce au mélangeur mécanique « Thinky mixer » durant 10 minutes à 1200 rpm. Ce mélange, s'il n'est pas parfaitement homogène (présence d'agglomérats), peut être introduit

dans le laminoir. Les forces de cisaillement générées sur la dispersion lors du passage entre les rouleaux vont permettre de désagréger et désagglomérer la poudre. Trois passages successifs entre les rouleaux, en diminuant la distance entre ces derniers à chaque passage permettent d'obtenir une dispersion très homogène de poudre dans la partie A du silicone. Les conditions de travail retenues pour le passage au laminoir sont répertoriées dans le Tableau 14. À la suite de cette étape, le réticulant du PDMS (partie B) est ajouté et un nouveau passage au « Thinky mixer » de 10 minutes à 1200 rpm, sous vide (afin de favoriser l'élimination des bulles d'air qui pourraient rester piégées dans le film lors de la réticulation) conduit à un mélange composite visqueux. Enfin, ce dernier est placé sur un banc d'enduction (Elcometer 4340, descriptif en Annexe 1.17. page 220) préalablement chauffé à 70°C. Le passage d'une lame de hauteur contrôlée permet de réaliser un film de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avant réticulation. Après deux heures à 70°C, le polymère est complètement réticulé et le film composite AB/silicone présente une épaisseur de 110  $\mu\text{m}$  ( $\pm 10 \mu\text{m}$  en fonction du taux de charge), mesurée avec une jauge d'épaisseur magnéto-inductive.

**Tableau 14. Conditions expérimentales utilisées avec le laminoir**

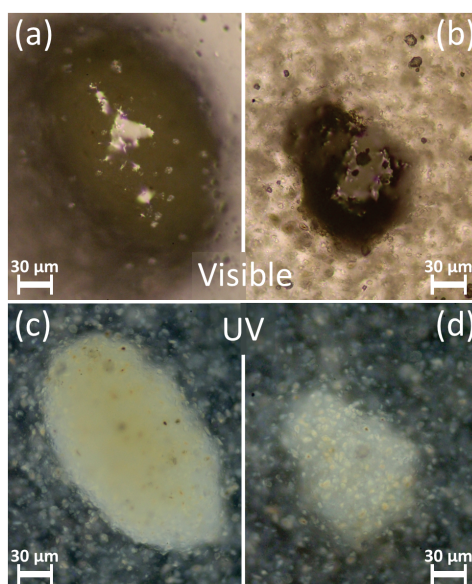
Ordre de passage	Ecartement entre le 1 <sup>er</sup> et le 2 <sup>nd</sup> rouleau ( $\mu\text{m}$ )	Ecartement entre le 2 <sup>nd</sup> et le 3 <sup>eme</sup> rouleau ( $\mu\text{m}$ )	Vitesse de rotation des rouleaux (tr/min)
1	30	10	200
2	20	7	200
3	15	5	200

L'intérêt d'utiliser le laminoir tricylindre est mis en évidence sur la Figure 86 qui représente deux films composites chargés à 10% en masse de poudre AB<sub>M0</sub> dans le silicone. Des agglomérats sont visibles à l'œil nu sur le film pour lequel le laminoir n'a pas été utilisé (Figure 86b) et cela génère des inhomogénéités, plus brillantes lorsque l'échantillon est placé sous irradiation UV (Figure 86d). D'autre part, le film préparé en passant le mélange « poudre AB/silicone » dans les rouleaux du laminoir est caractérisé par une dispersion macroscopiquement homogène de la poudre, comme on peut le constater sur la Figure 86, sous lumière visible comme sous excitation UV (Figure 86a et Figure 86c respectivement).



**Figure 86. Photographies comparant les films composites (10wt%) avec (a) (c) et sans (b) (d) utilisation du laminoir sous lumière visible (a) (b) et UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) (c) (d).**

L'étude réalisée par microscopie optique a permis de mettre en évidence la présence de bulles d'air (Figure 87a) et la localisation d'agglomérats au sein de ces dernières (Figure 87d) dans le film élaboré sans utiliser le laminoir. Les images réalisées en travaillant avec des contrastes différents sous lumière du jour (Figure 87a et b) et sous UV à  $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$  (Figure 87c et d) mettent clairement en évidence ce phénomène d'agglomération de la poudre luminescente lorsque le laminoir n'est pas utilisé dans l'étape de mélange, conduisant à une inhomogénéité du film luminescent élaboré.



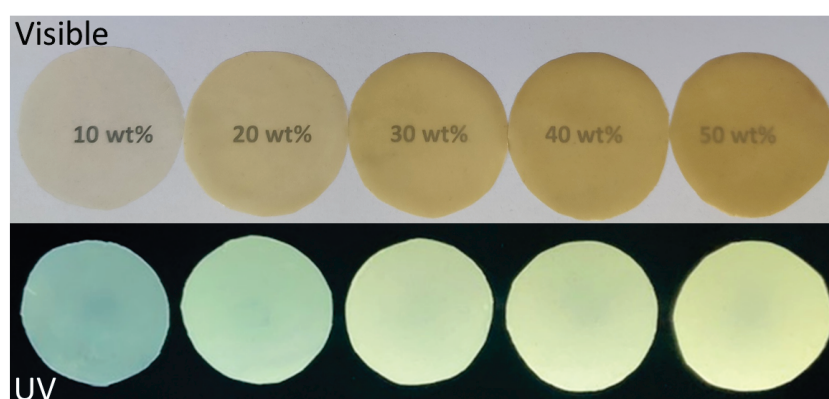
**Figure 87. Photographies réalisées par microscopie optique sous lumière visible (a) (b) et UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) (c) (d) des agglomérats observés sur la Figure 86**

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence du taux de charge en poudre luminescente dans la matrice silicone sur les propriétés des composites obtenus. Ainsi, le taux de charge a été étudié de 10 wt% à 50 wt%. La dispersion à un taux de charge plus élevé n'a

pas été possible. En effet la viscosité trop importante ne permet pas la réalisation d'un mélange homogène lorsque la quantité de poudre est supérieure à 50 wt%.

La Figure 88 montre l'évolution de la couleur et de l'émission sous irradiation UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ) des films composites avec l'augmentation du taux de charge en poudre  $\text{AB}_{\text{M0}}$ . Tous les films présentés sur la Figure 88 ont la même épaisseur à savoir  $110 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ . Une première analyse de ces photographies montre que l'augmentation du taux de charge s'accompagne d'un accroissement de l'opacité et de la luminescence du film.

Il convient de souligner que ces films ont été élaborés dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour le film contenant 10 wt% de poudre  $\text{AB}_{\text{M0}}$ .



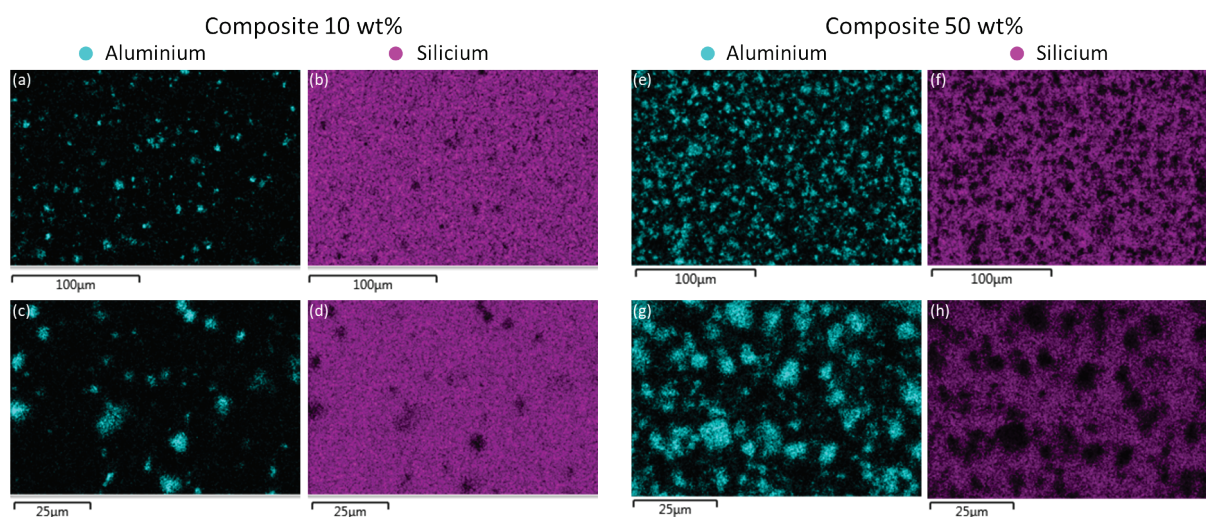
**Figure 88. Photographies des films composites  $\text{AB}_{\text{M0}}$ /silicone à différents taux de charge, de 10 wt% à 50 wt% sous lumière visible et UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ )**

En premier lieu, l'homogénéité de la dispersion de la poudre  $\text{AB}_{\text{M0}}$  pour un taux de charge faible (10 wt%) et élevé (50 wt%) a été étudiée, avant de s'intéresser aux propriétés optiques des composites préparés à différents taux de charges à partir des poudres  $\text{AB}_{\text{M0}}$  et  $\text{AB}_{\text{reflux}}$ .

## 1.2. Etude de la dispersion de la poudre dans la matrice silicone

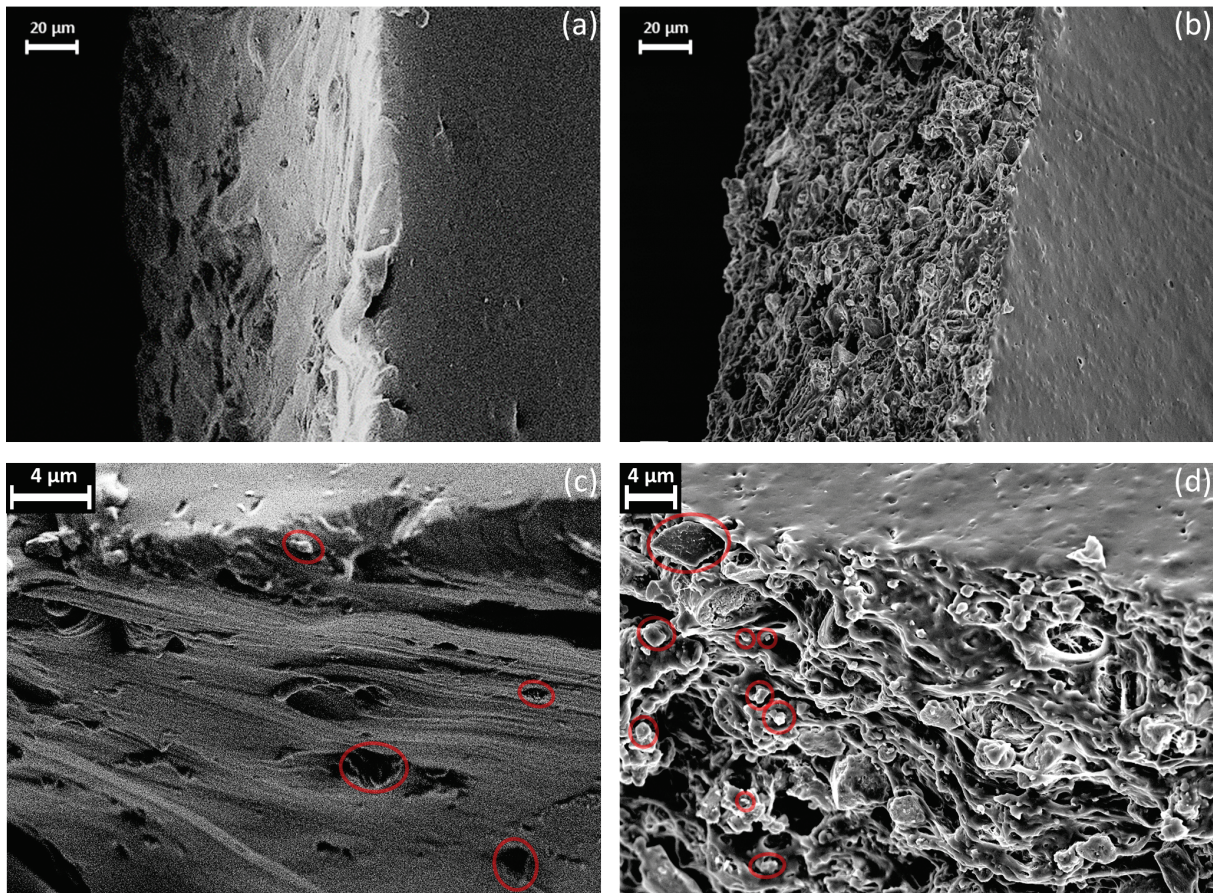
Nous avons montré précédemment (Figure 86) que, pour le film élaboré avec un taux de charge de 10 wt%, l'utilisation du laminoir était requise afin d'obtenir une bonne dispersion de la poudre luminescente dans la matrice silicone (ce constat est vrai pour tous les taux de charge étudiés). Le composite obtenu est alors macroscopiquement homogène (Figure 86a). Une microanalyse à rayons X dispersive en énergie (EDX) a été réalisée à l'aide d'un MEB pour vérifier qu'à plus petite échelle la dispersion est également homogène. Cette technique permet d'obtenir une cartographie élémentaire de la surface du film (sur une zone de l'ordre de quelques micromètres carrés, avec une profondeur d'analyse  $\leq 5 \mu\text{m}$ ).

La Figure 89 présente la répartition des éléments aluminium et silicium pour les films ayant des taux de charge de 10 wt% et 50 wt% en poudre  $AB_{M0}$ . Dans le composite, les deux éléments chimiques Al et Si, sont chacun uniquement présents respectivement dans la poudre AB et dans le silicone. Cette cartographie permet de conclure que les grains de poudre  $AB_{M0}$  sont distribués de façon homogène dans le silicone en surface du film composite et cela pour les deux taux de charge étudiés.



**Figure 89. Cartographie EDX de la surface de deux films composites  $AB_{M0}$ /silicone chargés à (a-d) 10 wt% et (e-h) 50 wt% pour les éléments aluminium et silicium**

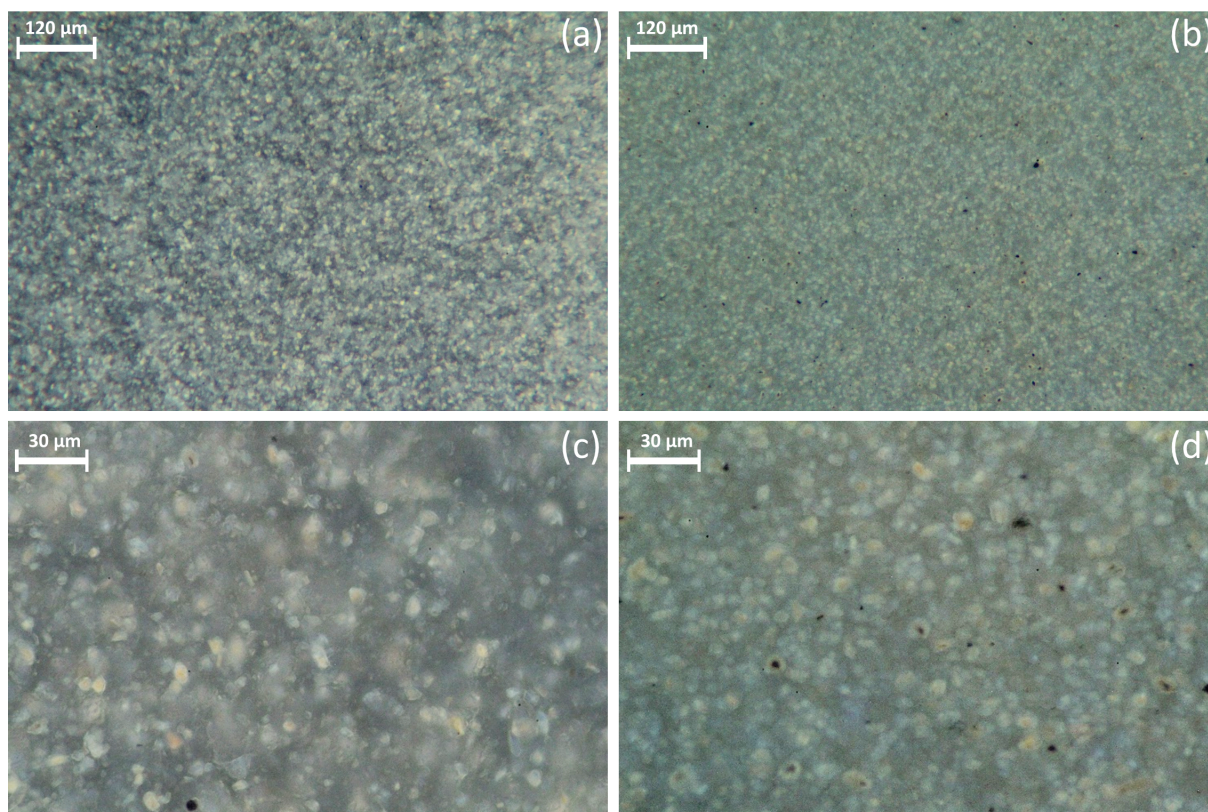
Pour vérifier la bonne dispersion sur toute l'épaisseur des films, des clichés MEB ont été enregistrés sur la tranche de ces derniers : chargés à 10 wt% (Figure 90a et c) et 50 wt% (Figure 90b et d). La coupe a été réalisée au scalpel, de manière similaire pour les deux films. L'analyse des clichés montre clairement que le film avec le taux de charge le plus faible présente une tranche plus lisse que son homologue chargé à 50 wt%, pour lequel les irrégularités visibles sur la tranche semblent liées à la présence de nombreux grains de poudre luminescente. Cette disparité de comportement n'est pas surprenante compte tenu de la différence de taux charge significative entre les deux films composites. Par ailleurs, pour les deux films, les grains de poudre  $AB_{M0}$  sont dispersés sur toute l'épaisseur du film et sont répartis de manière homogène (certains grains sont entourés en rouge sur la Figure 90c et d).



**Figure 90.** Clichés MEB de la tranche des films composites chargés à (a) (c) 10 wt% et (b) (d) 50 wt%. Des ellipses rouges indiquent la position de certains grains visibles dans le silicone

Les clichés enregistrés par microscopie optique sous lumière UV (Figure 91) confirment la bonne répartition de la poudre dans la matrice silicone pour les deux films étudiés (taux de charge 10 wt%, Figure 91a et c, et taux de charge 50 wt% Figure 91b et d). L'émission de lumière est homogène dans tout le film et aucun point lumineux pouvant être associé à la présence d'agrégats ou à la formation d'agglomérats n'est visible. Les quelques points noirs visibles sur ces clichés, et notamment plus nombreux sur le film plus chargé en poudre sont formés par des grains en surface, positionnés avant la distance focale. Nous pouvons également noter qu'une partie de la lumière issue de la source UV est diffusée dans le PDMS (à l'origine de la couleur bleutée).





**Figure 91. Photographies des films composites chargés à 10 wt% (a)(c) et 50 wt% (b)(d) prises au microscope optique sous éclairage UV (365 nm)**

Le paragraphe qui suit va être consacré à l'étude des propriétés optiques de ces films composites.

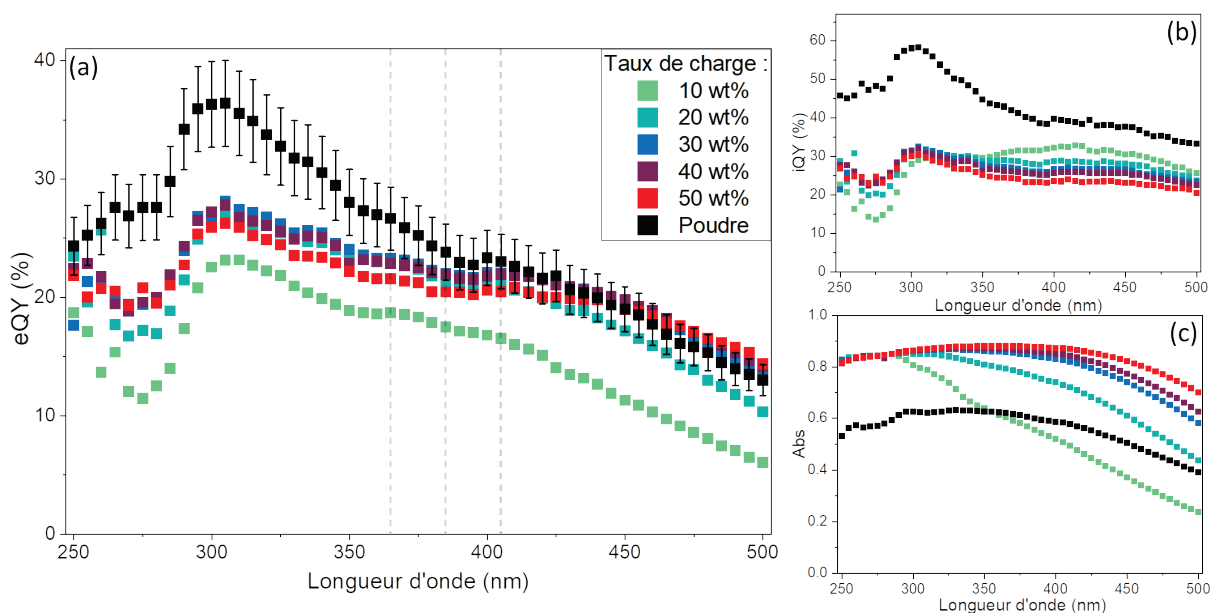
## 2. Caractéristiques optiques des films composites $AB_{MO}$ - $AB_{reflux}$ /silicone

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés optiques des films composites élaborés à partir des poudres synthétisées par la méthode Pechini, l'étape de chauffage étant réalisée soit en autoclave assisté par micro-ondes ( $AB_{MO}$ ) soit par reflux ( $AB_{reflux}$ ).

Dans un premier temps, les rendements quantiques de photoluminescence ont été enregistrés en sphère d'intégration.

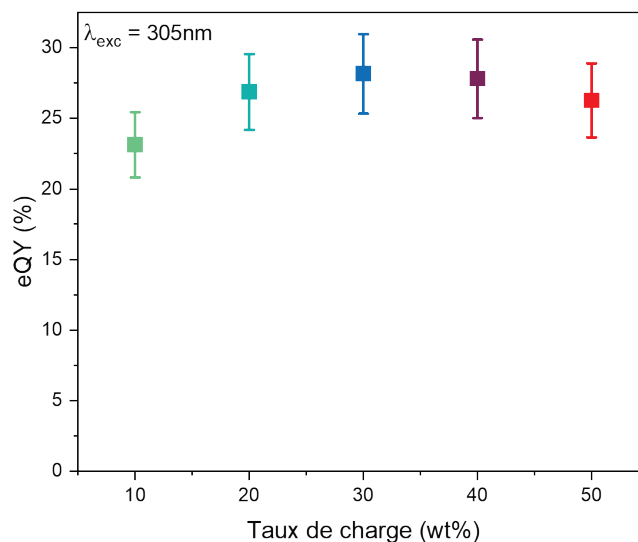
### 2.1. Propriétés optiques des films composites

Les rendements quantiques externes des films composites  $AB_{MO}$ /silicone et de la poudre  $AB_{MO}$  seule ont été enregistrés en sphère d'intégration (descriptif en Annexe 1.12. page 218) pour une plage d'excitation allant de 250 à 500 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 92.



**Figure 92. Evolution (a) de l'eQY (%), (b) de l'iQY (%) et (c) de Abs en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les films composites AB<sub>M0</sub>/silicone élaborés avec différents taux de charges et la poudre AB<sub>M0</sub> seule**

Quel que soit le taux de charge en poudre AB<sub>M0</sub>, on constate que les eQY des composites évoluent de façon similaire sur la plage de longueur d'onde d'excitation étudiée (Figure 92a). On note toutefois, des performances nettement plus faibles pour l'échantillon 10wt%. Pour cet échantillon le coefficient d'absorption (Figure 92c) est nettement inférieur à celui enregistré pour les autres taux de charge en raison notamment d'une quantité trop faible de centres émetteurs. Par ailleurs, dans tous les cas un eQY maximal est atteint pour une excitation située à 305 nm. Ce maximum est comparable à celui enregistré pour la poudre AB<sub>M0</sub> (évolution représentée en noir sur la Figure 92). Pour cette longueur d'onde d'excitation (305 nm), comme on peut l'observer sur la Figure 93, l'eQY passe de 23,1% ± 2,3% pour le film le plus faiblement chargé à 28,1% ± 2,8% pour la valeur la plus élevée, pour le film élaboré avec le taux de charge de 30 wt%. Cette valeur est cependant bien inférieure à celle enregistrée pour la poudre seule (36,4% ± 3,6%). Ce résultat n'est pas surprenant puisque le nombre de centres émetteurs est bien plus faible dans les films composites que dans la poudre seule. Nous pouvons malgré tout noter que, dans tous les cas, les valeurs de eQY enregistrées restent acceptables (> 23%) pour évaluer la compatibilité de ces films composites avec une LED UV commerciale afin de générer une lumière blanche.



**Figure 93. Evolution de l'eQY des films composites à  $\lambda_{exc} = 305$  nm en fonction du taux de charge en poudre AB<sub>M0</sub> dans le silicone (de 10 wt% à 50 wt%)**

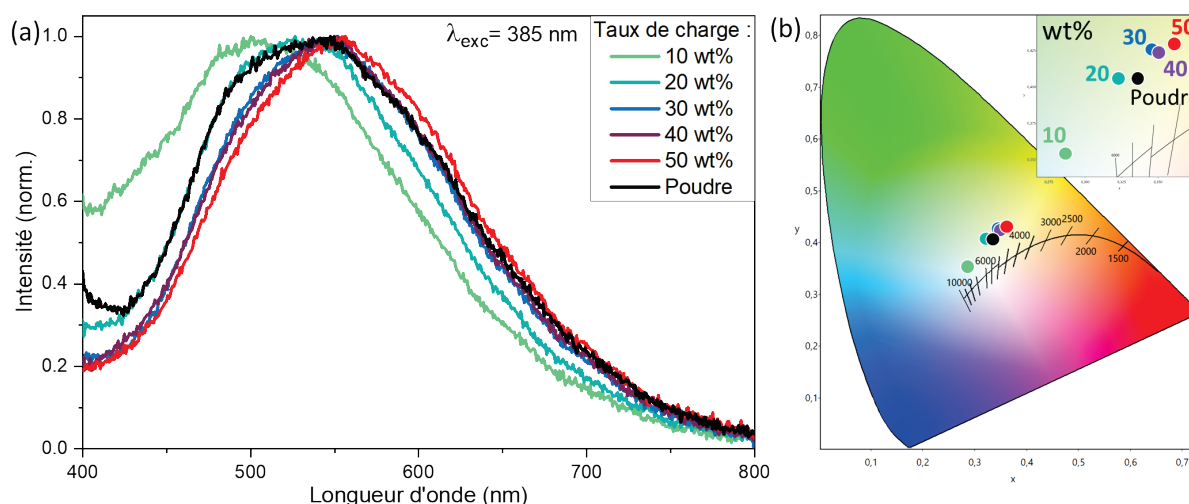
L'eQY étant le produit du rendement quantique interne iQY par le coefficient d'absorption Abs, nous nous sommes intéressés à l'évolution de ces deux paramètres avec la longueur d'onde d'excitation. Comme attendu, l'iQY (Figure 92b) des films composites est inférieur à celui de la poudre seule, quel que soit l'échantillon. Sa valeur évolue peu avec le taux de charge ( $\approx 25\%$  pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm). On constate toutefois qu'elle diminue légèrement notamment pour les longueurs d'onde d'excitation supérieures à 350 nm ce qui peut s'expliquer par une augmentation des phénomènes de réabsorption avec l'augmentation du taux de charge (ce point sera rediscuté avec la présentation des spectres d'émission). Le coefficient d'absorption Abs des composites est quant à lui supérieur à celui enregistré pour la poudre AB<sub>M0</sub> (mis à part pour le film Avec 10 wt%). On observe que Abs diminue de façon importante pour des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 300 nm et ce constat est d'autant plus marqué que le taux de charge est faible. La modification de l'indice de réfraction effectif avec le taux de charge sur la gamme de longueur d'onde supérieure à 300 nm pourrait expliquer cette évolution, toutefois ceci reste à vérifier.

Bien que l'eQY maximum soit obtenu pour une longueur d'onde d'excitation de 305 nm, on constate que les films sont excitables sur une large gamme de longueurs d'onde allant de l'UV au bleu. Plus particulièrement, ces films composites peuvent être efficacement excités par des LEDs UV commerciales dont les longueurs d'onde sont représentées en pointillés sur la Figure 92a. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons plus spécifiquement à l'excitation par une LED UV commerciale de longueur d'onde 385 nm. Le Tableau 15 regroupe les valeurs de eQY, iQY et Abs enregistrés pour une excitation à 385 nm pour l'ensemble des échantillons étudiés.

**Tableau 15. Valeurs de l'eQY, l'iQY et l'Abs enregistrés pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm pour les films composites AB<sub>M0</sub>/silicone aux taux de charges de 10 wt% à 50 wt% et pour la poudre AB<sub>M0</sub>**

Taux de charge du composite	$\lambda_{exc} = 385$ nm		
	eQY (%)	iQY (%)	Abs
10 wt%	17,5 ± 1,8	31,5 ± 3,2	0,56 ± 0,03
20 wt%	21,3 ± 2,1	28,0 ± 2,8	0,76 ± 0,04
30 wt%	22,0 ± 2,2	26,1 ± 2,6	0,84 ± 0,04
40 wt%	21,9 ± 2,2	25,5 ± 2,5	0,86 ± 0,04
50 wt%	20,4 ± 2,0	23,3 ± 1,1	0,88 ± 0,04
Poudre AB <sub>M0</sub>	23,8 ± 2,4	39,8 ± 2,0	0,60 ± 0,03

Les spectres d'émission normalisés des films composites AB<sub>M0</sub>/silicone (Figure 94) ont été enregistrés sous excitation à 385 nm et comparés à celui de la poudre AB<sub>M0</sub> (Figure 94a, courbe noire).



**Figure 94. (a) Spectres d'émission des composites AB<sub>M0</sub>/silicone et de la poudre AB<sub>M0</sub> pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm (b) coordonnées trichromatiques associées**

Les spectres d'émission des films composites et de la poudre sont caractérisés par une émission large couvrant l'ensemble du domaine du visible. Les profils d'émission sont similaires mis à part pour le film chargé à 10 wt% dont le maximum est décalé du côté des courtes longueurs d'onde et donc qui présente une composante bleue plus marquée. Ce composite chargé à 10 wt% est caractérisé par un coefficient d'absorption bien inférieur à ceux des autres films dans le domaine de l'UV et du bleu (à 385 nm, Abs = 0,56 contre Abs = 0,76 à 0,88 pour les autres films composites), la bande d'émission est donc « artificiellement » élargie par le signal provenant de la source d'émission. Le profil spectral

du film composite 10 wt%, sous excitation à 385 nm, est donc décalé dans le domaine du bleu par rapport aux autres films composites, et l'émission conduit à un blanc froid sur le diagramme de chromaticité de la Figure 94b.

L'augmentation du taux de charge en poudre luminescente s'accompagne d'un déplacement progressif de l'émission vers les grandes longueurs d'onde. En particulier, le maximum d'émission des films composites est décalé d'environ 50 nm du côté des grandes longueurs d'onde lorsque le taux de charge en poudre luminescente passe de 10 wt% à 50 wt% (Tableau 16). L'évolution du maximum d'émission avec l'augmentation du taux de charge s'accompagne d'un élargissement de la bande d'émission (augmentation de la largeur à mi-hauteur, Tableau 16) et à un déplacement des coordonnées trichromatiques vers les couleurs chaudes. Afin d'expliquer ce comportement, il faut revenir sur la réalisation des films composites. Le passage au laminoir du mélange composite engendre la mise sous contrainte de la poudre qui subit des forces de cisaillement qui seront d'autant plus importantes que le taux de charge augmente. Aussi, nous pouvons émettre l'hypothèse que les centres émetteurs qui étaient piégés dans la matrice inorganique  $AB_{MO}$  vont voir leur environnement (et/ou composition) changer à la suite du passage de la poudre au laminoir. Il semblerait que l'émission du côté des courtes longueurs d'onde soit atténuée et qu'une émission du côté des grandes longueurs d'onde apparaisse, mettant ainsi en évidence une évolution des centres émetteurs (nature, taille et/ou environnement).

**Tableau 16. Longueur d'onde de l'émission maximale et largeur à mi-hauteur de l'émission pour chaque taux de charge pour les films composites  $AB_{MO}$ /silicone**

Taux de charge du composite	$\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$	
	$\lambda \text{ max d'émission (nm)}$	Largeur à mi-hauteur (nm)
10 wt%	500	/
20 wt%	526	176 (451-627)
30 wt%	543	175 (461-636)
40 wt%	547	178 (461-639)
50 wt%	552	182 (466-648)
Poudre $AB_{MO}$	547	191 (451-642)

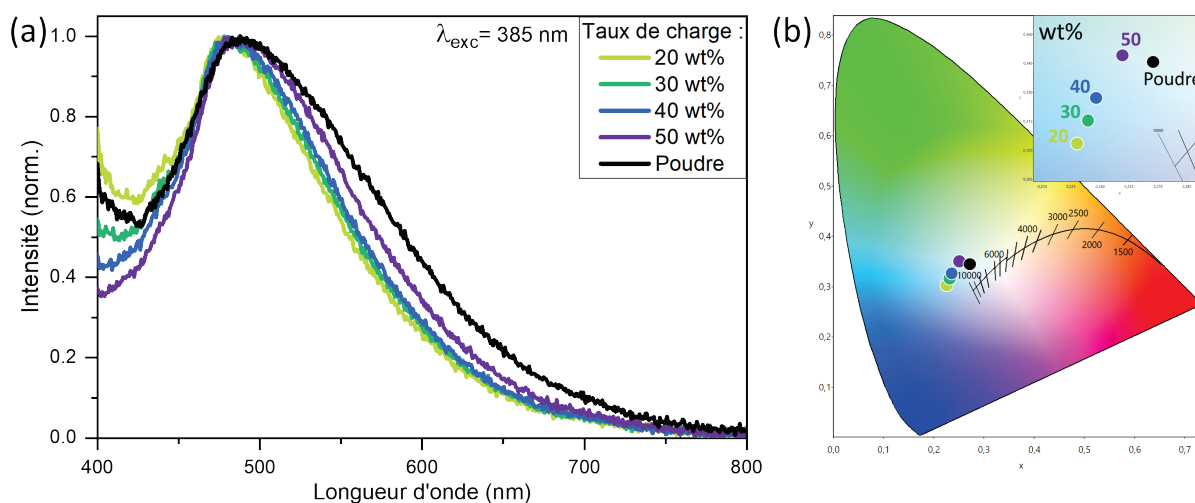
Après avoir étudié l'évolution des propriétés optiques des films composites à base de poudre  $AB_{MO}$ , nous allons nous intéresser au comportement des films composites  $AB_{reflux}$ /silicone et comparer les résultats obtenus.

Les spectres d'émission des composites  $AB_{\text{reflux}}$ /silicone présentant des taux de charge allant de 20 wt% à 50 wt% et excités à  $\lambda_{\text{exc}} = 385$  nm ainsi que les coordonnées trichromatiques associées sont présentés sur la Figure 95a et b respectivement. Ces films ont été élaborés en suivant exactement le même protocole que celui décrit précédemment pour les films composites  $AB_{\text{MO}}$ /silicone. Notons que le taux de charge le plus faible (10 wt%) n'a pas été étudié pour la poudre  $AB_{\text{reflux}}$ , étant données les mauvaises performances du composite  $AB_{\text{MO}}$ /silicone 10wt%.

Les spectres d'émission des films (Figure 95a) présentent un maximum centré sur 480 nm ; ce dernier varie peu avec le taux de charge contrairement aux observations faites pour les composites  $AB_{\text{MO}}$ /silicone (Figure 94). On note toutefois un élargissement des spectres d'émission, notamment du côté des grandes longueurs d'onde, d'autant plus marqué que le taux de charge est élevé, comme indiqué dans le Tableau 17.

**Tableau 17. Longueur d'onde correspondant à l'intensité d'émission maximale et largeur à mi-hauteur de l'émission pour chaque taux de charge pour les films composites  $AB_{\text{reflux}}$ /silicone**

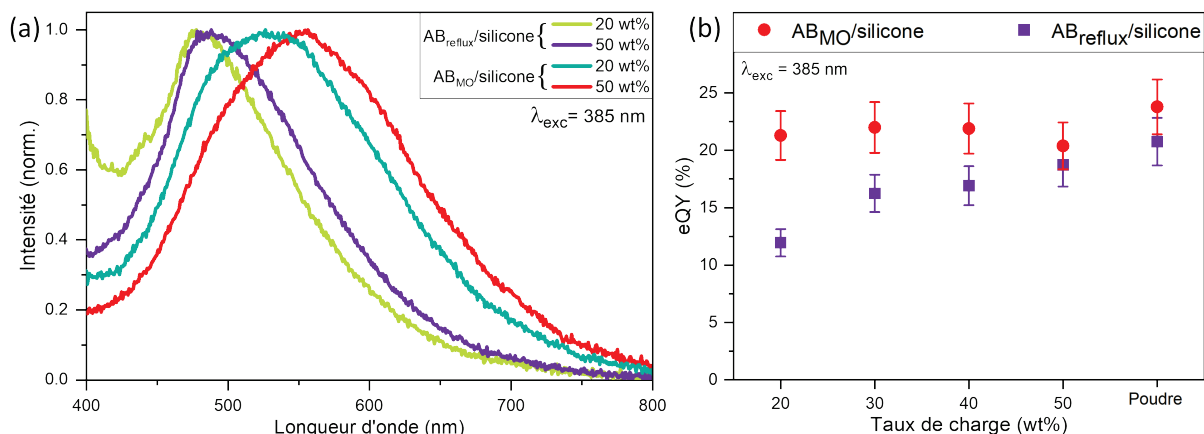
Taux de charge du composite	$\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm	
	$\lambda$ max d'émission (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)
20 wt%	476	155 (400-555)
30 wt%	478	148 (411-559)
40 wt%	481	134 (428-562)
50 wt%	487	138 (435-573)
Poudre $AB_{\text{reflux}}$	488	190 (400-590)



**Figure 95. (a) Spectres d'émission normalisés (b) coordonnées trichromatiques associées des composites  $AB_{\text{reflux}}$ /silicone pour  $\lambda_{\text{exc}} = 385$  nm**

La Figure 95b met en évidence pour le film composite  $AB_{\text{reflux}}/\text{silicone}$ , une légère évolution du point couleur avec l'augmentation du taux de charge, qui passe du domaine du bleu (pour le film au taux de charge 20 wt%) au domaine du blanc froid pour le film le plus chargé (50 wt%).

La Figure 96a permet de mieux apprécier la comparaison de l'émission entre les films composites à base de poudre  $AB_{\text{MO}}$  et  $AB_{\text{reflux}}$  chargés à 20 wt% et 50 wt% en poudres luminescentes. Les quatre spectres d'émission enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation de 385 nm permettent de couvrir quasiment tout le domaine du visible. La Figure 96b rassemble les valeurs des eQYs enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation de 385 nm pour les deux films étudiés et les différents taux de charge. La valeur de eQY la plus élevée est atteinte pour un taux de charge de 50 wt% et 30 wt% respectivement pour le film  $AB_{\text{reflux}}/\text{silicone}$  (eQY max = 18,7%) et pour le film  $AB_{\text{MO}}/\text{silicone}$  (eQY max = 22%)

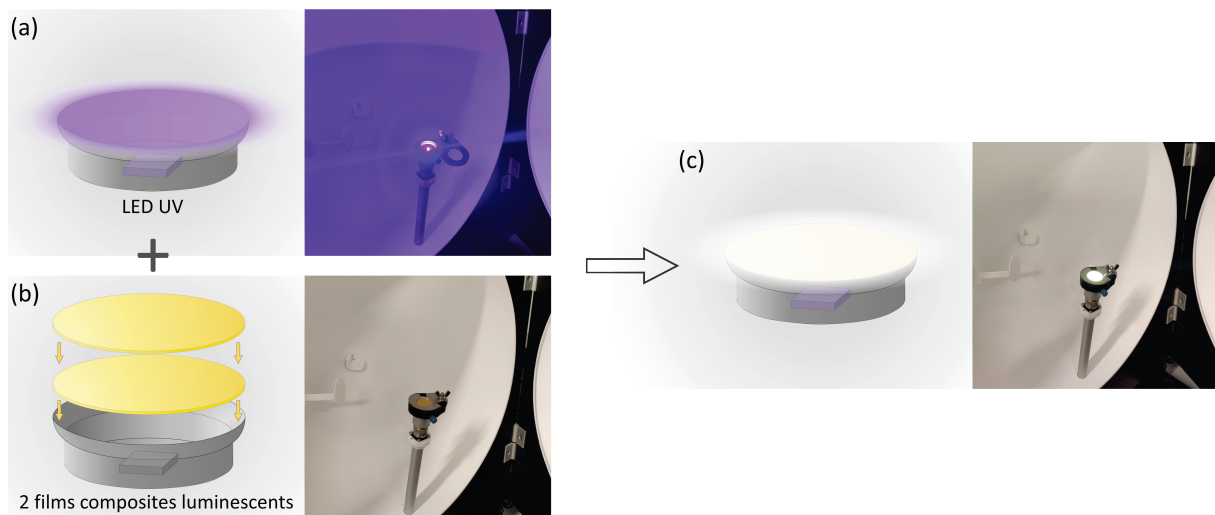


**Figure 96. (a) Spectres d'émission normalisés des composites  $AB_{\text{reflux}}/\text{silicone}$  et  $AB_{\text{MO}}/\text{silicone}$  avec des taux de charge de 20 wt% et 50 wt% pour  $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$  (b) eQY associés**

## 2.2. Association d'une LED UV ou bleue avec les films composites $AB_{\text{MO}}/\text{silicone}$

Les films composites étudiés au paragraphe précédent ont en premier lieu été associés à une LED UV (385 nm) commerciale. L'épaisseur de 110  $\mu\text{m}$  des films ne permettant pas d'absorber assez efficacement l'excitation de la LED UV commerciale, deux films ont été superposés, pour une épaisseur totale de 220  $\mu\text{m}$ .

Les schémas de la Figure 97 présentent le dispositif en configuration *remote phosphor* adopté pour réaliser les mesures optiques discutées dans ce paragraphe. Toutes les mesures qui vont être présentées dans cette partie ont été réalisées en sphère d'intégration en mode transmission (descriptif en Annexe 1.14. page 219). Les photos présentées sur la Figure 97 montrent le système LED + films luminescents agencé dans la sphère d'intégration.

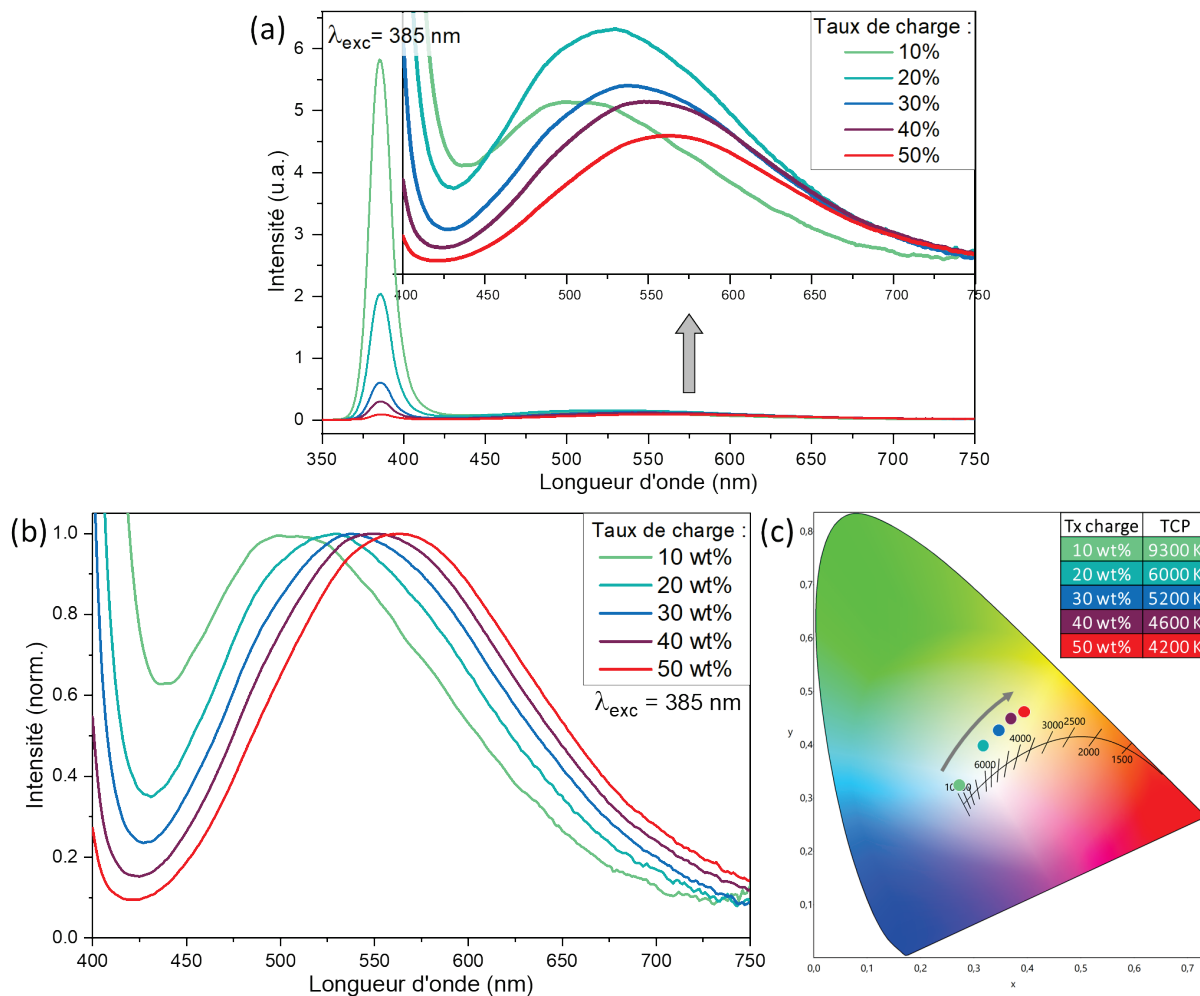


**Figure 97. Schémas et photographies du dispositif utilisé (a) LED UV (b) dépôt de deux films composites luminescents sur la cavité de la LED (c) dispositif final : configuration *remote phosphor***

Les spectres d'émission de la Figure 98a mettent en évidence que la longueur d'onde d'excitation est d'autant plus absorbée que le taux de charge en poudre est élevé. En effet, pour un taux de charge de 50 wt%, la longueur d'onde associée à la source d'excitation est quasiment éteinte.

Sur les spectres d'émission normalisés présentés sur la Figure 98b, on visualise clairement le décalage bathochrome avec l'augmentation du taux de charge. Ce décalage est d'une dizaine de nanomètres à chaque augmentation du taux de charge en poudre de 10 wt%. Cela se traduit par une TCP évoluant de 9300 K à 4200 K, soit une évolution de l'émission d'un blanc froid à un blanc chaud. Ce changement est nettement visible sur le diagramme de chromaticité de la Figure 98c qui illustre l'évolution des coordonnées trichromatiques des films composites étudiés.

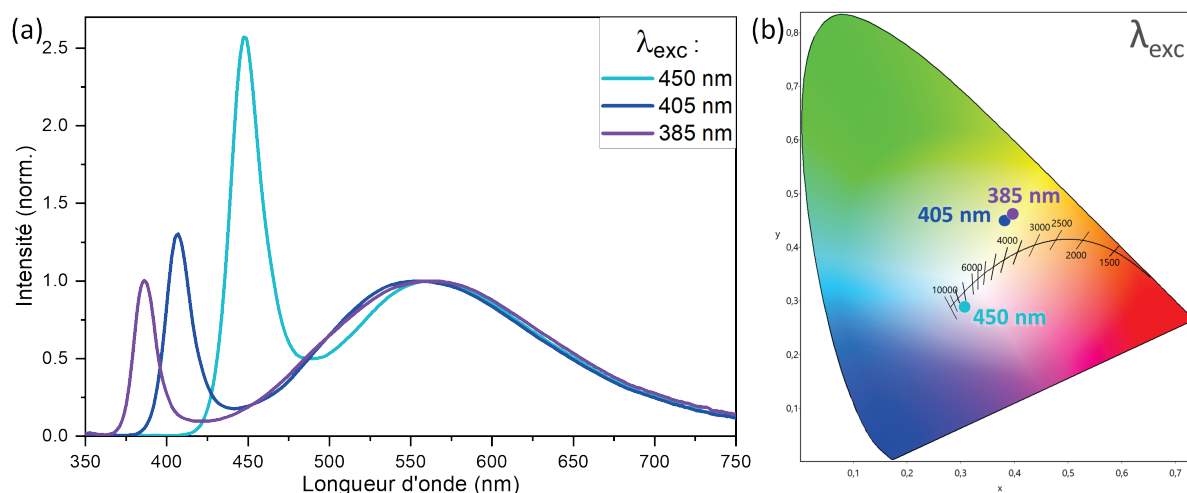




**Figure 98. (a) Spectres d'émission des films composites AB<sub>M0</sub>/silicone pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm (b) spectres d'émission normalisés (c) coordonnées trichromatiques associées**

Cette étude met en évidence un avantage majeur des composites AB<sub>M0</sub>/silicone : en modulant le taux de charge en particules lumineuses dans la matrice silicone, il est possible de jouer sur la température de couleur du dispositif à LED dans lequel ces composites seraient incorporés.

Nous avons également mis en évidence (Figure 99) que ces films pouvaient être efficacement excités sur une large gamme de longueurs d'onde. Pour compléter cette étude, nous avons enregistré les spectres d'émission du film composite AB<sub>M0</sub>/silicone chargé à 50 wt% excité par des LEDs commerciales de longueurs d'onde 385 nm, 405 nm et 450 nm (Figure 99a).



**Figure 99. Spectres d'émission normalisés du composite  $AB_{MO}$ /silicone 50 wt% avec trois sources d'excitation différentes :  $\lambda_{exc} = 385$  nm,  $\lambda_{exc} = 405$  nm et  $\lambda_{exc} = 450$  nm (a) coordonnées trichromatiques associées (b)**

Comme cela a été mis en évidence sur la Figure 92c (page 169), l'absorption varie avec la longueur d'onde d'excitation et est plus efficace dans le domaine de l'UV.

Les paramètres photométriques associés aux spectres d'émission sont compilés dans le Tableau 18. Comme illustré sur la Figure 99, l'excitation à 405 nm conduit à un blanc chaud caractérisé par une TCP = 4200 K. Une excitation avec une LED bleue à 450 nm génère quant à elle une émission correspondant à un blanc froid, TCP = 7400 K. Comme on vient de le voir, la longueur d'onde d'excitation est un paramètre qui nous permet également de moduler, de façon significative, les paramètres photométriques caractéristiques de l'émission. Cette caractéristique très intéressante, déjà observée lors de la caractérisation des poudres, est donc conservée lorsque ces dernières sont mises en forme dans des films. Elle constitue un avantage indéniable de ce type de matériau.

L'IRC standard (indice Ra) pour l'excitation à 450 nm correspond à une valeur intéressante de 84, alors qu'avec l'indice de référence Rf s'appuyant sur 99 échantillons, il diminue à 77, à cause du déséquilibre dans le bleu apporté par l'excitatrice. À l'inverse, pour les excitations proche-UV (385 nm et 405 nm), l'IRC standard est de 74 et 75 et l'indice de référence, plus complet, vaut respectivement 79 et 83. Ces valeurs obtenues à partir d'un seul type de luminophore sont satisfaisantes.

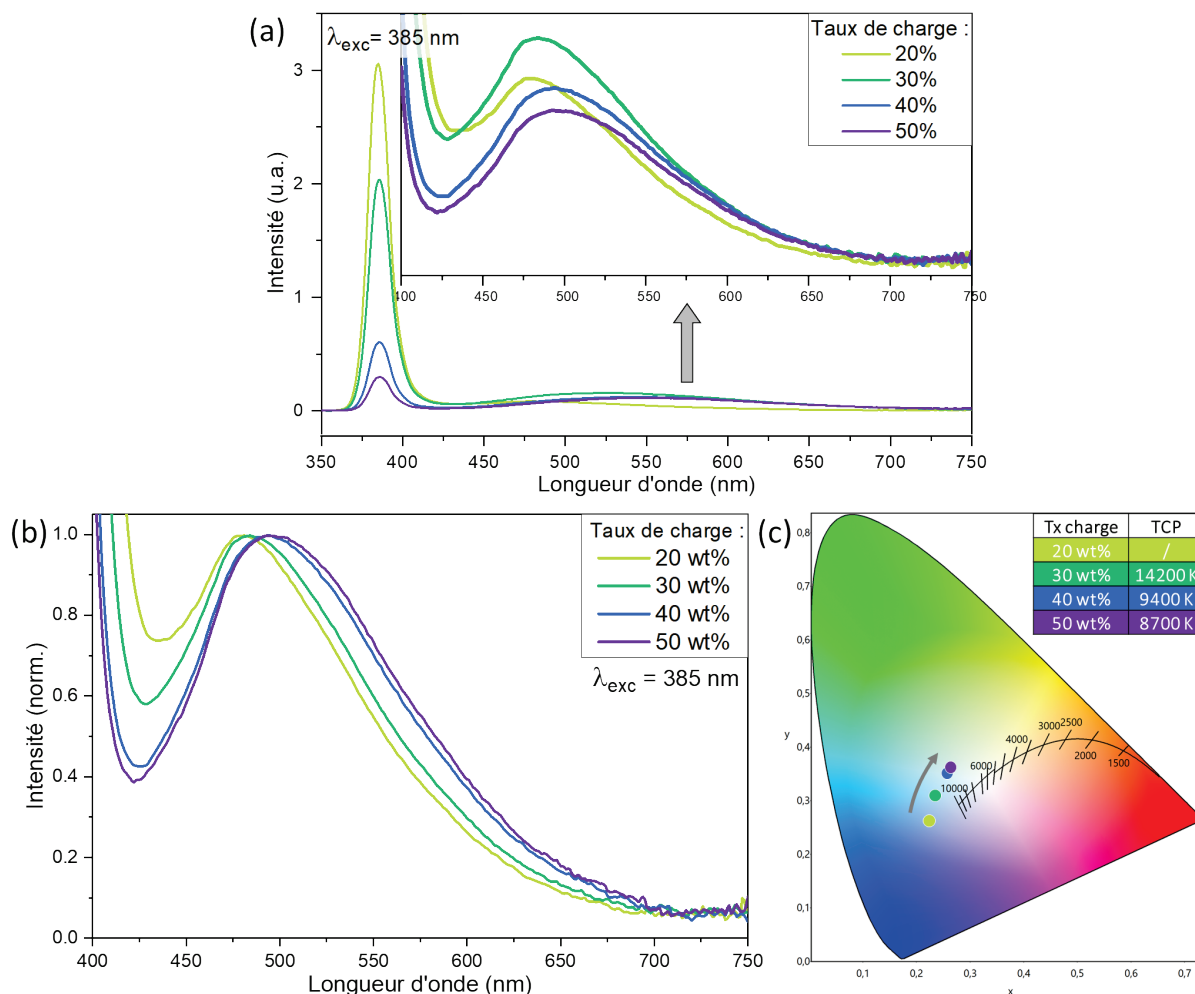
**Tableau 18. Résumé des paramètres photométriques des films composites AB<sub>MO</sub>/silicone (50 wt%) excités par différentes LEDs commerciales (385 nm, 405 nm, 450 nm)**

Excitation	Coordonnées (x ; y)	TCP	IRC (Ra)	IRC (Rf)
385 nm	(0,396 ; 0,462)	4200 K	74	79
405 nm	(0,381 ; 0,450)	4400 K	75	83
450 nm	(0,307 ; 0,289)	7400 K	84	77

### 2.3. Association d'une LED UV avec les films composites AB<sub>reflux</sub>/silicone

Comme précédemment deux films composites luminescents (épaisseur  $110 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}^*2$ ) élaborés à partir de la poudre AB<sub>reflux</sub> ont été superposés et associés à une LED UV émettant à 385 nm. Les spectres d'émission enregistrés en sphère d'intégration pour des films élaborés avec différents taux de charge (entre 20 et 50 wt%) en poudre luminescente sont présentés sur la Figure 100a.

Comme pour les films composites réalisés à partir de poudre AB<sub>MO</sub>, on constate que les spectres d'émission sont décalés du côté des grandes longueurs d'onde quand le taux de charge en poudre luminescente augmente (Figure 100b). Cette évolution de l'émission conduit aux coordonnées trichromatiques reportées sur la Figure 100c. Les valeurs de température de couleur très élevées pour les taux de charge inférieurs à 40 wt% illustrent une mauvaise absorption de la source d'excitation et donc des performances très faibles pour ces films composites. Cela n'est pas surprenant car la valeur de Abs de ces films composites est inférieure à celle des composites préparés à partir de la poudre AB<sub>MO</sub>. Grâce à une meilleure absorption des photons émis par la source, l'échantillon chargé à 50 wt% est caractérisé quant à lui par une TCP de 8700 K, correspondant à un blanc froid. Globalement l'émission est d'autant plus chaude que le taux de charge en poudre augmente, on passe d'une émission bleue à un blanc froid.



**Figure 100. Spectres d'émission en transmission des composites AB<sub>reflux</sub>/silicone (taux de charge en poudre AB<sub>reflux</sub> compris entre 20 et 50wt%) pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm (a) spectres d'émission normalisés (b) coordonnées trichromatiques associées (c)**

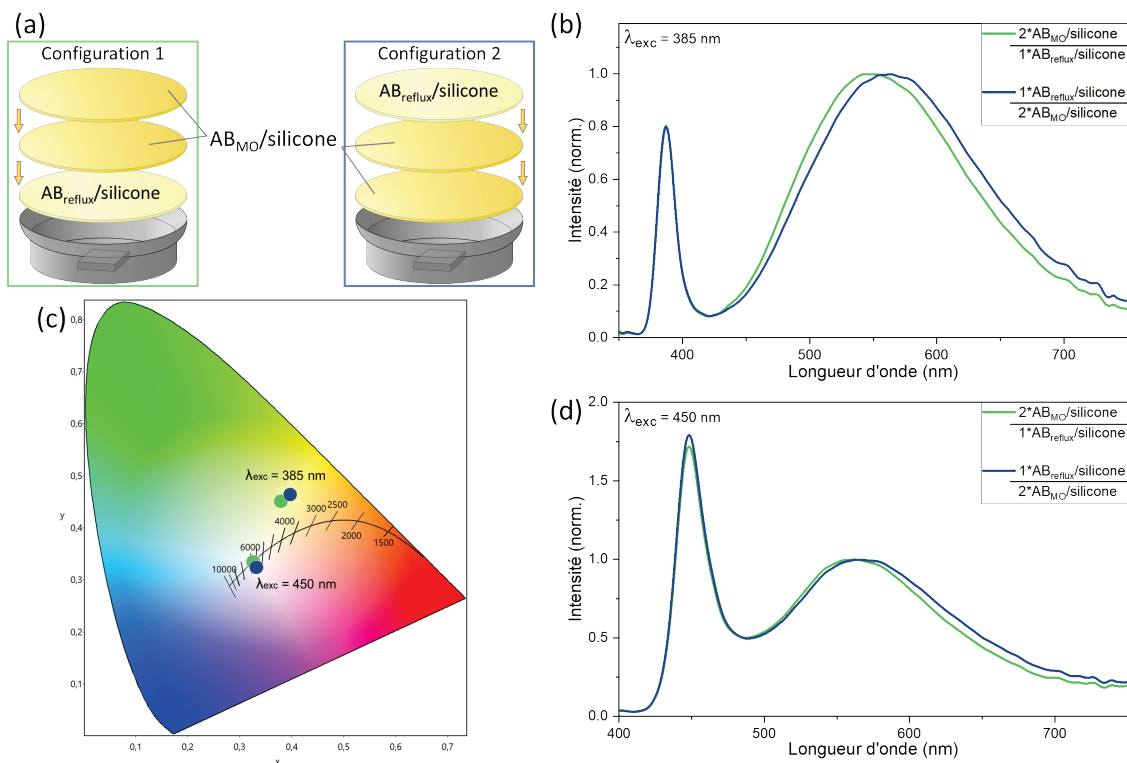
#### 2.4. Association d'une LED UV ou bleue avec une combinaison de films AB<sub>MO</sub>/silicone et AB<sub>reflux</sub>/silicone

L'association des deux types de films composites AB<sub>MO</sub>/silicone et AB<sub>reflux</sub>/silicone (50 wt%) sous excitation UV à 385 nm et bleue à 450 nm a été étudiée. Comme illustré sur la Figure 101a, deux configurations ont été utilisées :

- Configuration 1 : deux films AB<sub>MO</sub>/silicone sont superposés sur un film AB<sub>reflux</sub>/silicone
- Configuration 2 : un film AB<sub>reflux</sub>/silicone est superposé sur deux films AB<sub>MO</sub>/silicone

La Figure 101b présente les spectres d'émission obtenus pour ces deux configurations sous excitation UV ( $\lambda_{exc} = 385$  nm). On remarque un léger décalage de la bande d'émission du côté des grandes longueurs d'onde (de 10 à 15 nm) lorsque le film AB<sub>reflux</sub>/silicone est en position supérieure, cela est dû au phénomène d'excitation en cascade (réabsorption).<sup>1</sup> Les

coordonnées trichromatiques positionnées sur le diagramme CIE correspondent à une couleur de blanc chaud (teinte jaune, TCP de 4100 K et 4500 K). La bande d'émission couvre largement le domaine du visible mais la composante bleue est relativement faible. Par conséquent, pour combler ce manque de composante bleue, ces deux configurations ont été associées à une LED bleue émettant à 450 nm. La bande d'émission obtenue permet dans ce cas-là de générer un blanc neutre avec une valeur de TCP de 5700 K (correspondant à la TCP du soleil à midi). L'IRC correspondant est de bonne qualité, IRC(Ra) = 83 pour la valeur standard, et IRC(Rf) = 81 pour l'indice prenant compte des 99 échantillons de couleurs.



**Figure 101. (a) Schéma des deux configurations étudiées (b) Spectres d'émission normalisés sous excitation UV  $\lambda_{exc} = 385$  nm (d) et bleue  $\lambda_{exc} = 450$  nm, pour les deux configurations, (c) coordonnées trichromatiques correspondantes**

### 3. Vieillessement sous contrainte thermique des poudres AB<sub>reflux</sub>, AB<sub>MO</sub>, et des films composites

Dans cette partie, la stabilité sous contrainte thermique des poudres AB et des films composites va être étudiée. Comme nous l'avons précisé plus tôt dans ce chapitre, ces poudres sans terres rares ont été dispersées dans une matrice polymère et le film composite luminescent résultant peut être associé avec une LED bleue ou UV commerciale afin de générer de la lumière blanche. Comme tout système reposant sur un conducteur de courant électrique, les LEDs produisent un dégagement de chaleur par effet Joule. Une bonne gestion thermique est indispensable pour assurer le maintien de leur température de jonction à un

niveau acceptable en conditions d'utilisation sous peine de réduire considérablement leur durée de vie.<sup>5,6</sup> La chaleur dégagée par la puce par effet Joule induit des modifications des paramètres photométriques ainsi qu'une diminution des performances optiques du luminophore.<sup>7</sup> Il convient donc de s'intéresser au comportement sous contrainte thermique de la poudre AB et du film composite luminescent dans lequel elle est incorporée.

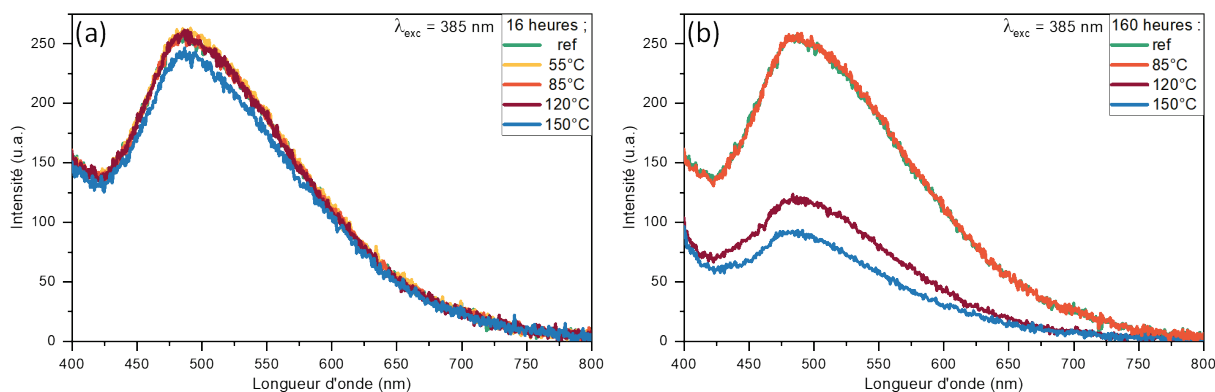
Les températures sélectionnées pour étudier l'effet d'une contrainte thermique sur les poudres AB<sub>reflux</sub>, AB<sub>MO</sub> et sur les films composites AB<sub>MO</sub>/silicone sont 55°C, 85°C, 120°C et 150°C. Ces températures ont été choisies car elles correspondent aux plages de températures utilisées par la norme LM-80<sup>8</sup> visant à caractériser la stabilité d'une LED commerciale vis-à-vis d'une contrainte thermique (55°C, 85°C et une température librement choisie par le constructeur, souvent au voisinage de 100°C). Les LEDs commerciales UV et bleues peuvent atteindre des températures de jonction de l'ordre de 100°C<sup>9</sup> (remarque : des températures de 170°C pour des LEDs bleues de puissance ont déjà été enregistrées<sup>10</sup>). La configuration *remote phosphor* permet aux luminophores de ne pas subir de telles contraintes thermiques. En effet, dans cette configuration, le luminophore étant éloigné de la puce, il n'atteindra pas des températures supérieures à 80°C.<sup>11,12</sup>

Toutefois, afin de définir la température critique à ne pas dépasser pour garantir la stabilité des performances optiques des matrices, il a été choisi, comme mentionné précédemment, de faire subir aux luminophores à base de AB des traitements thermiques jusqu'à 150°C. L'évaluation de la stabilité sous contrainte thermique a été menée en plaçant l'échantillon dans une étuve ventilée à la température désirée (entre 55°C et 150°C) pendant une durée de 16 heures et de 160 heures (~ 1 semaine). Cette durée, bien qu'assez éloignée de celle demandée dans les conditions de la norme LM-80 qui nécessite une durée de 6000 heures, reste suffisante pour apprécier l'impact de ce paramètre « température » sur ces échantillons.

### 3.1. Etude des spectres d'émission après le vieillissement thermique

Les spectres d'émission des luminophores ont été enregistrés avant le vieillissement (noté « ref ») et à la sortie de l'étuve. La Figure 102 présente les spectres d'émission enregistrés sur la poudre AB<sub>reflux</sub> étuvée durant 16 heures et 160 heures aux différentes températures précisées. Sur la Figure 102a, les spectres d'émission de la poudre ayant subi un traitement thermique à l'étuve durant 16 heures à 55°C, 85°C et 120°C présentent un profil spectral identique à la référence. En revanche, une diminution de l'intensité de photoluminescence d'environ 6% par rapport à la « ref » (aire sous le spectre d'émission par

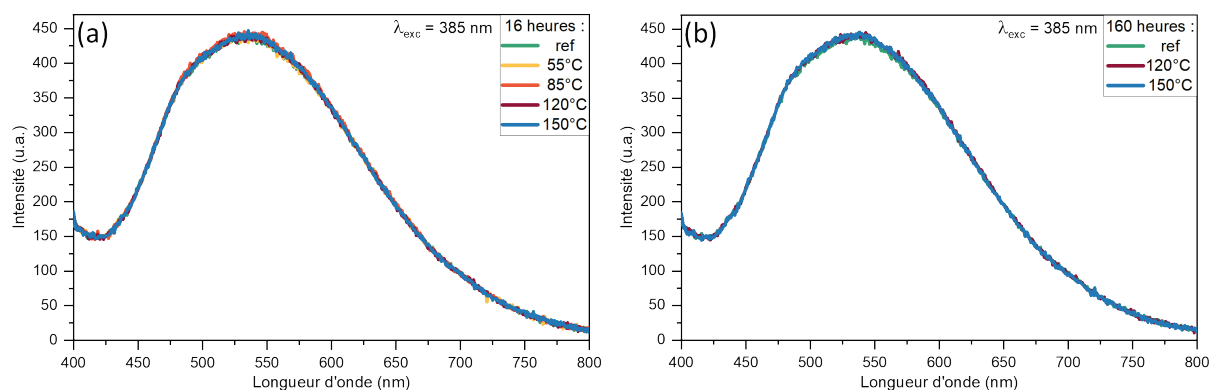
rapport à l'aire sous le spectre d'émission de la référence) est enregistré pour la température de 150°C. Toutefois, le maximum d'émission n'est pas modifié et le profil spectral reste inchangé. Nous pouvons donc conclure que l'ensemble des centres émetteurs sont affectés de la même manière. La Figure 102b met en évidence l'influence du temps de maintien à une température donnée. Alors qu'un maintien prolongé à 85°C n'affecte pas les propriétés optiques, pour les températures de 120°C et 150°C, les aires sous les spectres d'émission chutent respectivement de 55% et 66% par rapport à la référence (Figure 102b).



**Figure 102. Spectres d'émission de la poudre AB<sub>reflux</sub> (a) après 16 heures à l'étuve à différentes températures et (b) après 160 heures ( $\lambda_{exc} = 385$  nm)**

Une contrainte thermique prolongée (1 semaine environ) de 120°C et 150°C dégrade donc de manière irréversible les propriétés optiques de la poudre AB<sub>reflux</sub>.

La même investigation a été menée sur la poudre AB<sub>MO</sub>. Les spectres d'émission présentés sur la Figure 103 sont tous identiques quel que soit le traitement thermique réalisé (température et durée). La poudre synthétisée en utilisant un chauffage en autoclave assisté par MO est donc plus stable thermiquement que son homologue AB<sub>reflux</sub>. **La méthode de chauffage utilisée au moment de la synthèse, semble donc avoir une influence sur le piégeage et la protection des centres émetteurs.**

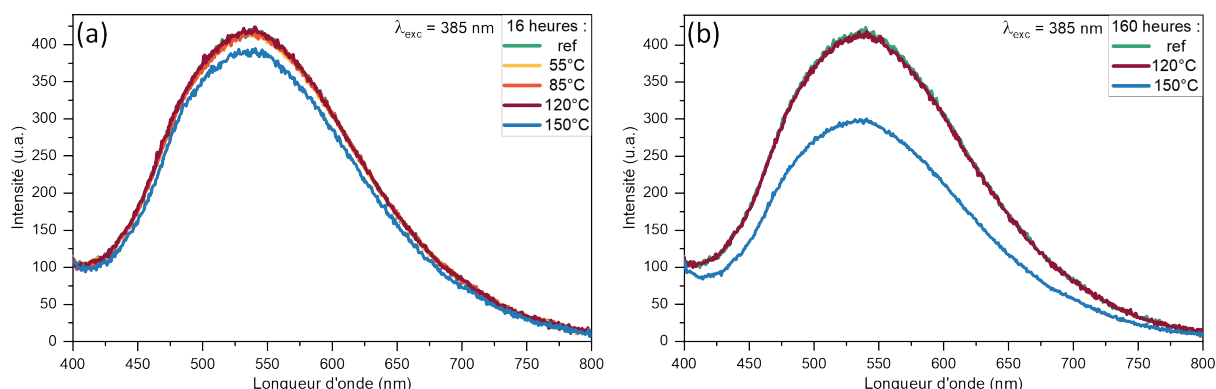


**Figure 103. Spectres d'émission de la poudre AB<sub>MO</sub> (a) après 16 heures à l'étuve à différentes températures et (b) après 160 heures ( $\lambda_{exc} = 385$  nm)**

Enfin, le vieillissement sous contrainte thermique a été étudié pour le film composite AB<sub>M0</sub>/silicone (élaboré avec un taux de charge en poudre de 30 wt%). Cette étude n'a pas été réalisée sur le film composite AB<sub>reflux</sub>/silicone, car, comme cela a été montré précédemment, cette poudre se dégrade beaucoup plus rapidement sous contrainte thermique et cela dès 120°C, contrairement à la poudre AB<sub>M0</sub> qui présente une bonne stabilité.

La Figure 104 permet de mettre en évidence une bonne stabilité jusqu'à 120°C du film AB<sub>M0</sub>/silicone. En effet, aucune évolution du spectre d'émission n'est détectée et cela aussi bien pour des temps de séjour en étuve de 16 heures (Figure 104a) que de 160 heures (Figure 104b). Cependant, lorsque la température de traitement thermique est fixée à 150°C, l'intensité d'émission diminue de -6% par rapport à la « ref » après 16 heures et de -27% après 160 heures. Seule l'intensité d'émission varie, l'allure spectrale reste la même.

La comparaison des résultats entre la poudre AB<sub>M0</sub> et le film composite AB<sub>M0</sub>/silicone met en exergue une moins bonne stabilité sous contrainte thermique à 150°C pour le film et cela pour les temps de séjour en étuve étudiés (16 h ou 160 h). Il est important de rappeler que le silicone utilisé est stable jusqu'à des température de 250°C - 300°C.<sup>13,14</sup>



**Figure 104. Spectres d'émission du composite AB<sub>M0</sub>/silicone (a) après 16 heures à l'étuve à différentes températures et (b) après 160 heures (λ<sub>exc</sub> = 385 nm)**

Afin de formuler des hypothèses permettant d'expliquer ces comportements différents, en fonction du protocole de synthèse des poudres AB ou encore de la mise en forme de ces poudres dans le film à base de silicone, nous avons réalisé plusieurs analyses, structurale, morphologique ou encore optique qui vont être présentées dans la partie suivante.

### 3.2. Diffraction des rayons X avant et après vieillissement thermique

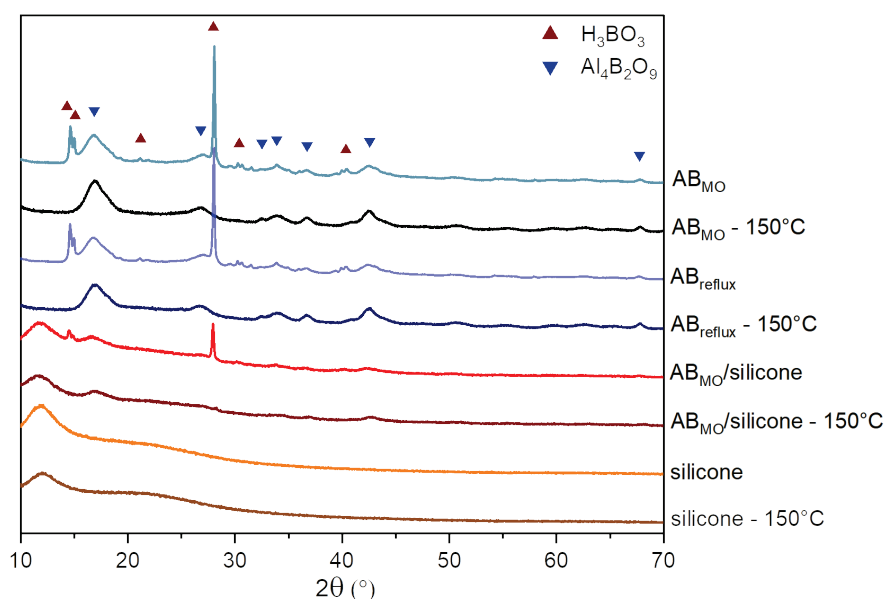
Les diffractogrammes de rayons X des poudres AB<sub>M0</sub> et AB<sub>reflux</sub>, d'un film composite AB<sub>M0</sub>/silicone avant et après passage à l'étuve 160 heures à 150°C (le vieillissement thermique est indiqué par la température de 150°C sur la Figure 105) et d'un film silicone



sans charge luminescente (préparé dans les mêmes conditions, hormis l'étape de passage au laminoir), sont présentés sur la Figure 105. Pour le film silicone seul, le vieillissement thermique n'engendre pas de changement et la structure reste amorphe.

Pour les poudres  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$  comme pour le film composite  $AB_{MO}/silicone$ , après traitement à  $150^{\circ}C$  pendant 160 heures les pics de diffraction attribués à l'acide borique (en particulier les deux pics à  $2\theta \approx 15^{\circ}$  et celui à  $2\theta = 28^{\circ}$ ) ont disparu. La déshydratation de l'acide borique conduit à sa décomposition en  $HBO_2$  entre  $100^{\circ}C$  et  $120^{\circ}C$ , puis  $H_2B_4O_7$  à une température d'environ  $145^{\circ}C$ , finalement  $B_2O_3$  est obtenu à partir de  $160^{\circ}C$ .<sup>15</sup> D'après les travaux de Aghili *et al.*<sup>16</sup>  $H_2B_4O_7$  et  $B_2O_3$  obtenus par décomposition de  $H_3BO_3$  constituent des phases amorphes.

Seuls les pics correspondant à la phase  $Al_4B_2O_9$  sont encore présents pour les poudres analysées après le vieillissement thermique à  $150^{\circ}C$ . Ce résultat indique que la perte de l'intensité d'émission pour  $AB_{reflux}$  et pour le film composite  $AB_{MO}/silicone$  à  $150^{\circ}C$  ne semble pas être liée à la modification structurale induite par décomposition de l'acide borique, puisque cette dernière a également eu lieu pour la poudre  $AB_{MO}$ , qui conserve son intensité d'émission initiale.

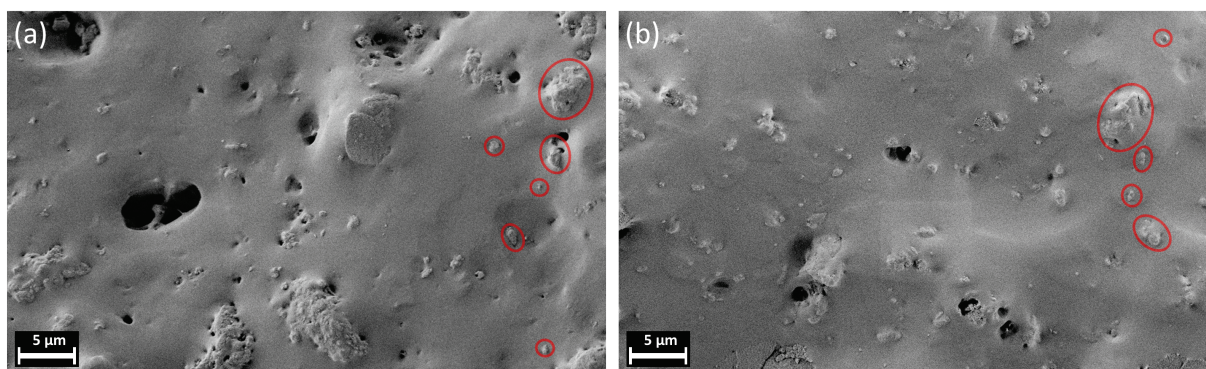


**Figure 105. Diffractogrammes de rayons X d'un film silicone, du film  $AB_{MO}/silicone$ , des poudres  $AB_{MO}$  et  $AB_{reflux}$  avant et après vieillissement thermique à  $150^{\circ}C$  pendant 160 heures**

Les investigations ont été poursuivies sur le film composite  $AB_{MO}/silicone$  pour tenter de comprendre cette diminution de l'intensité d'émission.

### 3.3. Etude morphologique du film AB<sub>MO</sub>/silicone avant et après traitement thermique à 150°C

Les clichés MEB de la Figure 106 permettent d'observer le film composite AB<sub>MO</sub>/silicone sur la tranche. Cette observation a été réalisée suite à la cassure cryogénique du film, avant et après traitement thermique à 150°C pendant 160 heures. On distingue les grains de poudre AB<sub>MO</sub> correspondant aux irrégularités de différentes tailles sur la surface de la tranche (quelques exemples sont entourés en rouge sur les clichés). La dispersion semble homogène dans la matrice silicone même après le traitement thermique, aucune modification significative n'est détectable entre les deux clichés de la Figure 106. Nous pouvons également préciser que le film conserve ses propriétés mécaniques et reste manipulable sans risque de déchirure.

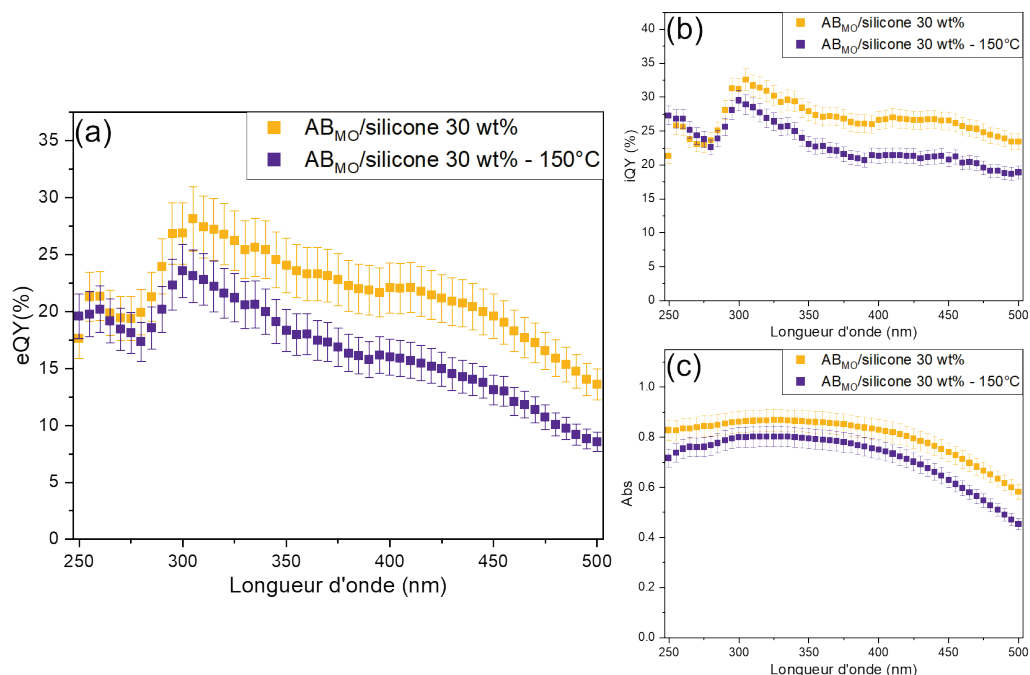


**Figure 106.** Clichés MEB d'une tranche du film composite AB<sub>MO</sub>/silicone chargé à 30 wt% (a) avant (b) après vieillissement thermique de 160 heures à 150°C. (Des exemples de grains de poudre AB<sub>MO</sub>, de différentes tailles, sont entourés en rouge)

### 3.4. Etude optique du film AB<sub>MO</sub>/silicone avant et après traitement thermique à 150°C

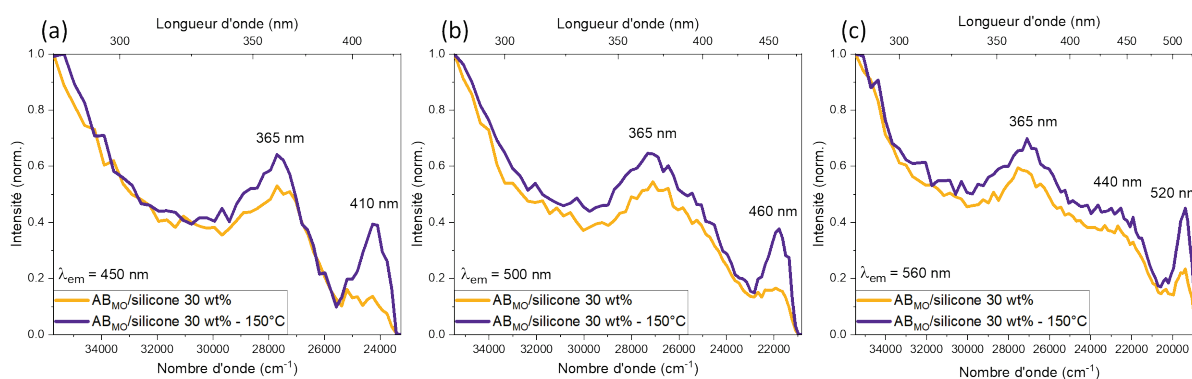
Afin d'obtenir plus d'informations sur la perte d'émission, nous avons comparé l'évolution des rendements quantiques eQY, iQY et du coefficient d'absorption (Abs) avant et après traitement thermique de 160 heures à 150°C (Figure 107).

Le coefficient d'absorption (Figure 107c) est légèrement inférieur après le vieillissement thermique et la diminution de l'iQY (Figure 107b) est significative sur le domaine spectral compris entre 300 nm et 500 nm. Ce résultat conduit logiquement à une baisse de l'eQY (Figure 107a), sur tout le domaine étudié (aucune longueur d'onde ne semble être plus affectée qu'une autre par cette diminution).



**Figure 107. (a) eQY (b) iQY (c) Abs du film composite AB<sub>Mo</sub>/silicone 30 wt% avant et après vieillissement thermique à 150°C pendant 160 heures, enregistrés sur la gamme de longueurs d'onde d'excitation 250 - 500 nm**

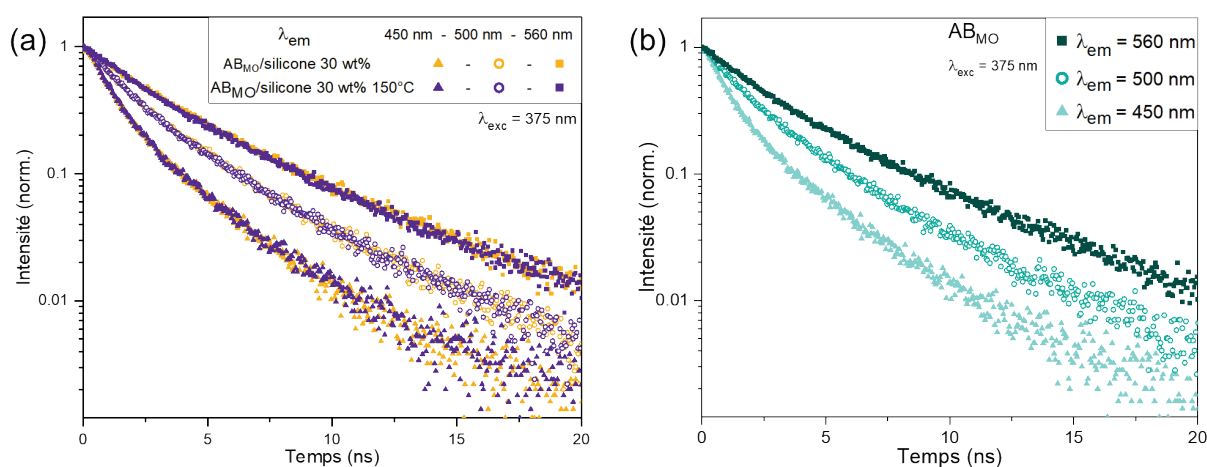
Les investigations ont été poursuivies en enregistrant les spectres d'excitation (Figure 108) pour 3 longueurs d'onde d'émission correspondant à celles étudiées pour les déclins de fluorescence (Figure 109) : 450 nm, 500 nm et 560 nm. L'analyse de ces spectres d'excitation met en évidence l'existence de plusieurs contributions associées à différents centres émetteurs ou à des centres émetteurs ayant des environnements dissemblables. On ne note pas de différences significatives entre ces spectres avant et après traitement thermique si ce n'est une évolution dans le rapport des contributions.



**Figure 108. Spectres d'excitation du film composite AB<sub>Mo</sub>/silicone 30 wt% avant et après vieillissement thermique à 150°C pendant 160 heures pour les longueurs d'onde d'émission (a)  $\lambda_{em} = 450$  nm (b)  $\lambda_{em} = 500$  nm (c)  $\lambda_{em} = 560$  nm**

Les déclin de fluorescence du film composite  $AB_{MO}$ /silicone avant et après traitement thermique ont également été enregistrés (Figure 109a) pour les trois mêmes longueurs d'onde d'émission (450, 500 et 560 nm). La Figure 109b permet de comparer les déclin du film composite avec ceux de la poudre  $AB_{MO}$ , enregistrés dans les mêmes conditions et présentés dans le chapitre 3, Figure 82, page 152.

Les temps de vie ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ) et leurs contributions respectives ( $A_1$  et  $A_2$ ) obtenus par l'affinement par une fonction bi-exponentielle décroissante sont reportés dans le Tableau 19. Les déclin de la poudre  $AB_{MO}$  seule sont quasiment identiques à ceux du film composite. La seule différence est le temps court de l'émission à  $\lambda_{em} = 560$  nm, affiné à  $2,6 \pm 0,1$  ns pour le film au lieu de  $2,3 \text{ ns} \pm 0,1$  ns pour la poudre seule. La Figure 109a démontre que les déclin enregistrés après le passage à l'étuve sont parfaitement superposés à ceux du film composite initial, pour les trois longueurs d'onde d'émission sélectionnées. Cela signifie que la contrainte thermique de  $150^\circ\text{C}$  n'a pas modifié la nature des centres émetteurs, et que la diminution de l'intensité d'émission résulte de la dégradation simultanée de tous les types de centres émetteurs.

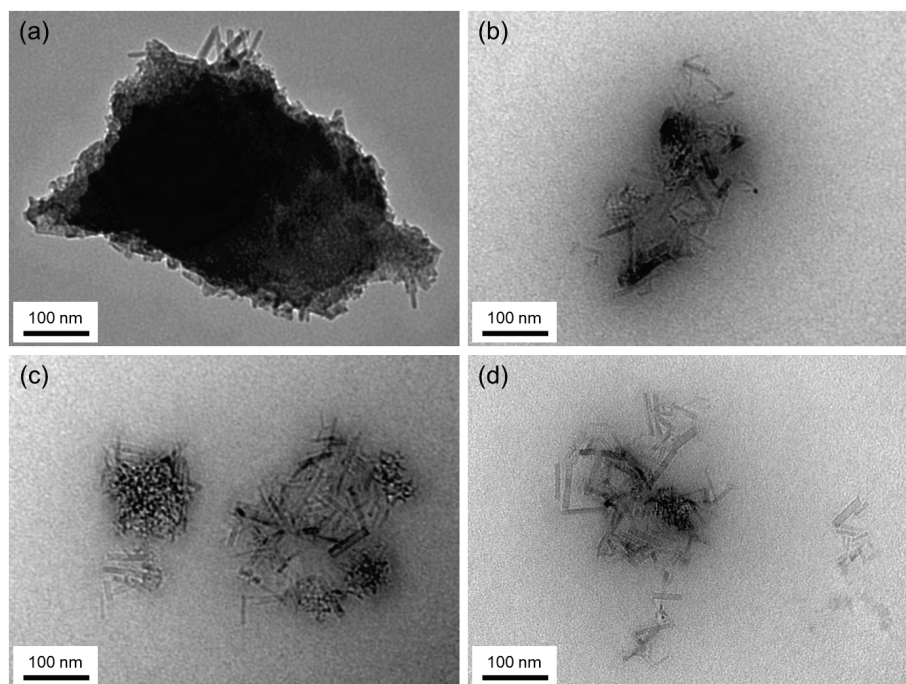


**Figure 109. Déclin de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 375$  nm monitorés pour les trois longueurs d'onde d'émission 450 nm, 500 nm et 560 nm pour (a) un film composite  $AB_{MO}$ /silicone chargé à 30 wt%, avant et après vieillissement thermique et (b) la poudre  $AB_{MO}$  seule.**

**Tableau 19. Paramètres d'ajustement obtenus pour les déclin de fluorescence de la poudre AB<sub>MO</sub> et du film composite AB<sub>MO</sub>/silicone avant et après vieillissement thermique à 150°C pendant 16 heures ( $\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ ,  $500 \text{ nm}$  et  $560 \text{ nm}$ ) ; R<sup>2</sup> est le coefficient de corrélation de chaque régression**

Echantillon	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	A <sub>1</sub> (%)	A <sub>2</sub> (%)	R <sup>2</sup>
AB <sub>MO</sub>	450	1,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	80	20	0,9979
	500	1,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1	69	31	0,9989
	560	2,3 ± 0,1	6,0 ± 0,1	66	34	0,9992
AB <sub>MO</sub> /silicone	450	1,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	80	20	0,9969
	500	1,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1	69	31	0,9981
	560	2,6 ± 0,1	6,0 ± 0,1	66	34	0,9990
AB <sub>MO</sub> /silicone 150°C	450	1,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	78	22	0,9960
	500	1,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1	69	31	0,9978
	560	2,6 ± 0,1	6,0 ± 0,1	66	34	0,9990

Au regard de l'ensemble des résultats sur la poudre AB<sub>MO</sub> et le film composite AB<sub>MO</sub>/silicone, la diminution des performances optiques du film comparativement à la poudre après 160 h à 150°C semble être associée à une perte d'une partie des centres émetteurs (spectres d'émission similaires, mais diminution de l'intensité, perte de rendement quantique de photoluminescence). Ce résultat n'est pas étonnant compte tenu des étapes d'élaboration du film qui imposent notamment un passage du mélange poudre /silicone au laminoir. Lors de cette opération de laminage, les forces de cisaillement appliquées vont casser les grains, comme cela est visible sur les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de la Figure 110. Nous pouvons supposer que les centres émetteurs piégés dans les grains seront moins bien protégés. Ils sont en effet plus susceptibles de se retrouver en surface des grains, devenant ainsi « plus exposés » et donc plus sensibles aux contraintes extérieures que lorsqu'ils étaient au cœur de la matrice inorganique. De plus, des interactions entre la poudre et le silicone peuvent également être à l'origine de la dégradation des propriétés optiques.



**Figure 110. Clichés MET de grains de poudre ayant été dispersés dans le silicone après passage au laminoir**

La différence de stabilité entre  $AB_{\text{reflux}}$  et  $AB_{\text{MO}}$  à des températures supérieures à  $120^{\circ}\text{C}$  ne provient pas de modifications structurales engendrées par la contrainte thermique. En effet, la phase  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a été dégradée/éliminée dans les deux cas, comme l'a montré l'étude DRX. L'hypothèse que l'on peut émettre repose sur un constat fait au chapitre 3 : la nature du chauffage utilisé lors de la synthèse des poudres AB (par reflux ou en autoclave assisté par MO) conditionne la préformation du réseau polymère et permet de garder différents types de molécules organiques qui seront à l'origine des centres émetteurs formés et piégés lors des traitements thermiques.

Cette étude de stabilité thermique met en évidence le fait que les centres émetteurs formés et piégés dans la matrice inorganique suite au chauffage par reflux sont moins bien protégés par cette dernière, ou moins résistants face à la contrainte en température que ceux de la poudre  $AB_{\text{MO}}$ .

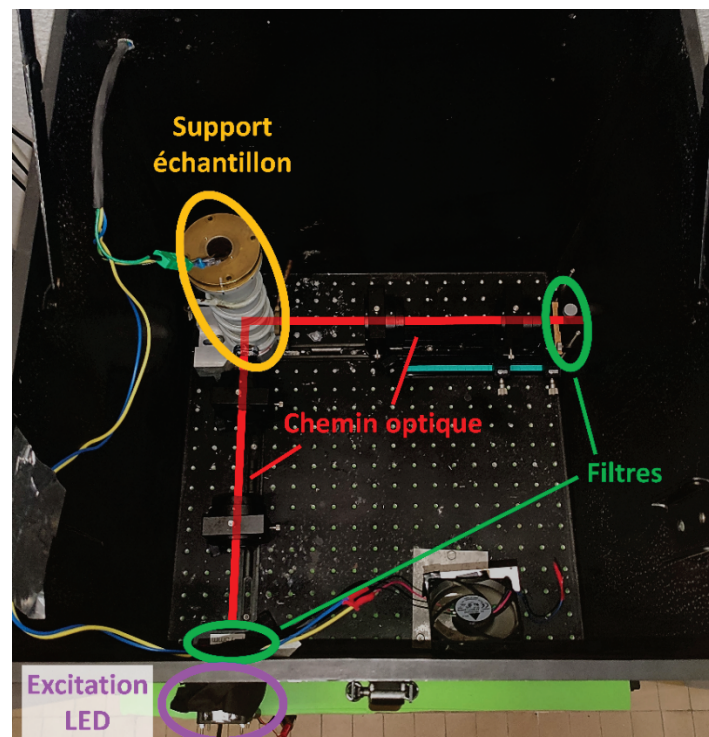
#### 4. Vieillessement sous contrainte photonique seule et photonique et thermique combinées

L'un des principaux critères de qualité d'un luminophore est sa stabilité sous contrainte photonique. En effet, le principe même de la photoluminescence implique que le luminophore soit irradié par un flux photonique pour émettre de la lumière. Dans cette partie, les résultats

de l'étude portant sur la stabilité des poudres AB et des films composites sous contrainte photonique seule et combinée à la contrainte thermique vont être présentés.

#### 4.1. Présentation de l'enceinte de vieillissement

L'enceinte de vieillissement utilisée pour l'étude de la stabilité photonique des poudres et des films composites est présentée sur la Figure 111. La source d'excitation peut être une LED commerciale UV ( $\lambda_{em} = 375 \text{ nm}$ ) ou bleue ( $\lambda_{em} = 458 \text{ nm}$ ). Un filtre passe-bande est ensuite placé sur le chemin optique de la LED ainsi que deux lentilles convexes pour focaliser le faisceau vers le porte échantillon. Celui-ci est constitué d'un support en laiton équipé d'un filament chauffant pouvant monter à  $200^\circ\text{C}$ . La température est mesurée par un thermocouple au contact du support. L'émission de photoluminescence de l'échantillon est focalisée par deux lentilles avant de passer par un filtre passe-haut avant de sortir vers le spectromètre via une fibre optique. Ce dispositif permet d'enregistrer *in situ* et périodiquement le spectre d'émission de l'échantillon étudié.



**Figure 111. Enceinte de vieillissement utilisée pour tester la stabilité photonique et thermique des luminophores à base de AB**

Les LEDs utilisées sont des LEDs de puissance permettant de réaliser un vieillissement accéléré des luminophores. Le flux photonique reçu par le luminophore excité par la LED UV (375 nm), après filtrage est de  $F_{LED \text{ UV}} = 770 \text{ W/m}^2$ . La valeur correspondante lorsque l'excitation est réalisée par la LED bleue (458 nm) est de  $F_{LED \text{ bleue}} = 3800 \text{ W/m}^2$ .

## 4.2. Stabilité des poudres $AB_{\text{reflux}}$ , $AB_{\text{MO}}$ et du film composite $AB_{\text{MO}}$ /silicone sous irradiation UV à température ambiante

Grâce à cette enceinte, l'étude du vieillissement uniquement sous contrainte photonique avec une LED UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ ) de la poudre  $AB_{\text{MO}}$  a été menée, tout d'abord à la température ambiante de  $20^\circ\text{C}$  pendant 120 heures (5 jours). Une pastille de poudre compactée de 10 mg et de diamètre 5 mm a été placée sur le support présenté sur la Figure 111. Le spectre d'émission de la poudre a été enregistré toutes les 30 minutes pendant toute la durée du vieillissement. La Figure 112a présente les spectres d'émission après chaque 24 heures de vieillissement.

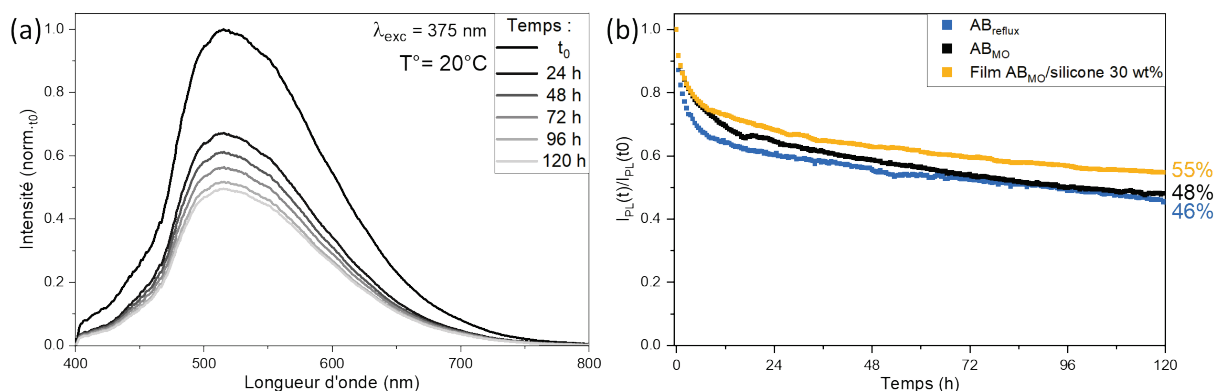
L'analyse de ces données montre que le profil spectral sur la durée de l'étude ne change pas, seule l'intensité d'émission change. Le maximum d'émission reste également centré sur la même valeur (515 nm). On note que la perte d'émission est rapide sur les premières 24 heures puis devient beaucoup plus lente. Ce résultat est clairement mis en évidence sur la Figure 112b qui représente les cinétiques de dégradation de l'émission (aire intégrée sous les spectres d'émission enregistrés chaque 30 minutes et normalisée par rapport à  $t_0$ ).

On constate que la poudre a perdu 35% de son intensité initiale après 24 heures d'irradiation et 48% après 120 h d'irradiation. La même étude a été menée sur les poudres  $AB_{\text{reflux}}$  et sur le film composite  $AB_{\text{MO}}$ /silicone (30 wt%).

Les données de la Figure 112b montrent que tous les échantillons étudiés se dégradent sous contrainte photonique (rappelons ici que le flux reçu par l'échantillon est important, beaucoup plus que celui rencontré dans une LED UV classique, l'objectif étant d'accélérer les phénomènes de vieillissement). Dans tous les cas, on observe une rapide perte de l'émission sur les 6 premières heures puis une diminution beaucoup plus lente. Le comportement des poudres diffère légèrement sur les 50 premières heures d'irradiation au cours desquelles la poudre  $AB_{\text{MO}}$  est moins sensible à cette contrainte. Toutefois, après 50 heures d'irradiation les courbes se rejoignent et aboutissent à une émission deux fois plus faible que la valeur initiale. On note que le film se dégrade beaucoup plus lentement.

On peut conclure de cette expérience que les échantillons sont sensibles à une forte contrainte photonique et que la dégradation la plus importante se manifeste sur les premières heures d'irradiation. Les poudres dispersées dans la matrice silicone semblent moins affectées que les poudres seules laissant supposer que la matrice de dispersion apporte une protection vis-à-vis de cette contrainte.





**Figure 112. (a) Spectres d'émission de la pastille de poudre  $AB_{MO}$  enregistrés toutes les 24 heures et normalisés à  $t_0$  lors de l'étude du vieillissement sous la contrainte photonique d'une LED UV ( $\lambda_{exc} = 375$  nm) (b) Cinétiques de dégradation de l'émission de la poudre  $AB_{reflux}$ ,  $AB_{MO}$  et du film composite  $AB_{MO}/\text{silicone } 30 \text{ wt}\%$**

Dans le cadre de cette expérience, seule la surface des pastilles (et une seule face du film composite) est soumise à l'irradiation UV. La trop faible quantité d'échantillon vieilli ne nous a pas permis de réaliser toutes les caractérisations désirées (DRX, étude optique complémentaire) pour obtenir des informations sur ce vieillissement sous contrainte photonique seule. Des clichés de MEB ont pu être enregistrés sur les poudres vieilles, en récupérant les grains de la surface. Par conséquent, afin d'aller plus loin dans nos interprétations, un autre dispositif a été utilisé pour réaliser le vieillissement photonique des composites : une enceinte de réticulation UV ( $365 \text{ nm} - 220 \text{ W/m}^2$ , dont le descriptif est détaillé en Annexe 1.18. page 220). Celle-ci permet de faire vieillir un film sur les deux faces grâce à ses miroirs. Compte tenu de l'épaisseur du film de seulement  $110 \mu\text{m}$ , nous pouvons considérer que tout le film a subi la contrainte photonique.

La Figure 113 présente les clichés MEB enregistrés sur la poudre  $AB_{MO}$  avant et après le vieillissement dans l'enceinte de la Figure 111 et sur le film composite avant et après un séjour de 120 h dans l'appareil de réticulation UV.

La Figure 113a et b présente les clichés de la poudre  $AB_{MO}$  avant vieillissement photonique : on reconnaît les caractéristiques des matériaux vitreux avec la présence des fractures conchoïdales déjà décrites dans le chapitre 3. Après le vieillissement photonique, la morphologie a totalement changé, comme on peut le voir sur les images de la Figure 113c et d. En effet, une organisation en feuillets s'est formée autour des grains de poudres. Ces empilements sont réguliers et mesurent plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les clichés de la Figure 113e et f montrent quant à elles la tranche du film composite (obtenue par cassure cryogénique) sur laquelle les grains de poudre  $AB_{MO}$  sont bien dispersés et aucun cristal n'est visible. Après vieillissement, ces grains de poudre ont subi le même type

de transformation que les grains de la poudre seule. En effet, sur la Figure 113g et h des cristaux de taille micrométrique et de forme hexagonale, parfois agrégés ou empilés en feuillets sont observés.

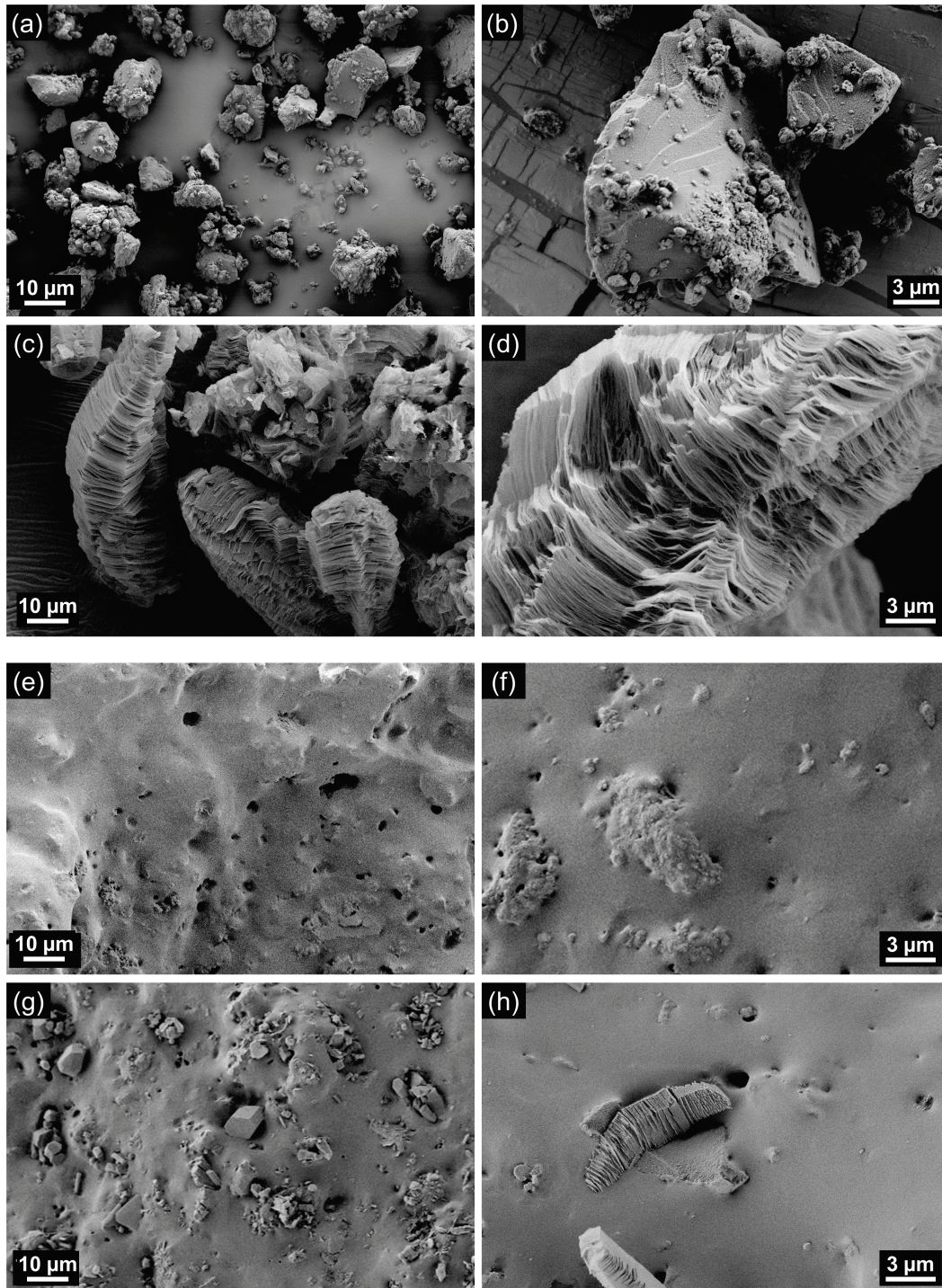
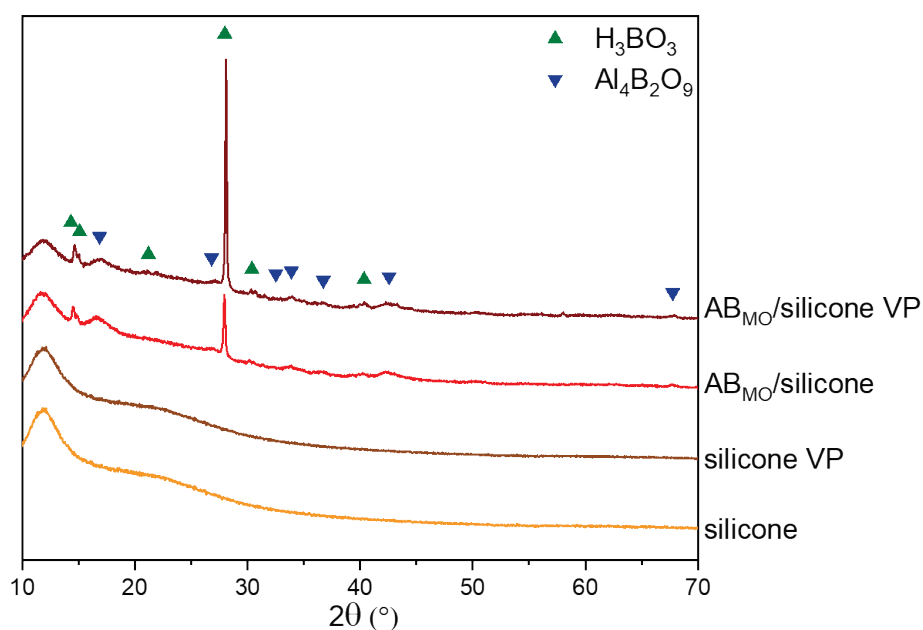


Figure 113. Clichés MEB de la poudre  $AB_{M0}$  (a)(b) avant (c)(d) et après vieillissement photonique et d'une section du film composite  $AB_{M0}$ /silicone 30 wt% (e)(f) avant (g)(h) et après vieillissement photonique

Le film vieilli dans l'enceinte de réticulation UV a également pu être analysé en DRX, ce qui n'est pas le cas de la poudre vieillie en enceinte (trop faible quantité de poudre disponible, vieillissement en surface de la pastille uniquement).

La Figure 114 présente les diffractogrammes de rayons X du film composite  $AB_{MO}$ /silicone et d'un film en silicone réalisé dans les mêmes conditions, avant et après irradiation pendant 120 heures (les échantillons vieillis sont marqués « VP » pour « vieillissement photonique »). Les diffractogrammes de rayons X du film silicone avant et après vieillissement sont identiques. En revanche, le diffractogramme du film composite vieilli est caractérisé par un pic à  $2\theta = 28^\circ$ , caractéristique de l'acide borique, beaucoup plus intense celui observé sur le diffractogramme de rayons X du film composite non vieilli. Par ailleurs, on retrouve la cristallisation attribuée à la phase  $Al_4B_2O_9$  avant et après vieillissement photonique.

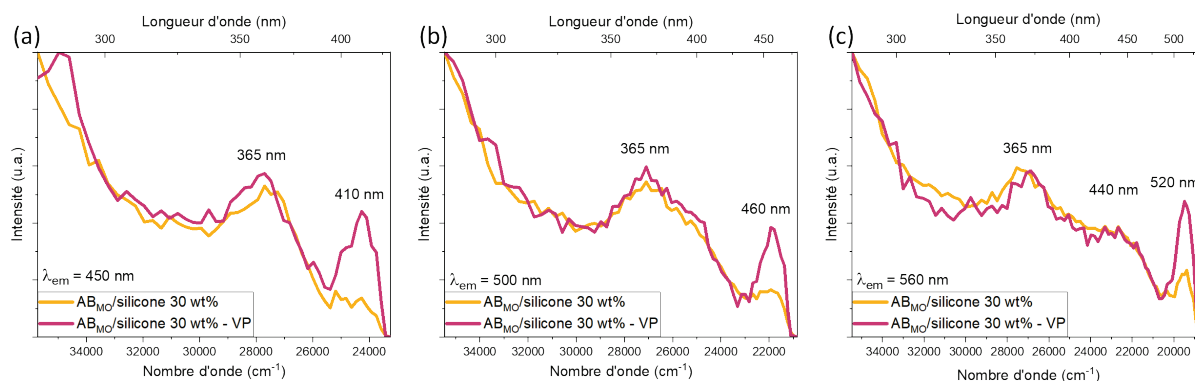
Les empilements cristallins mis en évidence par les clichés MEB seraient donc de l'acide borique, déjà décrit dans la littérature sous cette morphologie.<sup>17,18</sup>



**Figure 114. DRX sur poudres du silicone et du film  $AB_{MO}$ /silicone avant et après vieillissement photonique sous irradiation UV**

Les spectres d'excitation du film vieilli dans l'enceinte UV enregistrés pour les trois longueurs d'onde d'émission, 450 nm, 500 nm et 560 nm ont été comparés aux spectres références du film non vieilli. Le profil spectral de l'excitation est globalement conservé, notamment la bande dans l'UV centrée sur 365 nm. On note toutefois, comme dans le cas du vieillissement thermique, une évolution du rapport d'intensité entre les différentes bandes d'excitation observées. Ce résultat peut être associé à une modification de la contribution des

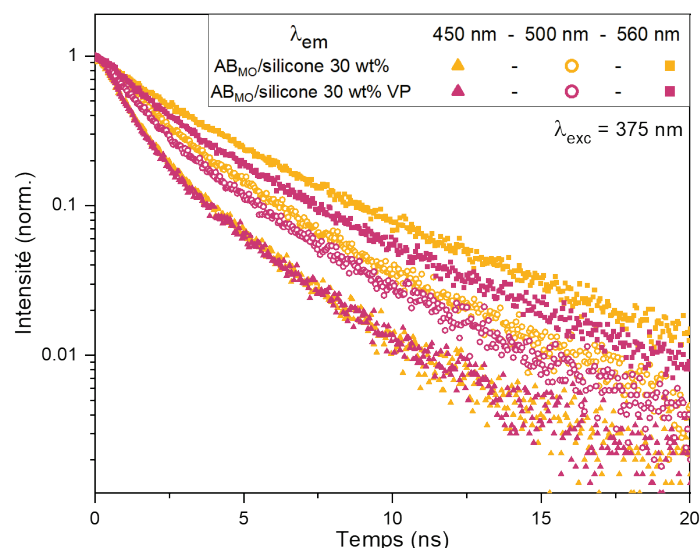
différents centres émetteurs avec le vieillissement photonique. Toutefois des études complémentaires sont nécessaires pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats



**Figure 115. Spectres d'excitation du film composite AB<sub>MO</sub>/silicone 30 wt% avant et après vieillissement photonique pendant 120 heures sous irradiation UV (375 nm), pour les longueurs d'onde d'émission (a) λ<sub>em</sub> = 450 nm (b) λ<sub>em</sub> = 500 nm (c) λ<sub>em</sub> = 560 nm**

Les déclin de fluorescence enregistrés sous excitation à 375 nm sur les mêmes échantillons, en monitorant les mêmes longueurs d'onde d'émission que précédemment (450, 500 et 560 nm) sont présentés sur la Figure 116. Les durées de vie ainsi que leurs coefficients de pondération sont regroupés dans le Tableau 20. Ces déclin présentent une décroissance qui peut être ajustée par la somme de deux fonctions exponentielles.

Les déclin enregistrés à λ<sub>em</sub> = 450 nm sont semblables avant et après le vieillissement photonique, comme cela est visible sur la Figure 116 et avec les valeurs d'affinement correspondantes (Tableau 20). En revanche, pour les deux autres longueurs d'onde étudiées, on observe que le vieillissement photonique conduit à des déclin plus courts. En effet, cela se traduit par des coefficients de pondération correspondant aux durées de vie courtes A<sub>1</sub> plus importants pour le film vieilli, avec des valeurs de 75% et 77% respectivement pour λ<sub>em</sub> = 500 nm et λ<sub>em</sub> = 560 nm, contre seulement 69% et 66% pour le film non vieilli.



**Figure 116. Déclins de fluorescence du film composite AB<sub>M0</sub>/silicone, avant et après vieillissement photonique pour trois longueurs d'onde d'émission 450 nm, 500 nm et 560 nm, ( $\lambda_{exc} = 375$  nm)**

**Tableau 20. Paramètres d'ajustement obtenus pour les déclins de fluorescence du film composite AB<sub>M0</sub>/silicone avant et après vieillissement photonique (VP) ( $\lambda_{exc} = 375$  nm) ;  $\lambda_{em} = 450$  nm, 500 nm et 560 nm) ; R<sup>2</sup> est le coefficient de corrélation de chaque régression**

Echantillon	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	A <sub>1</sub> (%)	A <sub>2</sub> (%)	R <sup>2</sup>
AB <sub>M0</sub> /silicone	450	1,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	80	20	0,9969
	500	1,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1	69	31	0,9981
	560	2,6 ± 0,1	6,0 ± 0,1	66	34	0,9990
AB <sub>M0</sub> /silicone VP	450	1,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	78	22	0,9960
	500	1,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1	75	25	0,9979
	560	2,3 ± 0,1	6,0 ± 0,1	77	23	0,9980

Afin de conclure sur le comportement des poudres AB et du film AB<sub>M0</sub>/silicone sous contrainte photonique, nous pouvons nous référer à quelques données issues la littérature :

- La revue de Pagni et Sigman<sup>19</sup> décrit la littérature relative à la photodégradation des HAP, probables centres émetteurs piégés dans la matrice inorganique AB. L'irradiation UV sur ce type de centres émetteurs peut conduire à la formation de radicaux à leur surface, les rendant très réactifs. Dans le cas des poudres AB et des films composites, ces radicaux pourraient notamment interagir avec les groupements OH présents dans les poudres.
- König *et al.*<sup>20</sup> ont reporté des temps de demi-vie de 0,12 h à 4,63 h lors d'une photodécomposition de HAP de 3 à 5 cycles aromatiques présents en surface d'oxyde

d'aluminium. Les produits de décompositions, non photoluminescents, sont des quinones et des dialdéhydes provenant du clivage oxydant des cycles aromatiques.

- Dans l'article de Salaün *et al.*<sup>21</sup>, il est proposé que les HAP piégés dans les matrices YAB pourraient être fonctionnalisés (par des groupes hydroxyles ou oxygénés) et seraient de taille importante (7 cycles ou plus). Ces HAP seraient responsables de l'émission sur un grand domaine de longueurs d'onde (400 - 700 nm). Dans l'hypothèse où les centres émetteurs des poudres AB seraient de nature similaire, sous irradiation UV, la photodégradation de ces grandes molécules pourrait soit mener à la formation de molécules de plus petites tailles, soit changer la nature de leur fonctionnalisation, conduisant à une extinction de la luminescence.

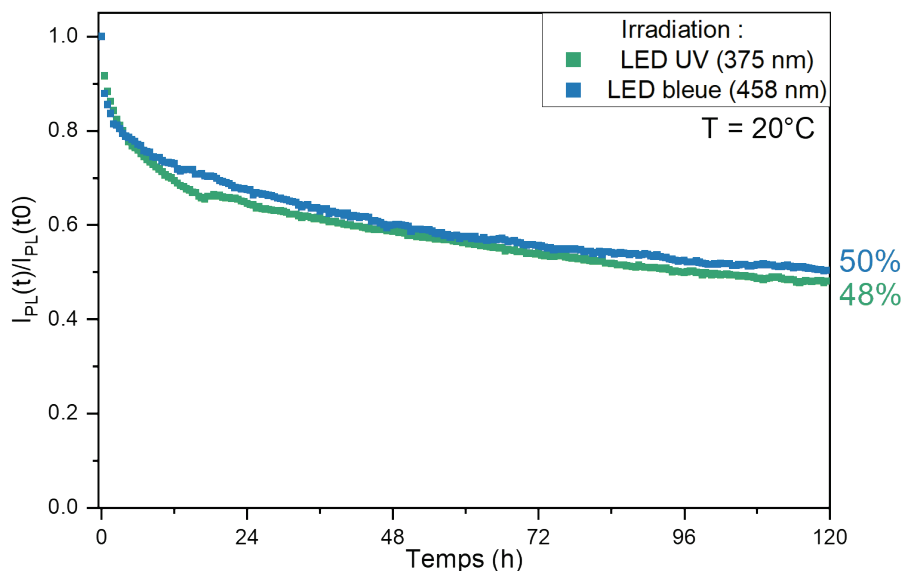
Concernant les échantillons de cette étude, nous observons que l'application d'une contrainte photonique à la température ambiante conduit à une diminution similaire de l'intensité de l'émission des poudres  $AB_{MO}$ ,  $AB_{reflux}$  et des films composites  $AB_{MO}/silicone$ . L'intensité de l'émission décroît majoritairement au début du vieillissement, et le profil du spectre d'émission est conservé. L'analyse de clichés MEB associée à la DRX a permis de mettre en évidence la formation de cristaux lamellaires d'acide borique suite à l'application de la contrainte UV. Enfin, l'analyse en spectroscopie TRPL qui a pu être menée sur le film composite a montré que les déclinés de photoluminescence sont plus courts après le vieillissement photonique. D'après certaines données bibliographiques, l'irradiation UV des polyaromatiques conduirait à leur décomposition, cela pourrait également expliquer la dégradation des centres émetteurs piégés dans la matrice AB. L'hypothèse d'un échauffement local induit par l'irradiation UV à forte puissance pouvant conduire à la fois, à la cristallisation des feuillettes de  $H_3BO_3$  (et donc à la dégradation de la matrice inorganique) et la dégradation thermique des centres émetteurs n'est pas à exclure.

### 4.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la stabilité photonique de la poudre $AB_{MO}$

L'influence de la longueur d'onde d'irradiation a été étudiée en remplaçant la LED UV dont la longueur d'onde d'émission est 375 nm par une LED bleue commerciale de longueur d'onde d'émission 458 nm. La puissance surfacique reçue par l'échantillon est dans ce cas-là est de  $3800 \text{ W/m}^2$  ( $770 \text{ W/m}^2$  pour la LED UV à 375 nm).

Les résultats obtenus pour la contrainte photonique UV étant similaires pour les deux types de poudres et le film composite, nous étudierons ici seulement la poudre  $AB_{MO}$ . Cette dernière a été soumise à une irradiation LED bleue (458 nm). Des spectres d'émission ont été

enregistrés toutes les 30 minutes pendant 120 heures. L'évolution de l'aire sous la bande d'émission (normalisée à  $t_0$ ) est tracée sur la Figure 117 et comparée à celle obtenue sous excitation LED UV. Les comportements sont quasiment identiques. En effet, l'aire intégrée sous le spectre d'émission après 5 jours sous lumière bleue représente 50% de l'aire sous le spectre à  $t_0$  contre 48% pour l'irradiation sous lumière UV.



**Figure 117. Cinétiques de dégradation de la poudre AB<sub>M0</sub> sous radiation LED UV ( $\lambda_{exc} = 375$  nm)  $F_{LED\ UV} = 770$  W/m<sup>2</sup> et LED bleue ( $\lambda_{exc} = 458$  nm)  $F_{LED\ bleue} = 3800$  W/m<sup>2</sup>, à 20°C**

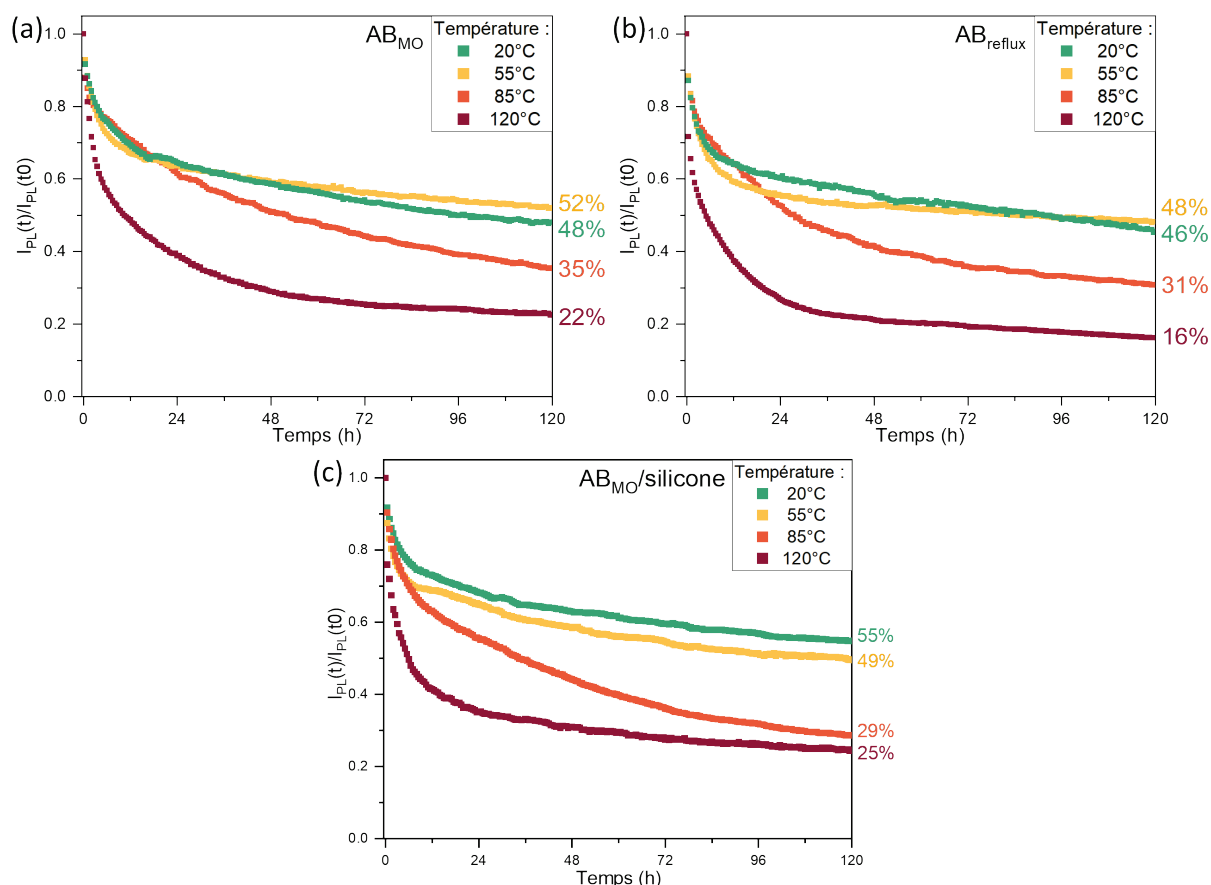
#### 4.4. Stabilité des poudres AB<sub>M0</sub>, AB<sub>reflux</sub>, et du film composite sous contraintes thermique et photonique

Dans un dispositif LED, les luminophores sont soumis à la fois à une contrainte photonique de la part de la source d'excitation UV ou bleue et à une élévation de la température. Ainsi, l'étude de la stabilité des luminophores sous contraintes thermique et photonique combinées est importante.

L'étude de la stabilité sous contrainte UV à température ambiante a révélé des comportements similaires pour les deux types de poudres (AB<sub>M0</sub> et AB<sub>reflux</sub>) ainsi que pour le film composite AB<sub>M0</sub>/silicone, tandis que l'application d'une contrainte thermique a conduit à des résultats différents entre ces luminophores. Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser à l'évolution des propriétés d'émission des poudres AB<sub>M0</sub> et AB<sub>reflux</sub> et du film composite AB<sub>M0</sub>/silicone sous contraintes combinées UV et thermique.

Les mesures présentées sur la Figure 118 ont été enregistrées en utilisant l'enceinte présentée sur la Figure 111 de ce chapitre. En plus de la contrainte photonique ( $\lambda_{exc} = 375$  nm), les échantillons ont été soumis à une contrainte thermique grâce au porte

échantillon chauffant. Les températures sélectionnées (55°C, 85°C et 120°C) correspondent à celles de l'étude du vieillissement thermique (la température de 150°C n'est jamais atteinte par un luminophore en configuration *remote phosphor*).



**Figure 118. Cinétiques de dégradation (a) de la poudre  $AB_{MO}$  (b) de la poudre  $AB_{reflux}$  (c) du film composite  $AB_{MO}/silicone$  sous radiation d'une LED UV ( $\lambda_{exc} = 375$  nm),  $F_{LED\ UV} = 770$  W/m<sup>2</sup>, à 20°C, 55°C, 85°C et 120°C**

Les spectres d'émission enregistrés toutes les 24 heures, associés aux cinétiques de la Figure 118a, sont présentés sur la Figure 119. On constate que le traitement thermique à 55°C n'a pas d'incidence sur l'évolution de l'intensité d'émission. Cependant, pour les traitements thermiques plus élevés étudiés (85°C et 120°C), les cinétiques présentées sur la Figure 118a ont un comportement différent. En effet, à 85°C, l'émission chute de 65% après 120 heures d'irradiation et de 78% pour une température de 120°C. De plus, à 120°C, la diminution de l'intensité d'émission est encore plus rapide qu'aux autres températures étudiées.

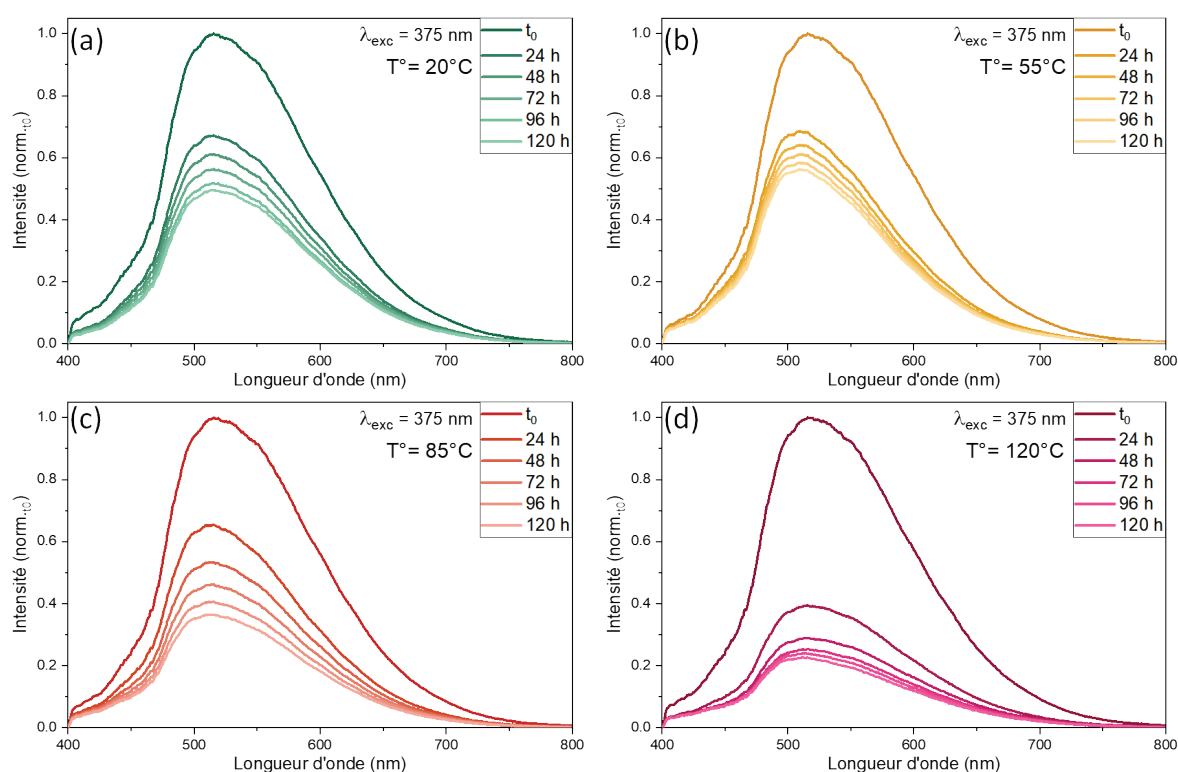
La Figure 118b montre que l'évolution du vieillissement sous irradiation UV de la poudre  $AB_{reflux}$  soumise aux différentes températures est similaire à celle de la poudre  $AB_{MO}$ . En effet, aux températures les plus faibles (20°C et 55°C), l'aire sous le spectre d'émission est



divisée par environ 2 après 120 heures de vieillissement. Puis avec l'augmentation de la température à 85°C et à 120°C, la dégradation est d'autant plus importante que la température est élevée. On retrouve toutefois le fait que la stabilité thermique de  $AB_{\text{reflux}}$  à 120°C est moins bonne, avec une aire après vieillissement qui représente seulement 16% de l'aire sous le spectre d'émission à  $t_0$  (contre 22% pour la poudre  $AB_{M0}$ ).

Enfin, la Figure 118c compare les cinétiques de dégradation du film composite  $AB_{M0}$ /silicone. Le film subissant une irradiation UV à 20°C a un comportement similaire à celui étant irradié par la LED UV à 55°C. Puis à partir de 85°C, une diminution plus importante de l'émission est observée, comme pour la poudre  $AB_{M0}$  seule, indiquant que le silicone n'apporte pas de protection face à la contrainte photonique. Ce polymère étant complètement transparent aux UV, il n'apporte pas de protection aux centres émetteurs vis-à-vis de ces contraintes combinées photonique et thermique.

Les spectres d'émission enregistrés en fonction du temps pour les quatre températures étudiées montrent des profils d'émission similaires (Figure 119). Entre 20°C et 120°C les spectres d'émission voient simplement leur intensité diminuer, principalement durant les premières 24 heures. Toutefois à 85°C et surtout à 120°C, l'intensité décroît beaucoup plus rapidement mais toujours en conservant le même profil spectral.



**Figure 119. Spectres d'émission de la poudre  $AB_{M0}$  enregistrés toutes les 24 heures et normalisés à  $t_0$  lors de l'étude du vieillissement sous la contrainte photonique d'une LED UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ ) à différentes températures (a) 20°C (b) 55°C (c) 85°C (d) 120°C**

## 5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a en premier lieu abordé la préparation de films composites à base de poudre AB dispersée dans un silicone de type PDMS. Les différentes étapes de la méthode de dispersion de la poudre, et notamment l'intérêt d'utiliser un laminoir afin d'obtenir une poudre répartie dans le silicone de manière homogène ont été présentés.

Puis, les propriétés optiques des films préparés à différents taux de charge en poudre (de 10 wt% à 50 wt%) ont été étudiées. En particulier, l'association avec des LEDs commerciales UV et bleue a permis de caractériser les propriétés d'émission des films AB/silicone en configuration *remote phosphor*. Les films AB<sub>reflux</sub>/silicone permettent d'obtenir une émission modulable du bleu à un blanc froid en augmentant le taux de charge en poudre de 20 wt% à 50 wt% sous l'excitation d'une source UV à 385 nm. La lumière émise par l'association d'une LED UV avec les films AB<sub>MO</sub>/silicone chargés de 10 wt% à 50 wt% est caractérisée par une large bande d'émission s'étendant sur tout le domaine du visible. Les températures de couleur couvrent la gamme 9300 K - 4200 K, qui correspond à l'émission d'un blanc froid à un blanc neutre/chaud. Les films sont compatibles avec des sources UV et bleues de 385 nm à 450 nm et permettent d'obtenir des IRC (Ra) de bonne qualité, compris entre 74 et 84. Ces résultats sont conformes à l'objectif initialement fixé au début de cette thèse d'obtenir une émission d'un blanc chaud ou neutre caractérisé par un IRC supérieur à 80 à partir du luminophore sans terres rares aluminoborate.

Des études de la stabilité des luminophores sous contraintes thermique, photonique et une combinaison des deux ont finalement été menées.

Une contrainte thermique (de 55°C à 150°C) a été appliquée jusqu'à 160 heures sur les poudres AB<sub>MO</sub>, AB<sub>reflux</sub> et le film AB<sub>MO</sub>/silicone. Les propriétés optiques de la poudre AB<sub>MO</sub> ont été inchangées par ce vieillissement thermique, tandis que la poudre AB<sub>reflux</sub> a subi une dégradation des centres émetteurs conduisant à une baisse de son intensité d'émission à partir de l'application d'une température de 120°C pendant 160 heures. Un effet de protection des centres émetteurs semble avoir été apporté par la modification de la méthode de chauffage (en autoclave assisté par MO à la place du reflux). De plus, le film composite (préparé à partir de la même poudre AB<sub>MO</sub> stable thermiquement) présente également une diminution de son intensité d'émission, sans décalage de la bande d'émission. Les différentes caractérisations structurales et optiques n'ayant pas apportées d'information supplémentaire pouvant expliquer ce phénomène, il est attribué au passage au laminoir ayant cassé certains

grains lors de la dispersion de la poudre  $AB_{M0}$  dans le silicone, réduisant ainsi l'effet protecteur de la matrice inorganique sur les centres émetteurs.

Enfin, la stabilité sous contrainte photonique seule et combinée à la contrainte thermique a été étudiée. Le vieillissement accéléré sous l'irradiation UV d'une LED de puissance (à 375 nm) pendant 5 jours a produit des résultats similaires sur les poudres  $AB_{M0}$ ,  $AB_{reflux}$  et sur le film composite. L'application de la contrainte photonique a mené à une diminution d'environ 50% de l'intensité d'émission des échantillons au terme de l'étude. L'analyse des déclin de fluorescence, dont les contributions des temps courts augmentent avec le vieillissement photonique, associée aux données bibliographiques ont permis de proposer l'hypothèse d'une dégradation d'une partie des centres émetteurs induite par l'irradiation UV. L'ajout d'une contrainte thermique supérieure à 85°C couplée à la contrainte photonique a engendré quant à elle une accélération de la dégradation des centres émetteurs.

## 6. Références

- (1) Fukui, T.; Kamon, K.; Takeshita, J.; Hayashi, H.; Miyachi, T.; Uchida, Y.; Kurai, S.; Taguchi, T. Superior Illuminant Characteristics of Color Rendering and Luminous Efficacy in Multilayered Phosphor Conversion White Light Sources Excited by Near-Ultraviolet Light-Emitting Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, *48* (11), 112101. <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.112101>.
- (2) Chung, W. J.; Nam, Y. H. Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter. *ECSJ. Solid State Sci. Technol.* **2020**, *9* (1), 016010. <https://doi.org/10.1149/2.0142001JSS>.
- (3) Anna, K.; Nina, P.; Yuri, K.; Meinhard, M.; Werner, Z.; Aharon, G. Coating Zinc Oxide Submicron Crystals on Poly(Methyl Methacrylate) Chips and Spheres via Ultrasound Irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* **2008**, *15* (5), 839–845. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.10.011>.
- (4) Mishra, S. B.; Mishra, A. K.; Luyt, A. S.; Revaprasadu, N.; Hillie, K. T.; vdM Steyn, W. J.; Coetsee, E.; Swart, H. C. Ethyl Vinyl Acetate Copolymer— $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$  and  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu,Dy}$  Phosphor-Based Composites: Preparation and Material Properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115* (1), 579–587. <https://doi.org/10.1002/app.30976>.
- (5) Buffolo, M.; De Santi, C.; Meneghini, M.; Rigon, D.; Meneghesso, G.; Zanoni, E. Long-Term Degradation Mechanisms of Mid-Power LEDs for Lighting Applications. *Microelectronics Reliability* **2015**, *55* (9–10), 1754–1758. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2015.06.098>.
- (6) Yazdan Mehr, M.; Bahrami, A.; van Driel, W. D.; Fan, X. J.; Davis, J. L.; Zhang, G. Q. Degradation of Optical Materials in Solid-State Lighting Systems. *International Materials Reviews* **2020**, *65* (2), 102–128. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1565716>.
- (7) Yazdan Mehr, M.; van Driel, W. D.; Zhang, G. Q. Accelerated Life Time Testing and Optical Degradation of Remote Phosphor Plates. *Microelectronics Reliability* **2014**, *54* (8), 1544–1548. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2014.03.014>.
- (8) Illuminating Engineering Society. *ANSI/IES LM-80-21, Approved Method: Measuring Maintenance of Light Output Characteristics of Solid-State Light Sources*; IES: New York, 2021.
- (9) OSRAM. The Thermal Measurement Point of LEDs.
- (10) Gatapova, E. Y.; Sahu, G.; Khandekar, S.; Hu, R. Thermal Management of High-Power LED Module with Single-Phase Liquid Jet Array. *Applied Thermal Engineering* **2021**, *184*, 116270. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116270>.
- (11) Meneghini, M.; Dal Lago, M.; Trivellin, N.; Meneghesso, G.; Zanoni, E. Thermally Activated Degradation of Remote Phosphors for Application in LED Lighting. *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* **2013**, *13* (1), 316–318. <https://doi.org/10.1109/TDMR.2012.2214780>.
- (12) Trivellin, N.; Meneghini, M.; Buffolo, M.; Meneghesso, G.; Zanoni, E. Analysis and Reliability Study of Luminescent Materials for White Lighting. In *The 3rd International Electronic Conference on Materials Sciences*; MDPI, 2018; p 1158. <https://doi.org/10.3390/ecms2018-05233>.
- (13) Radhakrishnan, T. S. Thermal Degradation of Poly(Dimethylsilylene) and Poly(Tetramethyldisilylene-Co-Styrene). *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99* (5), 2679–2686. <https://doi.org/10.1002/app.22813>.
- (14) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer* **2001**, *42* (6), 2395–2402. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00652-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00652-2).
- (15) Hernández, M. F.; Violini, M. A.; Serra, M. F.; Conconi, M. S.; Suarez, G.; Rendtorff, N. M. Boric Acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) as Flux Agent of Clay-Based Ceramics,  $\text{B}_2\text{O}_3$  Effect in Clay Thermal Behavior and Resultant Ceramics Properties. *J Therm Anal Calorim* **2020**, *139* (3), 1717–1729. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08563-4>.
- (16) Aghili, S.; Panjepour, M.; Meratian, M. Kinetic Analysis of Formation of Boron Trioxide from Thermal Decomposition of Boric Acid under Non-Isothermal Conditions. *J Therm Anal Calorim* **2018**, *131* (3), 2443–2455. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6740-3>.
- (17) Bingöl, M. S.; Çopur, M. Determination of Optimum Conditions for Boric Acid Production from Colemanite by Using  $\text{CO}_2$  in High-Pressure Reactor. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization* **2019**, *29*, 29–35.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.11.005>.

- (18) Harabor, A.; Rotaru, P.; Scorei, R. I.; Harabor, N. A. Non-Conventional Hexagonal Structure for Boric Acid. *J Therm Anal Calorim* **2014**, *118* (2), 1375–1384. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4169-5>.
- (19) Pagni, R. M.; Sigman, M. E. The Photochemistry of PAHs and PCBs in Water and on Solids. In *Environmental Photochemistry*; Boule, P., Ed.; Hutzinger, O., Series Ed.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1999; Vol. 2 / 2L, pp 139–179. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-69044-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-540-69044-3_6).
- (20) König, J.; Balfanz, E.; Funcke, W.; Romanowski, T. Structure-Reactivity Relationships for the Photo Oxidation of Anthracene and Its Anellated Homologues. In *Polynuclear aromatic hydrocarbons: Mechanisms, methods and metabolism*; Battelle Press: Richland, WA, 1985; p 739.
- (21) Salaün, M.; Sontakke, A. D.; Maurel, V.; Mouesca, J. M.; Barra, A. L.; Guimaraes, V. F.; Montouillout, V.; Viana, B.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A. Relation between Material Structure and Photoluminescence Properties in Yttrium–Aluminum Borates Phosphors. *MRS Bulletin* **2022**, *47* (3), 231–242. <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00195-0>.





# Conclusion générale

La chimie des matériaux se trouve dans tous les domaines du quotidien, et notamment au cœur des enjeux de réduction de la consommation électrique. Utiliser des dispositifs d'éclairage ou d'affichage à base de LEDs est l'une des stratégies actuellement privilégiées pour atteindre une plus grande sobriété énergétique. Cependant, ces dispositifs impliquent l'utilisation de ressources qualifiées de critiques : les terres rares. Les travaux menés au cours de cette thèse ont eu pour but de développer de nouveaux luminophores exempts de terres rares et conduisant à l'émission d'une lumière blanche répondant aux spécifications du domaine de l'éclairage ou de la visualisation. Ainsi, l'obtention d'une émission intense d'un blanc neutre ou chaud, caractérisée par un bon indice de rendu des couleurs a été visée. Ce manuscrit a présenté la synthèse d'aluminoborates par des méthodes de chimie douce, leur caractérisation, leur mise en forme dans des films composites et leur intégration dans des dispositifs à base de LEDs, ainsi que l'étude de leur stabilité sous contraintes d'usage (thermique et photonique).

Dans l'étude bibliographique, les différents dispositifs à LED produisant une lumière blanche, ainsi que les paramètres permettant de décrire cette émission ont été présentés. Les limites des systèmes les plus courants de nos jours ont été exposées. D'une part, l'utilisation de plusieurs types de luminophores (jaune + rouge) est nécessaire pour atteindre un bon indice de rendu des couleurs et une émission de blanc chaud. D'autre part, les éléments qui entrent dans leur composition contiennent des terres rares (Y, Ce, Eu...). Ce groupe d'éléments chimiques est lié à de nombreux problèmes, environnementaux, économiques et géopolitiques. Par ailleurs, associer plusieurs luminophores pour obtenir une lumière blanche de qualité nécessite une bonne maîtrise des phénomènes de réabsorption qui peuvent être engendrés. Il convient également de s'assurer de la stabilité de chacun d'eux sous les contraintes thermique et photonique auxquelles ils sont soumis dans un dispositif à base de LED. Pour s'affranchir des problèmes liés à l'association de plusieurs types de luminophores, des matériaux inorganiques dont la luminescence provient de « défauts » et conduisant à une émission blanche sous excitation UV ou bleue, sont développés et certains exemples décrits dans la littérature ont été présentés. Cette émission est souvent bleutée et engendre un rendu des couleurs de mauvaise qualité. De plus, très peu d'études sur les stabilités thermique et/ou photonique de ces luminophores sont reportées. Ce chapitre se termine par la présentation



des principaux résultats des recherches précédemment menées sur des matrices amorphes d'aluminoborates d'yttrium et de zinc ayant servi de base aux présents travaux.

Le second chapitre a d'abord présenté la synthèse Pechini modifiée avec chauffage par reflux, utilisée pour l'élaboration des poudres AB, avant de s'intéresser à son optimisation. Les ajustements de la synthèse ont concerné d'une part les ratios de précurseurs, et d'autre part les paramètres du traitement thermique de calcination et ont été réalisés en vue d'atteindre les objectifs précédemment décrits concernant l'émission. Le contrôle de la taille de grains de la poudre par tamisage a permis de développer une synthèse reproductible avec un diamètre moyen en volume pour les poudres luminescentes de 9  $\mu\text{m}$ . En se basant sur l'étude des propriétés optiques obtenues, un ratio en précurseurs inorganiques  $R_i = \frac{\text{Al}}{\text{B}}$  de 0,5 a été sélectionné, permettant un piégeage plus efficace des centres émetteurs de PL. L'origine carbonée de ces derniers, de type HAP, avait été proposée dans les précédents travaux pour les matrices d'aluminoborate d'yttrium. Les ratios optimaux en précurseurs organiques  $R_o = \frac{\text{Cit}}{\text{Sorb}} = 1$  et organiques/inorganiques  $R_{o/i} = \frac{\text{Cit} + \text{Sorb}}{\text{Al} + \text{B}} = 6,5$  ont été adoptés. La calcination jusqu'à une température de 700°C dans une atmosphère à 100% de O<sub>2</sub> et à une vitesse de chauffage de 40°C/h a conduit à l'obtention de caractéristiques optiques optimales en termes de distribution spectrale et de rendement quantique. L'ajustement des paramètres de la synthèse a permis d'optimiser la formation des centres émetteurs avec la densification de la matrice inorganique. La poudre issue de cette synthèse optimisée, « AB<sub>reflux</sub> », est excitable sur une grande gamme de longueurs d'onde, de l'UV au bleu, générant une large bande d'émission conduisant à une lumière dont la couleur varie du bleuté à un blanc froid. Le rendement quantique externe a été enregistré à des valeurs comprises entre 27,6% ( $\lambda_{\text{exc}} = 305 \text{ nm}$ ) et 19,3% ( $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ ). Des analyses de PL résolue en temps ont montré qu'il existe plusieurs types de centres émetteurs et que l'optimisation des paramètres de synthèse a conduit à la formation et à la conservation d'un plus grand nombre d'entre eux dans la matrice inorganique, sans modifier leur nature. Dans le but d'améliorer encore les propriétés optiques des poudres AB, l'identification chimique de ces centres émetteurs permettrait un meilleur contrôle des paramètres de synthèse. Une approche en cours de développement consiste à dissoudre la matrice vitreuse d'aluminoborate en milieu basique afin de libérer les centres émetteurs organiques pour ensuite les isoler par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Leur identification sera ainsi rendue possible par spectrométrie de masse (MALDI-TOF et electrospray).

La suite de ce travail a concerné l'évolution du protocole de la méthode Pechini en substituant le chauffage à reflux, par un chauffage en autoclave assisté par micro-ondes. Ce dernier a pour principaux avantages le gain de temps qu'il confère ainsi que l'homogénéité du chauffage généré par les micro-ondes. Une fois l'optimisation des paramètres de l'étape de calcination réalisée ( $VC = 30^\circ\text{C}/\text{h}$ ,  $T_{ca} = 700^\circ\text{C}$ ), la poudre «  $AB_{MO}$  » obtenue a été caractérisée et comparée à son homologue préparée *via* le chauffage à reflux. Bien que les propriétés morphologiques et cristallographiques soient restées inchangées, l'émission de PL obtenue avec la poudre  $AB_{MO}$  s'est révélée plus intense ( $eQY_{max} = 36,4\%$ , à  $\lambda_{exc} = 305 \text{ nm}$ ) et élargie de 50 nm environ dans le domaine des grandes longueurs d'onde sous excitation proche-UV (365, 385, 405 nm). Ces différences de propriétés optiques ont conduit à un questionnement sur le rôle des nitrates présents dans le précurseur d'aluminium de la synthèse. En effet, outre le changement de la méthode de chauffage, l'utilisation de l'autoclave implique que le réacteur restant fermé, empêche les dégagements gazeux des  $NO_x$ . Le remplacement du précurseur de nitrate d'aluminium par du lactate d'aluminium a entraîné une absence de luminescence lorsque la poudre est calcinée jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . Il a été nécessaire d'effectuer une calcination à une température inférieure ( $T_{ca} \approx 600^\circ\text{C}$ ) pour observer une émission de photoluminescence, mais bien moins intense et présentant un profil spectral moins intéressant que la poudre issue du précurseur au nitrate d'aluminium. Par ailleurs, il a été observé la formation d'un solide bien moins expansé après l'étape de polyestérification et séchage en étuve. La formation de la matrice inorganique semble avoir lieu à un stade plus précoce, limitant le piégeage des espèces organiques et leur transformation lors des traitements thermiques. Ainsi, la nature, l'environnement et/ou la quantité de centres émetteurs entre la poudre luminescente issue du précurseur nitrate et celle provenant du lactate d'aluminium seraient modifiés, expliquant ainsi les différences constatées entre leurs propriétés optiques. Des études en RMN de l'aluminium et du bore sont envisagées afin de suivre l'évolution de la formation de la matrice inorganique et ainsi de mieux comprendre les étapes liées à la formation des centres émetteurs.

La dernière partie de la thèse porte sur l'élaboration de films composites luminescents à partir des poudres aluminoborates et leur caractérisation, puis l'étude de la stabilité des poudres et des films composites sous contraintes thermique, photonique et une combinaison des deux. La dispersion homogène des poudres AB dans une matrice silicone a été réalisée avec succès pour des taux de charge allant jusqu'à 50 wt%. L'association en configuration *remote phosphor* de ces films composites luminescents avec des LEDs commerciales émettant du domaine de l'UV au bleu (385 nm  $\rightarrow$  450 nm) a permis de générer de la lumière blanche.

En fonction de la longueur d'onde d'excitation, du type de charge (poudre  $AB_{MO}$  ou  $AB_{reflux}$ ) et du taux de charge en poudre luminescente dans les films composites, il est possible d'ajuster l'émission d'un blanc froid à un blanc chaud (9300 K  $\rightarrow$  4200 K), tout en conservant un IRC satisfaisant pour un luminophore seul (74  $\rightarrow$  84), ce qui correspond à l'objectif proposé pour cette thèse. Toutefois, les rendements quantiques externes enregistrés ( $eQY_{385\text{ nm}} = 22\%$ ) semblent trop bas pour une application dans le domaine de l'éclairage, mais pourraient convenir pour de l'affichage ou de la visualisation. D'autres configurations sont à expérimenter afin d'améliorer encore ces paramètres photométriques. Par exemple, la dispersion conjointe de poudres issues de la synthèse par reflux et par chauffage MO dans le silicone pourrait être réalisée afin d'augmenter encore l'IRC.

L'étude de l'application d'une contrainte thermique allant jusqu'à 150°C pendant 160 h a mené à des résultats différents suivant la nature du luminophore étudié. La poudre issue du chauffage par reflux a vu son intensité d'émission diminuer (sans que le profil spectral ne soit affecté) alors que les propriétés optiques de la poudre préparée à partir du chauffage en autoclave assisté par MO n'ont pas été altérées. Ces résultats renforcent le postulat d'un piégeage différent des centres émetteurs entre les poudres synthétisées avec les deux types de chauffage. Par ailleurs, le film composite  $AB_{MO}$ /silicone a lui aussi subi une réduction de l'intensité de son émission, attribuée à la baisse de l'effet protecteur de la matrice aluminoborate sur les centres émetteurs, causée par l'effet des forces de cisaillement lors du passage au laminoir dans le procédé de préparation du composite. Enfin, le vieillissement accéléré des luminophores par l'application d'une contrainte photonique seule (par une LED de puissance UV, durant 120 h) a conduit à une diminution de moitié de l'intensité d'émission pour les deux poudres  $AB_{reflux}$  et  $AB_{MO}$  ainsi que pour le film composite. L'analyse des déclin de fluorescence permet de proposer que la dégradation des propriétés optiques est attribuée à une modification de la nature ou de l'environnement des centres émetteurs, notamment en raison d'une cristallisation importante de  $H_3BO_3$  induite par l'irradiation UV et mise en évidence par microscopie. L'augmentation de la température de vieillissement au-delà de 85°C combinée à la contrainte photonique s'accompagne d'une diminution plus importante de l'intensité d'émission.

La connaissance plus précise de la nature des centres émetteurs permettrait de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement relatifs aux contraintes thermique et photonique. La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique envisagée pour étudier les composites vieillis sous contrainte photonique afin d'expliquer leur dégradation par réaction radicalaire.





# Annexes

Annexe 1. Equipements de synthèse et techniques de caractérisations.....	215
Annexe 1.1. Chauffage en autoclave assisté par micro-ondes .....	215
Annexe 1.2. Broyage.....	215
Annexe 1.3. Tamisage.....	215
Annexe 1.4. Granulométrie .....	216
Annexe 1.5. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplée spectrométrie de masse.....	216
Annexe 1.6. Pycnométrie à hélium.....	216
Annexe 1.7. Diffraction des rayons X .....	216
Annexe 1.8. Microscopie électronique à balayage .....	217
Annexe 1.9. Microscopie électronique à transmission .....	217
Annexe 1.10. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	217
Annexe 1.11. Spectroscopie UV-visible .....	218
Annexe 1.12. Mesures de rendement quantique de photoluminescence en sphère d'intégration.....	218
Annexe 1.13. Photoluminescence résolue en temps .....	219
Annexe 1.14. Evaluation des prototypes (LED + films composites luminescents) en sphère d'intégration.....	219
Annexe 1.15. Mélangeur planétaire.....	219
Annexe 1.16. Laminoir .....	219
Annexe 1.17. Banc d'enduction.....	220
Annexe 1.18. Enceinte de vieillissement UV.....	220
Annexe 2. ATD-TG-SM de la poudre précurseur reproduisant une calcination directe	220
Annexe 3. Mesures au MET du diamètre des nanofils attribués à la phase $Al_4B_2O_9$ .....	221
Annexe 4. DRX en température sur une poudre aluminoborate pyrolysée .....	222
Annexe 5. DRX des poudres aluminoborates pyrolysées et calcinées à différents ratios $R_o$ et $R_{o/i}$ .....	223
Annexe 5.1. DRX des poudres pyrolysées.....	223
Annexe 5.2. DRX des poudres calcinées.....	223
Annexe 6. Analyse infrarouge des résidus de la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes .....	224



## Annexe 1. Equipements de synthèse et techniques de caractérisations

### Annexe 1.1. Chauffage en autoclave assisté par micro-ondes

Le modèle de micro-ondes utilisé pour la synthèse en autoclave assisté par micro-ondes est un Anton Paar Multiwave 5000. Il est composé de 8 tubes autoclaves en quartz bouchés hermétiquement, placés sur un carrousel Rotor 8NXQ80.

### Annexe 1.2. Broyage



**Figure 120. Photographie du broyeur planétaire avec le bol en zircone**

Le broyage planétaire du solide précurseurs expansé est réalisé dans un bol de broyage en zircone ( $ZrO_2$ ) avec des billes 5 mm et 10 mm de diamètre en proportion égale dans un ratio volumique 1/3 de poudre, 1/3 de billes et 1/3 d'air. Le bol est placé dans un monobroyeur planétaire pulverisette 6 de Fritsch.

### Annexe 1.3. Tamisage



**Figure 121. Photographie de la tamiseuse à vibration**



Le tamisage à sec de la poudre pyrolysée est obtenu avec une tamiseuse à vibrations analysette 3 spartan de Fritsch. Pour un tamisage graduel, plusieurs tamis sont empilés, 50  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ , ils sont sécurisés par un dispositif de verrouillage.

#### Annexe 1.4. Granulométrie

La distribution de taille des grains a été mesurée par granulométrie laser avec un Mastersizer 2000 de Malvern Panalytical. L'agent dispersant utilisé est l'éthanol, l'obscurité est comprise entre 10 et 20% et la vitesse de rotation du mélangeur est de 1500 tr/min. Trois mesures sont moyennées pour obtenir une distribution représentative.

#### Annexe 1.5. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplée spectrométrie de masse

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques ont été menées avec un SETARAM TAG 16 en utilisant des échantillons de 10 à 20 mg dans des creusets en alumine de 100  $\mu\text{L}$  et une vitesse de chauffage de 2°C/min ou 10°C/min sous oxygène pur (alphagaz 2). Ces analyses thermiques sont directement couplées à un appareil Hiden Analytical (QGA-HAL201-RC), spectromètre de masse pour analyser les produits de décomposition gazeux. Une première mesure permet d'observer les pics m/z les plus intenses, afin d'analyser plus finement les concentrations des gaz à ces différents pics pour les mesures suivantes.

#### Annexe 1.6. Pycnométrie à hélium

Les mesures de masse volumique des poudres aux différentes étapes de la synthèse ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micrometrics AccuPyc II 1340 en remplissant un support de 1  $\text{cm}^3$ .

#### Annexe 1.7. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés soit:

- A la température ambiante, en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Endeavor fonctionnant avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) avec un goniomètre en géométrie symétrique. Les données ont été collectées en  $2\theta$  avec une vitesse de scan de 1°/min.
- A la température ambiante, en utilisant un diffractomètre X-Pert Pro Philips fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano avec une longueur d'onde correspondant

à la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les données ont été collectées en  $2\theta$  avec une vitesse de scan de  $1^\circ/\text{min}$ .

- En température : Goniomètre SmartLab Rigaku en géométrie symétrique équipé d'un four Anton Paar. Source Cu monochromatée  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). La montée en température était de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et les scans ont été enregistrés à température constante.

### Annexe 1.8. Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été enregistrés :

- A l'Institut Néel sur un microscope électronique à balayage à effet de champ (FESEM) ZEISS Ultra+, avec des tensions d'accélération comprises entre 1 et 20 kV en utilisant les détecteurs In-lens et SE2.
- Au pôle technologique 2Matech sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG, avec des tensions d'accélération comprises entre 1 et 20 kV en utilisant les détecteurs In-lens et SE2.

### Annexe 1.9. Microscopie électronique à transmission

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été enregistrés au Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS) de Clermont-Ferrand avec un appareil Hitachi H7650 avec une tension d'accélération de 80 kV combiné avec une caméra CCD Hamamatsu AMT HR 1Kx1K.

Pour l'obtention des images, une goutte de suspension dans l'éthanol de particules ABMO passées au laminoir a été déposée sur une grille en cuivre supportée par un film carbone.

### Annexe 1.10. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges ont été enregistrés :

- Avec un spectromètre Brucker Vertex 70v, sur la gamme  $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  en accumulant 32 scans. Les spectres des résines visqueuses issues du reflux ont été enregistrés avec la technique de la réflectance totale atténuée (ATR : *Attenuated Total Reflectance*). Les spectres des résidus et de la poudre précurseur issus de la synthèse en autoclave assistée par MO ont été enregistrés en utilisant la technique de la pastille KBr.

- Avec un spectromètre ThermoFisher Scientific Nicolet 5700-FTIR sur le domaine spectral 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  en accumulant 32 enregistrements. Les spectres des poudres précurseurs et calcinées ont été enregistrés en utilisant la technique de la pastille KBr.

### Annexe 1.11. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'excitation des films composites ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre Horiba Duetta. La source est une lampe à arc Xénon 75 W. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de 3 nm.

### Annexe 1.12. Mesures de rendement quantique de photoluminescence en sphère d'intégration

Les spectres d'émission de photoluminescence ainsi que les rendements quantiques, coefficients d'absorbance et coordonnées trichromatiques ont été enregistrés dans une sphère Hamamatsu Photonics C9920-02G (diamètre 3,3 pouces (~8,4 cm)). La source d'excitation est une lampe Xénon associée à un monochromateur (150 W, 250 - 950 nm, résolution spectrale inférieure à 5 nm). Le détecteur est un analyseur multicanal photonique (200 - 950 nm, résolution spectrale inférieure à 2 nm). La sphère permet de moyennner l'émission dans les toutes les directions grâce à son revêtement interne réfléchissant et de s'affranchir ainsi des possibles variations angulaires.

La sphère permet de mesurer le rendement quantique interne « iQY », et le coefficient d'absorption « Abs ». Le produit de ces deux valeurs donne le rendement quantique externe « eQY ».

L'incertitude exprimée pour l'eQY ( $\pm 10\%$  de la mesure) tout au long de ces travaux a été obtenue en utilisant l'incertitude du constructeur,  $\pm 5\%$  de la valeur mesurée pour l'iQY et Abs :

$$\frac{\Delta eQY}{eQY} = \frac{\Delta iQY}{iQY} + \frac{\Delta Abs}{Abs}$$

$$\Delta eQY = \Delta iQY \times Abs + \Delta Abs \times iQY$$

$$\Delta eQY = 5\% \times iQY \times Abs + 5\% \times Abs \times iQY$$

$$\Delta eQY = 10\% \times eQY$$

### Annexe 1.13. Photoluminescence résolue en temps

Les déclinés de photoluminescence ont été enregistrés à la température ambiante :

#### Annexe 1.13.1.

- Avec une source d'excitation correspondant au second harmonique d'un laser pulsé Ti:Sa (400 nm). La durée d'une impulsion est de 150 fs avec un taux de répétition de 76 MHz. Le signal de photoluminescence a été collecté dans un monochromateur focal de 32 cm en utilisant un réseau de 300 gr/mm couplé avec une caméra Streak.

#### Annexe 1.13.2.

- Avec une source d'excitation laser Edinburgh Instruments EPL-375 (375 nm). La durée d'une impulsion est de 59,5 ps avec un taux de répétition de 2 MHz. Le signal de photoluminescence a été collecté en utilisant un spectromètre FLS 980 à réseau couplé avec un photomultiplicateur Hamamatsu.

#### Annexe 1.13.3.

- Avec une source d'excitation laser OPO EKSPLA NT342B (réglée à 400 nm). La durée d'une impulsion est de 5 ns avec un taux de répétition de 10 Hz. Le signal de photoluminescence a été collecté en utilisant un spectromètre FLS 980 à réseau couplé avec un photomultiplicateur Hamamatsu.

### Annexe 1.14. Evaluation des prototypes (LED + films composites luminescents) en sphère d'intégration

- Les spectres d'émission en configuration *remote phosphor* ont été enregistrés dans une sphère GL Opti Sphere 500 (diamètre 50 cm). Les sources d'excitation sont des diodes commerciales Scily (385 nm, 405 nm, 450 nm).

### Annexe 1.15. Mélangeur planétaire

Lors de la préparation des films composites, le mélange de la poudre avec le silicone a été réalisé grâce à un mélangeur centrifuge planétaire sous vide Thinky Mixer ARV-310.

### Annexe 1.16. Laminoir

Lors de la préparation des films composites, la désagrégation des grains de la poudre mélangée au dispersant du silicone a été obtenue en utilisant un laminoir tricylindre Exact 80-E.

### Annexe 1.17. Banc d'enduction

La mise en forme du film composite luminescent a été effectuée sur un banc d'enduction Elcometer 4340 Automatic Film Applicator avec une lame de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur un film en polycarbonate, à une vitesse de 1 cm/s.

### Annexe 1.18. Enceinte de vieillissement UV

Les vieillissements photoniques des films dans le but de réaliser des caractérisations complémentaires ont été obtenus grâce à l'enceinte de réticulation UV Biolink BLX de Vilber Louvert. Le flux photonique surfacique mesuré est de 220  $\text{W}/\text{m}^2$ . Cet appareil permet de créer une contrainte photonique sur les films dans toutes les directions de l'espace grâce aux miroirs qui composent l'intérieur de la « boîte ».

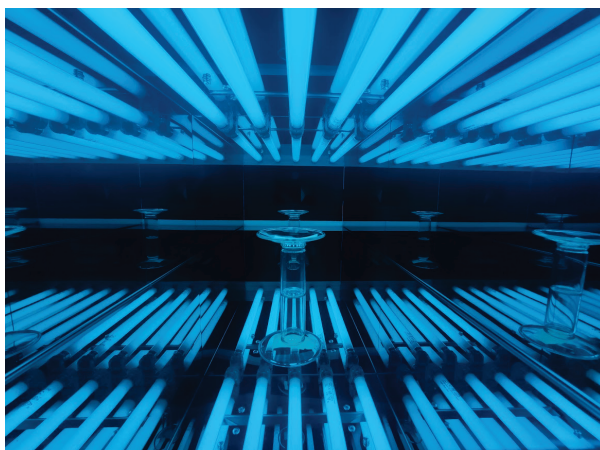


Figure 122. Photographie de l'intérieur de l'enceinte de réticulation UV avec ses miroirs

## Annexe 2. ATD-TG-SM de la poudre précurseur reproduisant une calcination directe

Les analyses thermique différentielle et thermogravimétrie couplées à la spectrométrie de masse (ATD-TG-SM), réalisées sur la poudre précurseur illustrent le phénomène d'oxydation sous atmosphère  $\text{O}_2$ . On constate sur la courbe ATD une combustion étendue sur une large gamme de températures. L'ATG permet d'observer 4 zones de pertes de masse distinctes. La zone I ( $< 100^\circ\text{C}$ ) (réaction endothermique) correspond à la déshydratation de la poudre. Les zones II ( $200^\circ\text{C}$ - $350^\circ\text{C}$ ), III ( $350^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ ) et IV ( $> 600^\circ\text{C}$ ) montrent des pertes de masse liées à la décomposition des ligands organiques, caractérisée par des pertes simultanées d'eau (zone II), de  $\text{CO}$  et de  $\text{CO}_2$  dans les zones II, III et IV. La perte de masse totale à  $1000^\circ\text{C}$  est de 92%.

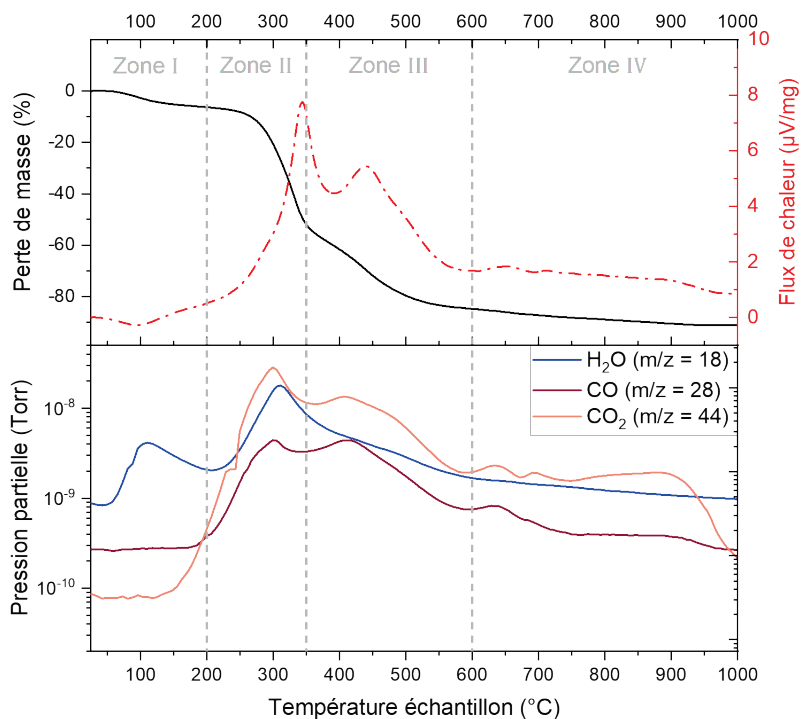


Figure 123. ATD-TG-SM de la calcination « directe » de la poudre précurseur effectuée à 10°C/min sous atmosphère O<sub>2</sub>

### Annexe 3. Mesures au MET du diamètre des nanofils attribués à la phase Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

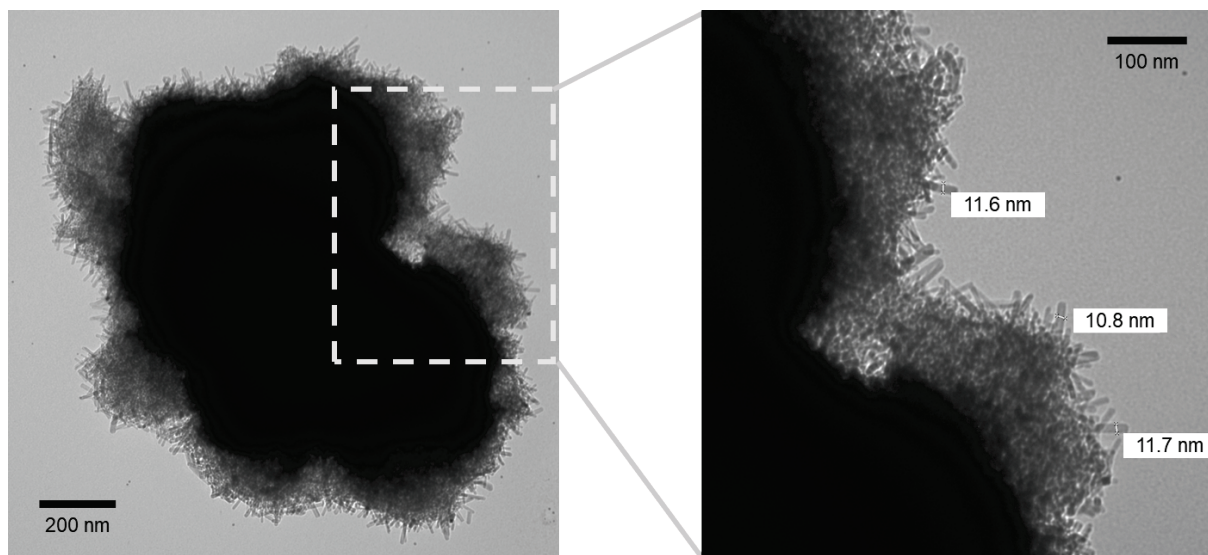
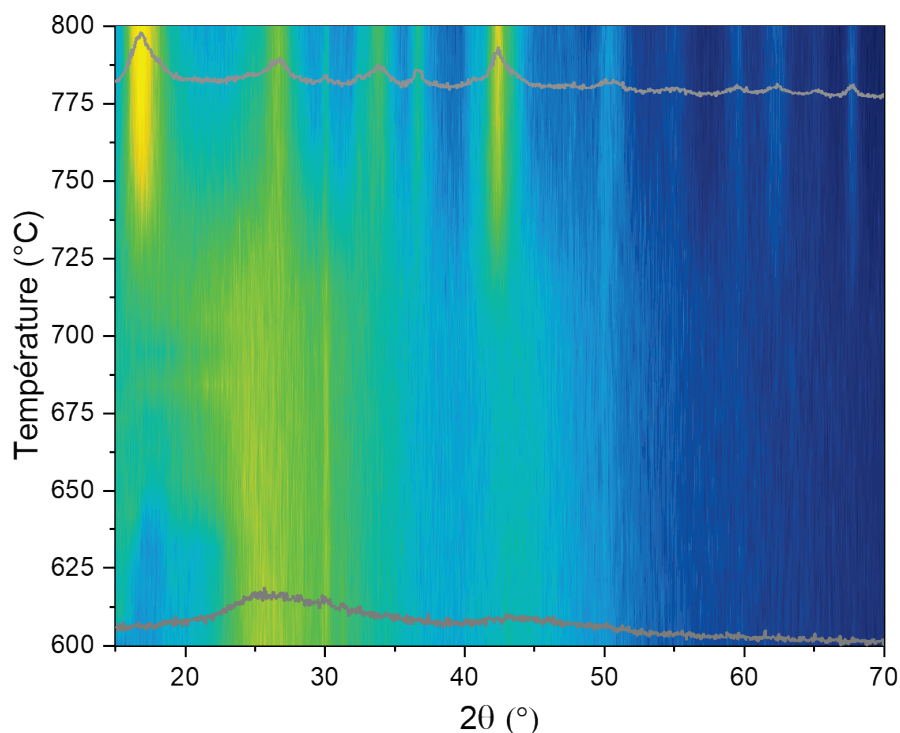


Figure 124. Clichés MET permettant de mesurer le diamètre des nanofils de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour mesurer le diamètre des nanofils de la phase Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Les valeurs mesurées sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

## Annexe 4. DRX en température sur une poudre aluminoborate pyrolysée

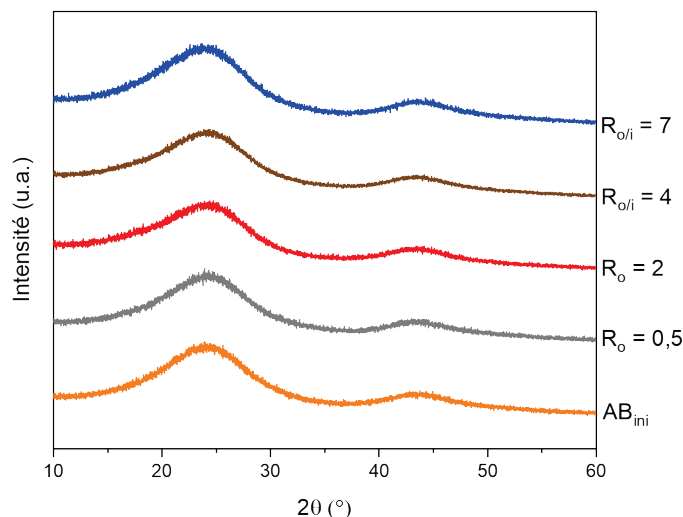


**Figure 125. Diffractogrammes de rayons X de la poudre  $AB_{\text{pre-opt}}$  pyrolysée (à 700°C) et déjà calcinée jusqu'à 550°C, mesurés *in situ* en fonction de la température et sous air, de 600°C à 800°C à 10°C/min. Les scans sont réalisés à température constante tous les 10°C**

La cristallisation visible sur le diffractogramme de rayons X à 800°C est attribuée à la phase  $Al_4B_2O_9$  et confirme que la phase  $H_3BO_3$  n'est pas présente à la sortie du four de calcination. Les pics de la phase  $Al_4B_2O_9$  apparaissent seulement entre 725°C et 750°C environ. La différence avec les diagrammes enregistrés à température ambiante après refroidissement des poudres peut s'expliquer par la vitesse de chauffage, plus élevée que lors de la calcination, ainsi que par la différence d'atmosphère utilisée (20% de  $O_2$  ici, contre 100% de  $O_2$  lors de la calcination).

## Annexe 5. DRX des poudres aluminoborates pyrolysées et calcinées à différents ratios $R_o$ et $R_{o/i}$

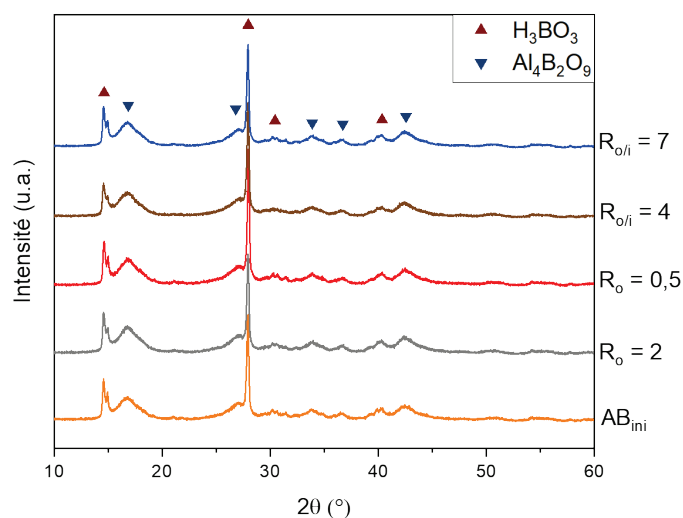
### Annexe 5.1. DRX des poudres pyrolysées



**Figure 126. Diffractogrammes de rayons X des poudres pyrolysées de  $AB_{ini}$  et à différents ratios  $R_o$  (0,5 ; 2) et  $R_{o/i}$  (4 ; 7)**

Pour tous les ratios  $R_o$  et  $R_{o/i}$  (inférieurs et supérieurs à ceux de  $AB_{ini}$ ) présentés sur la Figure 126, la phase après pyrolyse est amorphe, avec de larges anneaux de diffusion centrés sur  $24^\circ$  et  $43^\circ$ .

### Annexe 5.2. DRX des poudres calcinées

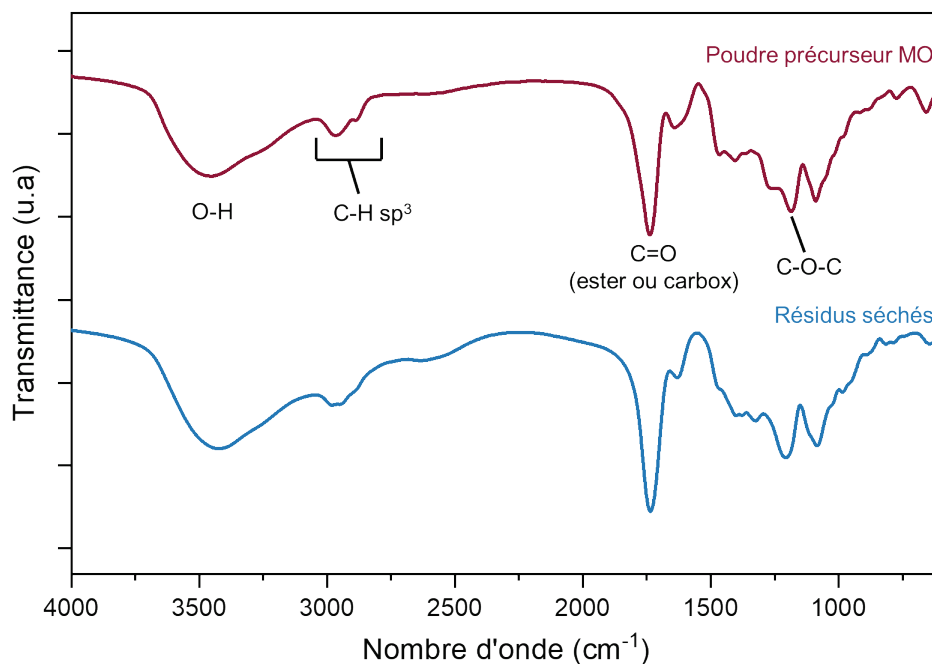


**Figure 127. Diffractogrammes de rayons X des poudres calcinées à  $700^\circ\text{C}$  de  $AB_{ini}$  et à différents ratios  $R_o$  (0,5 ; 2) et  $R_{o/i}$  (4 ; 7)**

Les phases après calcination sont majoritairement amorphes présentant une cristallisation avec des pics assez fins et intenses de la phase  $H_3BO_3$  et des pics larges de  $Al_4B_2O_9$ .



## Annexe 6. Analyse infrarouge des résidus de la synthèse en autoclave assistée par micro-ondes



**Figure 128. Spectres infrarouges de la poudre précurseur issue de la synthèse MO et des résidus solides récupérés dans les tubes lors de la synthèse à 140°C pendant 1h30 (pastille KBr)**

Les spectres infrarouges présentés sur la Figure 128 mettent en évidence la similarité entre la poudre précurseur issue de la synthèse MO et les résidus séchés récupérés dans les tubes autoclaves après le chauffage par MO, lors de cette même synthèse.



# Résumé

Les dispositifs émettant une lumière blanche à partir de diodes électroluminescentes (LEDs) représentent une avancée technologique majeure sur les marchés de l'éclairage et de l'affichage, donnant lieu à une réduction significative de la consommation d'énergie. Les systèmes d'éclairage commercialisés de nos jours sont généralement basés sur la conversion partielle de l'émission d'une LED bleue par un mélange de luminophores jaune (YAG:Ce<sup>3+</sup>) et rouge (matrice dopée Eu<sup>2+</sup>). Ces matériaux photoluminescents contiennent des ions de terres rares (TR). Ce sont des éléments chimiques considérés comme critiques en raison des problèmes environnementaux, économiques et géopolitiques liés à leur extraction et au monopole de leur production par seulement quelques pays. Par conséquent, les acteurs du domaine de l'éclairage s'orientent vers la recherche de luminophores alternatifs sans TR. C'est dans cette dynamique que s'intègrent ces travaux de thèse, portant sur le développement de luminophores à base d'aluminoborate. Ces matériaux luminescents ont été synthétisés par la méthode Pechini impliquant une étape de chauffage soit par reflux soit en autoclave assisté par micro-ondes. L'optimisation des paramètres de synthèse a permis d'aboutir à des poudres caractérisées par une large bande d'émission couvrant tout le spectre du visible sous l'excitation d'une LED UV ou bleue (365 à 450 nm). Cette émission de photoluminescence, ajustable d'un blanc froid à un blanc chaud, est liée à des centres émetteurs organiques piégés dans la matrice inorganique. Les poudres aluminoborates, de taille micrométrique, ont été dispersées dans une matrice silicone pour former des films composites luminescents en vue de leur utilisation dans un prototype de LED en configuration *remote phosphor*. La stabilité sous contraintes thermique et/ou photonique, afin de reproduire les conditions d'usage, a été étudiée et apporte un regard critique sur les perspectives concernant ces matériaux et leur intégration dans des dispositifs à LED.

Mots-clés : Luminophores, aluminoborate, diode électroluminescente, synthèse, durabilité

# Abstract

*Solid-state white light sources using light-emitting diodes (LEDs) are a breakthrough technology in the lighting and display markets, leading to significant energy savings. Typical LED devices currently commercialized are based on the blue chip emission conversion by yellow (YAG:Ce<sup>3+</sup>) and red (Eu<sup>2+</sup>-doped matrix) phosphors. These photoluminescent materials all contain rare earth (RE) ions in their composition. RE elements are associated with environmental, economic and geopolitical issues related to the polluting extraction and the production monopoly by only a few countries, making them critical materials. This context has led to the search for alternative RE-free LED phosphor materials. In this PhD work, aluminoborate phosphors are developed through a Pechini synthesis based either on usual reflux heating or on a new protocol involving microwave-assisted autoclave heating. Syntheses parameters optimisation led to the development of powders characterized by a broad emission band in the entire visible spectrum when excited by UV or blue radiations (365 to 450 nm). This emission, related to organic emitting centres trapped in the inorganic matrix, is adjustable from a cold to a warm white. Luminescent composite films were elaborated by dispersing the micron-sized powders in a silicone matrix in order to use them in a remote phosphor configuration-LED prototype. Stability under thermal and/or UV stress, reproducing the conditions of use, is studied and brings a critical point of view about the perspectives of employing these phosphor materials in LED-based devices.*

Keywords : Phosphors, aluminoborate, light-emitting diode, synthesis, durability