

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

ICCF - UMR 6296



Proposition de stage Ingénieur / master 2 en chimie des matériaux

Titre : Synthèse par réaction à l'état solide du luminophore rouge $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$

Lieu : Institut de Chimie de Clermont Ferrand (UMR 6296 UCA / CNRS / Clermont Auvergne INP)

Durée : 6 mois en 2025

Gratification : 4,35 € de l'heure (35h par semaine)

Contacts : Damien Boyer : damien.boyer@sigma-clermont.fr / 0473407647

Katia Araujo Da Silva : katia.araujo_da_silva@uca.fr / 0473407567

Ce sujet de stage s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux groupes de recherche de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), les thématiques ML (Matériaux Luminescents) et MF2 (Fluoration et Matériaux Fluorés). Le remplacement progressif des technologies d'éclairage traditionnelles par des LEDs blanches (WLEDs) depuis une dizaine d'années est motivé par leur plus grande efficacité énergétique, leur durée de vie plus longue, leur meilleure qualité de rendu de couleurs et leur coût plus faible. Les WLEDs actuelles sont conçues en recouvrant une puce InGaN émettant dans le bleu par un luminophore émettant dans le jaune, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce). Ce dernier convertit une partie de la lumière bleue incidente en lumière jaune produisant une lumière blanche bleutée (ou froide) caractérisée par une température de corrélation des couleurs (TCC) supérieure à 4500 K et un mauvais indice de rendu des couleurs (IRC) inférieur à 80, qui ne répond pas aux spécifications des applications d'éclairage. Ainsi, pour obtenir un IRC plus élevé et une lumière blanche plus chaude (TCC entre 2700 et 3500 K), un luminophore émettant dans le rouge est mélangé au YAG:Ce [1]. Ces émetteurs rouges pour être efficaces doivent combiner une forte absorption à 450 nm et une émission intense dans le domaine de longueurs d'onde 610-650 nm. À l'heure actuelle, le luminophore qui répond le mieux aux exigences de performance d'un émetteur rouge pour les WLEDs est le fluorure K_2SiF_6 dopé par les ions Mn^{4+} (KSF-Mn). Son émission consiste en une bande étroite centrée à environ 630 nm, où la sensibilité de l'œil à la lumière rouge est élevée. Par ailleurs, KSF-Mn ne contient pas d'éléments de terres rares (RE) comme la majorité des luminophores inorganiques, ce qui est un paramètre important puisque des problèmes économiques et environnementaux résultent de leur exploitation [2]. Pour ces différentes raisons, KSF-Mn s'est imposé comme le principal émetteur rouge dans les LEDs blanches à conversion de luminophores [3]. Néanmoins, toutes les méthodes connues de fabrication industrielle de KSF-Mn font intervenir une quantité plus ou moins importante d'acide fluorhydrique en phase aqueuse. Ce réactif pose d'énormes problèmes en termes de santé des opérateurs et d'impacts sur l'environnement. La réglementation

Chimie 5 - 24, avenue des Landais, BP 80026, 63171 AUBIERE Cedex – France

: (33) 04 73 40 76.47 : damien.boyer@sigma-clermont.fr : <https://iccf.uca.fr/>



Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

ICCF - UMR 6296



REACH classe notamment ce réactif comme mortel par inhalation, par contact cutané, par ingestion et ce dernier peut provoquer des brûlures de la peau ainsi que des lésions oculaires graves. Dans ce contexte, des chercheurs des thématiques ML et MF2 de l'ICCF ont mis au point un nouveau procédé par une méthode traditionnelle de céramisation en voie sèche qui a été récemment breveté [4]. Ce procédé est rapide, peu coûteux et n'implique pas l'utilisation de HF aqueux. Il permet de produire KSF-Mn sans co-produit à partir d'un mélange de réactifs non toxiques qui sont traités thermiquement sous atmosphère de fluor.

Au cours de ce stage, nous nous intéresserons à un luminophore de la même famille que KSF-Mn, le composé $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (NSF-Mn) [5]. Ce dernier, possédant une autre structure cristalline que celle de KSF-Mn, se caractérise par des propriétés optiques légèrement différentes. Notamment, les déclin de la fluorescence des ions Mn^{4+} sont plus courts dans NSF-Mn que dans KSF-Mn, ce qui permet de diminuer les problèmes de rémanence et de saturation pour des applications d'affichage avec des écrans à base de LEDs, notamment sous hautes puissances.

Nous nous appuierons sur le procédé de synthèse développé à l'ICCF pour son élaboration. Les paramètres de fluorations (température, durée, pression et débit du F_2) seront optimisés afin d'obtenir un produit NSF-Mn performant. Les différents lots de NSF-Mn préparés seront caractérisés d'un point de vue structural (DRX, spectroscopies IR et Raman), morphologique (MEB) et optique (rendements quantiques, spectres d'excitation et d'émission, déclin de fluorescence). La stabilité des performances optiques des luminophores sera également évaluée sous l'effet de contraintes photoniques, thermiques et hydriques reproduisant les sollicitations subies en conditions d'usage dans les LEDs.

- [1] J. Li *et al.* *Advanced red phosphors for white light-emitting diodes*. Journal of Materials Chemistry C, 4(37) **2016** 8611-8623. [10.1039/C6TC02695H](https://doi.org/10.1039/C6TC02695H)
- [2] A.H. Tkaczyk *et al.* *Sustainability evaluation of essential critical raw materials: cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements*. Journal of Physics D: Applied Physics, 51 **2018** 203001. [10.1088/1361-6463/aaba99](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaba99)
- [3] H.F. Sijbom *et al.* *$\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives*. Optical Materials Express, 7(9) **2017** 3332-3365. [10.1364/OME.7.003332](https://doi.org/10.1364/OME.7.003332)
- [4] D. Boyer *et al.* *Procédé de synthèse en voie sèche d'un luminophore par traitement sous atmosphère de fluor*. **WO2021156320**
- [5] M. Novita *et al.* *Study of multiplet structures of Mn^{4+} activated in fluoride crystals*. Journal of Luminescence 169 **2016** 594–600. [10.1016/j.jlumin.2014.12.067](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.067)