

Luminophores et diodes électroluminescentes

Ce TP illustre les notions suivantes : complexe de coordination, oxydo-réduction, absorption, émission, électroluminescence, chimiluminescence, luminophore

Dans la préparation et la compréhension du TP, les documents devront être consultés :

- cours **2-Transfert de charge** et **5-Luminescences** ; tutorat *Phénomènes de couleur dans les minéraux et les pierres précieuses*.
- **Organic devices: a review**, D. Sweatman, *Microelectronic Engineering Research Conference* (2001).
- **Electrochemiluminescence from Organic Emitters**, D. Dini, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1933-1945.
- **Solid-state organic light-emitting diodes based on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes**, F.G. Gao, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7426-7427.
- **Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{,Eu}^{3+}$ Phosphor**, D. B. Bolstad, A. L. Diaz, *J. Chem. Ed.* , **79** (2002) 1101-1104.

Pour aller plus loin :

- **Solution-processable electroluminescent ion gels for flexible, low voltage, emissive displays on plastics**, H.C. Moon, T.P. Lodge, C.D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3705-3712.
- <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/background/LED/index.html>
<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/cineplex/LED/index.html>

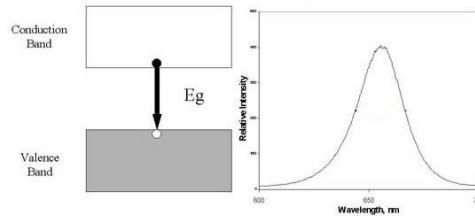
Produits utilisés

chlorure de ruthénium(III) RuCl_3
2,2'-bipyridine $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
acide hypophosphoreux H_3PO_2
hydroxyde de sodium NaOH
tétrafluoroborate de sodium NaBF_4
acide sulfurique H_2SO_4
oxyde de plomb PbO_2
borohydrure de sodium NaBH_4
gallium
acétonitrile
nitrate d'yttrium(III) hexahydrate $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
nitrate d'euprôm(III) hexahydrate $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
urée $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

1. Ce qu'il faut savoir...

Certaines substances ont la propriété de restituer sous forme de photons une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation :

Emission



Les composés luminescents sont utilisés dans diverses technologies : écrans (à tubes cathodiques, à plasma, électroluminescents), éclairage, imagerie médicale...

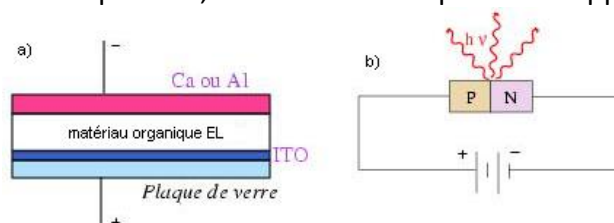
La lumière peut être générée par deux processus physiques différents : par désexcitation d'ions luminescents incorporés dans des cristaux hôtes (luminophores), ou par recombinaison électron-trou dans des composés inorganiques ou organométalliques (LED, OLED)

Il existe une multitude de processus d'activation pour provoquer la luminescence. A chacun correspond une dénomination particulière : par exemple, une excitation de type chimique donnera lieu à de la chimiluminescence. C'est ce phénomène qui est utilisé dans les bâtons luminescents dont le temps de vie est de quelques heures : deux solutions sont séparées par une paroi fragile de verre ; lorsque celle-ci est brisée, les deux solutions entrent en contact et de la lumière est générée par chimiluminescence. Si l'émission de lumière est provoquée par l'application d'une tension, il s'agit d'électroluminescence.

Diodes électroluminescentes (LED)

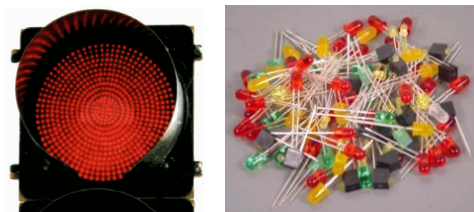
Les diodes électroluminescentes inorganiques sont des jonctions PN qui peuvent émettre dans le domaine visible, dans l'IR et dans l'UV. La longueur d'onde de rayonnement émis dépend essentiellement de la largeur du gap du matériau utilisé. Dans le cas des LED du domaine visible, la largeur du gap doit être comprise entre 1.8 et 2.6 eV. Ce type de largeur de gap peut être obtenu avec des alliages semi-conducteurs constitués d'arséniure de gallium et de phosphore.

Dans une diode électroluminescente organique, une couche mince (de l'ordre de la centaine de nanomètres) d'un matériau organique ou organométallique émetteur de lumière est insérée entre deux électrodes de nature chimique différente. Les électrons sont injectés depuis la cathode vers le matériau organique. L'anode extrait les électrons ou, en d'autres termes, injecte les trous. Sous l'influence du champ électrique, électrons et trous se déplacent en sens inverse. Lorsqu'un électron et un trou se trouvent à une distance suffisante (de l'ordre de 15 nm à température ambiante), l'interaction électrostatique donne lieu à un exciton susceptible de revenir à l'état fondamental en émettant de la lumière. Si l'une des électrodes est transparente, la lumière émise peut s'échapper du dispositif.



Diodes électroluminescentes. 1) organique (OLED), 2) inorganique (jonction PN)

On retrouve les diodes électroluminescentes dans de nombreuses applications comme les feux de signalisation, les affichages publicitaires lumineux, les feux-stop, etc...



Dans le monde, 20% de l'électricité produite est utilisée pour produire de la lumière. L'efficacité lumineuse des LED les plus récentes dépasse celle des lampes à incandescence. On estime qu'un remplacement général des dispositifs d'éclairage (à incandescence et fluorescents) permettrait de diviser la consommation d'électricité par deux, un gain de plus de 100 milliards de \$ par an. De plus, les émissions carbonées lors de la production d'électricité seraient réduites considérablement.

Dans le cadre du TP vous synthétiserez un complexe inorganique dont vous étudierez la luminescence (chimiluminescence, électroluminescence).

Luminophores

Ce sont les « phosphores » des écrans usuels. Ils se composent d'un cristal optiquement inerte, comme ZnSiO_4 , LaPO_4 ou Y_2O_3 , dans lequel un petit pourcentage de cations est remplacé par un métal de transition ou une terre rare, comme Mn^{2+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} . Ces ions luminogènes émettent de la lumière après avoir été excités par différents processus (électrons dans les tubes cathodiques, photons UV dans les lampes à mercure). L'efficacité de la luminescence va dépendre de l'environnement de l'ion.

Dans le cadre du TP, vous synthétiserez un luminophore et étudierez les effets de la taille des particules sur les propriétés de luminescence.

2. Electroluminescence et chimiluminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$

Synthèse du tétrafluoroborate de (2,2'-dipyridyl)ruthénium (II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$

Préparation d'une solution de phosphinate de sodium

Dans un petit bécher muni d'un barreau aimanté, introduire 2.5 ml d'acide hypophosphoreux H_3PO_2 à 50% en masse et 1.5 ml d'eau distillée. Déterminer le nombre de protons acides et calculer la quantité de soude nécessaire à leur neutralisation complète.

Ajouter alors un à un et après dissolution du précédent les grains de soude. On prévoira un bain de glace pour éviter tout emballement de la réaction. Noter le pH de la solution acide de départ et de celle de phosphinate de sodium. **Ce dernier ne doit pas dépasser 6-8.**

Dans un ballon de 100ml muni d'un réfrigérant, introduire 1 mmole de chlorure de ruthénium(III) (conservé dans l'étuve à 120°C), 3 mmoles de 2,2'-bipyridine et 20ml d'eau distillée. Ajouter 1.1ml de la solution fraîchement préparée de phosphinate de sodium et chauffer à ébullition pendant 30 minutes, sous bonne agitation.

Après ce temps, **laisser le mélange refroidir** et ajouter 7.5 mmoles de NaBF_4 dans 4 ml d'eau distillée. Le mélange est reporté à ébullition jusqu'à dissolution complète du solide formé. Après recristallisation, les cristaux formés sont filtrés sur fritté. Sécher à l'air libre. Faire un spectre UV-visible et un spectre de fluorescence (solvant eau).

Chimiluminescence du tétrafluoroborate de (2,2'-dipyridyl)ruthénium (II)

Préparer deux solutions dans l'eau distillée de 10 ml chacune :

Solution A : 0.01 M de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$, 0.02 M d'acide sulfurique et 0.005 M d'oxyde de plomb. Agiter fortement au moins 10 minutes.

Solution B : 0.02 M de soude et 0.01 M de borohydrure de sodium.

Dans la pièce sombre, verser goutte-à-goutte la solution **A** dans la solution **B**. Observer.

Préparation d'une diode organique électroluminescente (OLED)

Identifier la face conductrice d'une lame ITO en utilisant un multimètre.

Dissoudre environ 50 mg de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ dans 1 ml d'acétonitrile et 10mg de PMMA dans 1 ml de dichlorométhane. Mettre 1 ou 2 gouttes de la solution de PMMA dans la solution de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$. Déposer quelques gouttes de cette solution et laisser s'évaporer à sec sous une hotte. Renouveler cette opération jusqu'à obtenir un film homogène.

Déposer une goutte de gallium sur une lame métallique. Mettre la borne négative du générateur au contact de l'électrode métallique. Mettre la borne positive au contact de l'ITO. Assembler les électrodes pour former la diode et observer sous au moins 6V.

3. Luminophores à base d'oxyde d'yttrium et d'euporium

Synthèse de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocristallin

Warning !!! On prépare une solution potentiellement explosive : il faut ajouter les solides dans l'eau, et **surtout ne pas mélanger directement les solides**.

Il est préférable que chaque binôme utilise le four tour à tour.

A ne faire que par un seul binôme : dans un bécher contenant 3 mL d'eau, ajouter 1g de nitrate d'yttrium III hexahydrate et 0.41g d'urée.

A faire par tous les binômes : dans un bécher contenant 3 mL d'eau, ajouter 1g de nitrate d'yttrium III hexahydrate, 0.06g de nitrate d'euporium III hexahydrate et 0.41g d'urée.

Couvrir avec un verre de montre.

Mettre les solutions au four préalablement chauffé à 500°C. Laisser la réaction se faire pendant une vingtaine de minutes (assez longtemps pour que les vapeurs brunes d'oxyde d'azote se dispersent). Ne pas inhaler ces vapeurs (hotte). Les mélanges réagissent et forment des solides blancs peu denses.

Transférer la moitié de la poudre dopée à l'euporium dans un creuset en alumine, et la recuire à 850°C pendant une vingtaine d'heures.

Diagramme de diffraction de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Déposer la poudre dans une lame de verre creuse prévue à cet effet, enregistrer le diagramme de diffraction entre $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Comparer avec le spectre de la poudre recuite.

Luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Pour chaque échantillon (poudre brute, recuite, non dopée à l'yttrium), déposer la poudre dans une lame de verre creuse prévue à cet effet. Observer la luminescence produite par la poudre quand on l'éclaire avec une lampe UV. Enregistrer le spectre de fluorescence de cette poudre (fluorimètre situé en MMC, 3^{ème} étage) (scan entre 550 et 650 nm).

Questions et réflexions...

1. Synthèse de $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$

- Dans la synthèse du complexe de ruthénium, quelle est l'utilité du phosphinate de sodium ? Ecrire les équations de réaction. Quelle est la formule chimique du complexe formé avant ajout de $NaBF_4$ (ion complexe et contre-ions) ?
- L'ajout de $NaBF_4$ sert à échanger les contre-ions de l'ion complexe. Pourquoi reporte-t-on à ébullition après addition de $NaBF_4$?
- Trouver les éléments de symétrie de l'ion complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et son groupe de symétrie ponctuelle. Discuter alors de sa chiralité et, si elle existe, proposer une méthode permettant de séparer les différents énantiomères.
- Quelle est la configuration électronique du ruthénium(II) et son état de spin dans $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$? Quels types de transitions électroniques peuvent être vus sur le spectre UV ? (on calculera le coefficient d'extinction ϵ).

2. Chimiluminescence de $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$

- Expliquer ce qu'est la **chimiluminescence**.
- Ecrire les équations chimiques des réactions mises en jeu dans l'expérience. Justifier l'utilisation de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfurique dans la solution **A**. On cherchera notamment les potentiels d'oxydo-réduction.

3. Diode organique électroluminescente (OLED)

- Dans la fabrication de la diode, pourquoi rajoute-t-on du PMMA ? Pourquoi fait-on plusieurs dépôts de complexe de ruthénium ?
- Comparer vos spectres d'absorption et de fluorescence.
- Quelles sont les contraintes sur le choix des électrodes ? Représenter les niveaux énergétiques mis en jeu.
- Comparer les sorties spectrales d'une lampe à incandescence et d'une LED. Expliquer alors l'éclat apparent des LED. Comment faire pour générer de la lumière blanche avec des LED ?

4. Synthèse de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanocristallin et recuit

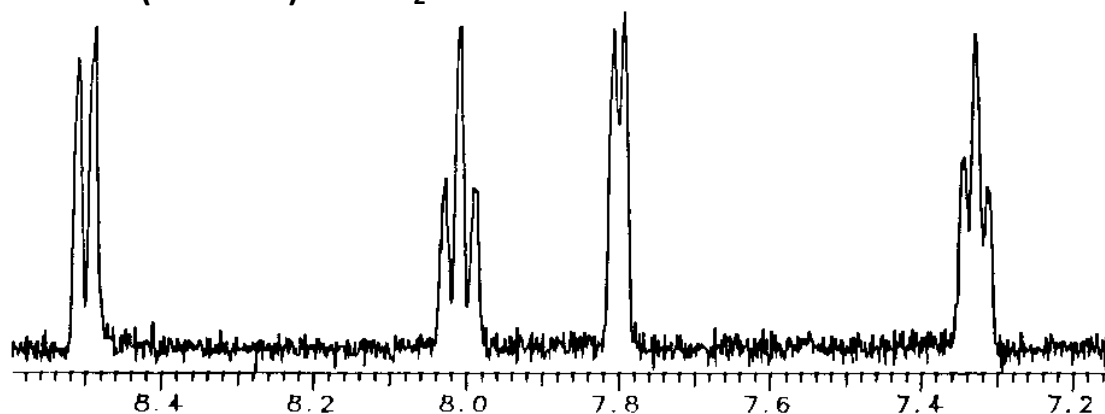
- Ecrire les équations de la synthèse du luminophore. Quel est le rôle de l'urée dans la synthèse de l'oxyde d'yttrium ? De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier la quantité d'urée ajoutée.
- Retrouver sur le diagramme des niveaux d'énergie fourni la transition à laquelle correspond le pic principal du spectre d'émission de $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Répondre aux questions suivantes d'après la publication J.Chem.Ed. fournie :

- Comparer les diagrammes de diffraction des poudres brute et recuite que vous avez réalisés.
- Expliquer comment, à partir des droites de Hall (figure 3), on peut remonter à la taille des particules et à la distorsion du réseau. Expliquer alors la différence entre les spectres de luminescence des poudres brute et recuite.

Caractérisation du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

1 – RMN ^1H (400 MHz) dans D_2O à 25°C



2 – FT-IR (KBr) à 25°C

