

Mardi 10 mars 2015, Un « Quart d'heure » de l'Académie

Georges BOULON, *membre titulaire*

**LES SOURCES DE LUMIÈRE BLANCHE ASSOCIANT
UNE DIODE LED BLEUE ET UN MATÉRIAU LUMINESCENT**
Les diodes LED bleues couronnées par le Prix Nobel de Physique 2014

Le 7 octobre 2014, le prestigieux Comité Nobel de l'Académie Royale des Sciences de Suède a attribué le Prix Nobel de Physique aux trois chercheurs japonais (*Fig. 1*) :

– Isamu Akasaki, 85 ans, professeur à l'Université Meijo et « *Distinguished Professor* » à l'Université de Nagoya,

– Hiroshi Amano, 54 ans, professeur à l'université de Nagoya,

– Shuji Nakamura, 60 ans, professeur à l'université de Californie à Santa Barbara, né au Japon, qui fit des études à l'Université de Tokushima et eut auparavant des activités de recherche chez Nichia Chemical Industries Ltd. Shuji Nakamura s'était auparavant distingué par une attaque judiciaire envers sa Compagnie japonaise arguant qu'il n'avait touché que l'équivalent de quelques euros sur près des 500 millions d'euros de profits de sa compagnie Nichia avec le développement des diodes bleues à **base de nitrures** dont il était l'auteur du brevet d'exploitation. Finalement, après bien des péripéties, il obtint gain de cause en 2005 et reçut quelques millions d'euros alors qu'entre temps il était déjà devenu citoyen américain en 2000.

Leur principal mérite est d'avoir recherché dans les années 1980 et réussi en 1992 à mettre au point les LED (*Light Emitting Diode*), diodes électroluminescentes émettrices de lumière bleue (*Fig. 2*).

L'avancée scientifique tient à la mise en évidence de matériaux semi-conducteurs qui sont excités par une tension électrique et non pas par une source de lumière. A cette époque on ne connaissait que les semi-conducteurs dans le domaine d'énergie faible du proche infrarouge et le passage dans le domaine d'énergie beaucoup plus élevé du bleu et du violet paraissait alors une barrière infranchissable. Les chercheurs japonais réussirent à synthétiser les nitrures de gallium (GaN) et les alliages de nitrures d'indium (InGaN) ou d'aluminium (AlGaN) dont les émissions lumineuses dans les diodes sont très intenses dans le proche ultra-violet, le violet et le bleu, de grande durée de vie, relativement économiques et surtout **éliminant** la vapeur de mercure très toxique des tubes luminescents utilisés jusqu'alors pour l'éclairage.

Le Comité Nobel a justifié ainsi cette découverte : « *L'avènement des LED bleues introduit des alternatives plus durables et plus efficaces aux anciennes sources d'éclairage. C'est une contribution humanitaire puisque un quart environ de la consommation d'électricité dans le monde est utilisée à des fins d'éclairage. Les LED contribuent à économiser les ressources de la terre* ».

En fait, on connaissait les diodes rouges et vertes depuis 1962 (*Fig. 3*), mais sans lumière bleue, on ne pouvait pas créer de lampes blanches par l'addition des trois couleurs fondamentales bleue, verte et rouge (*Fig. 4*).

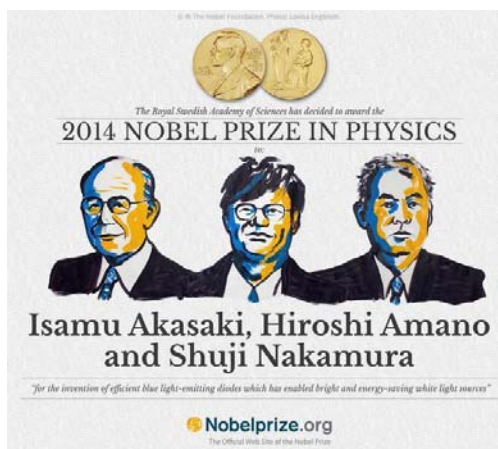


Figure 1. Attribution du Prix Nobel de Physique 2014.



Figure 2. Diode LED émettrice de lumière bleue.



Figure 3. Diodes émettrices de lumière bleue, verte et rouge.

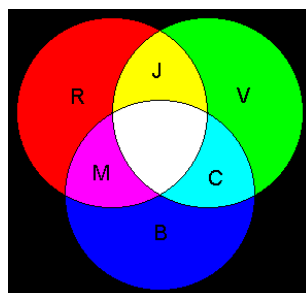


Figure 4. B : bleu, V : vert, R : rouge ; B+V+R=blanc ; M : magellan, C : cyan, J : jaune.

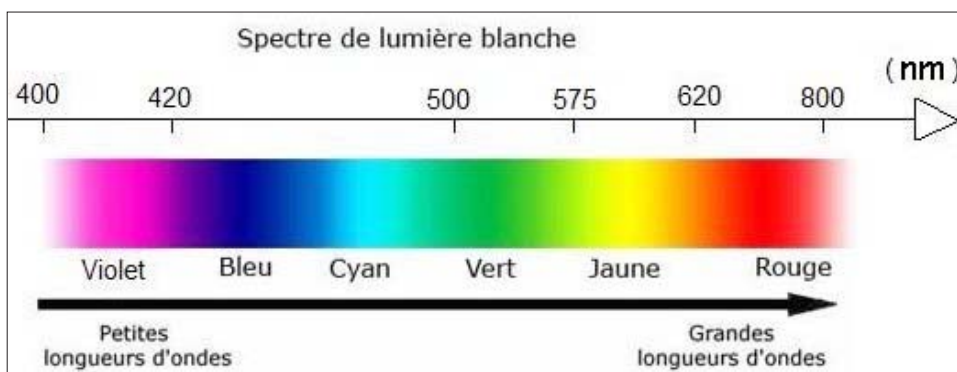


Figure 5. Le spectre coloré de la lumière blanche en longueur d'onde exprimée en nm. On précise aussi la variation des fréquences en hertz et donc des énergies de photons E exprimées souvent en eV (électronvolt). A $\lambda = 400$ nm correspond $E=3,1$ eV et à $\lambda = 800$ nm correspond une énergie plus faible de $E= 1,6$ eV.

La découverte d'une diode LED bleue en 1994 a permis d'abord la mise au point de sources de lumière blanche à **émission spontanée** beaucoup moins consommatrices d'énergie que les éclairages traditionnels puis de développer l'**émission stimulée** de ces nitrures donnant lieu à des sources lasers bleues ($\lambda = 405 \text{ nm}$) appliquées rapidement après 2003 aux lecteurs de disques optiques « **Blu-ray** » (BD) de plus grande capacité que ceux utilisant les sources lasers dans le proche infrarouge à $\lambda = 780 \text{ nm}$ (DVD pour Digital Versatile Disc) et le rouge à $\lambda = 650 \text{ nm}$ (CD pour Compact Disc) en raison de sa longueur d'onde plus petite entraînant une tâche de diffraction plus petite (diamètre du spot laser : 290 nm) sur la spirale du disque de lecture et donc une augmentation notable du volume d'information stocké dans les alvéoles gravées en surface.

Nous allons illustrer dans cet article essentiellement l'avancée relative aux sources de lumière blanche associant une diode LED bleue avec un luminophore de grenat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) dopé par l'ion cérium Ce^{3+} .

Un peu de physique et de luminescence cristalline

Dans l'histoire des sciences la compréhension de la lumière a donné lieu à de nombreuses interprétations. Il a fallu attendre les expériences d'interférences des trous de Thomas Young en 1807 et de diffraction d'Augustin Fresnel en 1815 pour imposer le modèle vibratoire de l'onde lumineuse. La nature électro-magnétique de la lumière fut ensuite précisée en 1869 par James Clerk Maxwell. Dans le domaine spectral du visible, cette onde est caractérisée par une longueur d'onde λ , comprise entre 400 nm (0,4 μm) dans le violet et 750 nm (0,75 μm) dans le rouge (Fig. 5) et donc aussi d'une fréquence ν en Hertz constituée à la fois d'un champ électrique transversal à la direction de la propagation et d'un champ magnétique se propageant à la vitesse constante $c = 299\,792\,458 \text{ km/s}$ dans le vide, indépendante du référentiel dans lequel on la mesure dans l'espace et dans le temps. La vitesse est inférieure dans les milieux transparents selon la valeur de l'indice de réfraction n supérieur à l'unité.

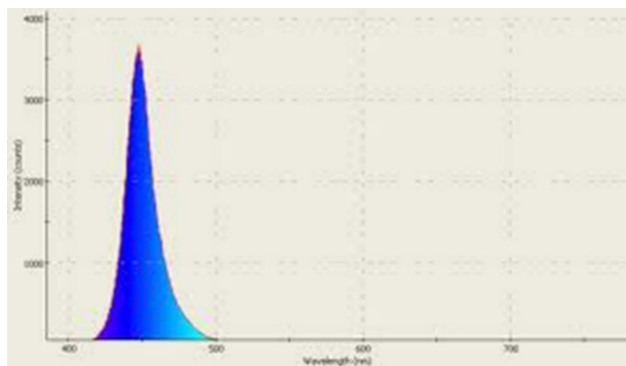


Figure 6. Profil spectral entre 400 nm et 700 nm de la raie d'émission issue d'une diode LED bleue maximale à $\lambda = 450 \text{ nm}$.



Figure 7. Cristal de grenat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé par l'ion terre rare cérium Ce^{3+} tiré par la technique de Czochralski de longueur 10 cm. Le domaine spectral bleu de l'éclairage naturel excite naturellement la luminescence jaune de l'ion Ce^{3+} .

Le profil spectral de la raie d'émission spontanée bleue issue d'une diode à base de GaN est montré sur la *Figure 6*. Le maximum est situé à $\lambda = 450$ nm. On voit que cette source n'est pas monochromatique.

On a donc recherché parmi les matériaux inorganiques les plus stables des cristaux dopés par des ions luminescents comme les lanthanides (terres rares de configuration $4f^n$ ou $5d$: cérium Ce^{3+} , europium Eu^{3+} , Eu^{2+} , terbium Tb^{3+}) ou les ions de transition de configuration $3d^n$ (Cr^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , ...) ou aussi les ions isoélectroniques du mercure de configuration s^2 (thallium Tl^+ , plomb Pb^{2+} , bismuth Bi^{3+}), ceux qui absorbent le bleu à 450 nm et qui émettent donc naturellement une luminescence intense dans le visible de plus grande longueur d'onde donc de plus faible énergie. Le mieux adapté est, aujourd'hui, le grenat d'yttrium et d'aluminium de formule $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopé par l'ion cérium Ce^{3+} ($4f^1$) (*Fig. 7*) dont la raie d'absorption à 450 nm correspond à une transition permise par les règles de sélection quantiques avec l'excitation du seul électron de la configuration $4f$ de l'ion Ce^{3+} vers le niveau supérieure de la configuration excitée $5d$ (transition inter-configurationnelle) et dont la transition inverse conduit l'électron de $5d$ vers $4f$ en émettant une bande large intense caractérisé par un maximum à $\lambda=550$ nm dans le jaune. Les spectres d'absorption et d'émission de ce luminophore YAG dopé par l'ion Ce^{3+} sont représentés sur la *Figure 8*.

C'est d'ailleurs ce même cristal de YAG dopé par le néodyme Nd^{3+} ou par l'ytterbium Yb^{3+} qui donne les sources laser à l'état solide les plus connues.

À ce stade, on se doit de rappeler le modèle du photon associé à l'onde de longueur d'onde λ introduit par Albert Einstein en 1905, pour expliquer les mécanismes d'absorption et d'émission lors de l'interaction lumière-matière. C'est pour interpréter l'effet photo électrique avec l'émission d'électrons par un métal éclairé par un faisceau lumineux mis en évidence par Hertz en 1887 puis analysé quantitativement par Lenard en 1905 qu'Albert Einstein introduit le modèle corpusculaire des quanta d'énergie de Max Planck. En effet, cette expérience ne pouvait pas être interprétée par le modèle vibratoire. On parle depuis de photons et de dualisme onde-corpuscule de la lumière. L'énergie E du photon est proportionnelle à la fréquence ν de l'onde ($E = h\nu = hc/\lambda$ en eV, électronvolt = $1,6 \times 10^{-19}$ Joule), h est la constante de Planck $6,6226 \times 10^{-34}$ Joules-seconde, c la célérité de la lumière $2,997 \times 10^8$ m s^{-1} , et donc inversement proportionnelle à sa longueur d'onde λ (*Fig. 5*). Les photons bleus des diodes à base de nitrures permettent ainsi le « pompage optique » des ions Ce^{3+} , ions dopants du grenat YAG en substitution des ions yttrium Y^{3+} dans la matrice cristalline dont l'émission des photons est de plus faible énergie E donc du côté des grandes λ .

Production de sources de lumière blanche

Deux solutions sont possibles pour produire la lumière blanche : soit l'addition des 3 diodes bleue, verte et rouge, soit l'addition d'une diode bleue et d'un matériau luminescent excité par le bleu émettant du vert, du jaune et du rouge. C'est cette deuxième solution plus économique qui a été rapidement adoptée pour les sources de lumière blanche en choisissant les LED bleues qui jouent deux rôles en délivrant, d'une part, directement une partie de leur énergie bleue et, d'autre part, en excitant avec l'autre partie, la luminescence intense dans le vert et le jaune de l'ion dopant Ce^{3+} dans le cristal YAG (*Fig. 9*). L'addition de ces émissions donne du blanc. Toutefois, il manque du rouge comme on peut s'en rendre compte sur la partie droite de la *Figure 9* où l'on précise la décomposition des couleurs dans le visible. Actuellement, les laboratoires travaillent activement sur cette recherche d'addition du rouge pour améliorer le rendu des couleurs des sources de lumière blanche, voire même pour substituer le grenat dopé Ce^{3+} par d'autres luminophores.

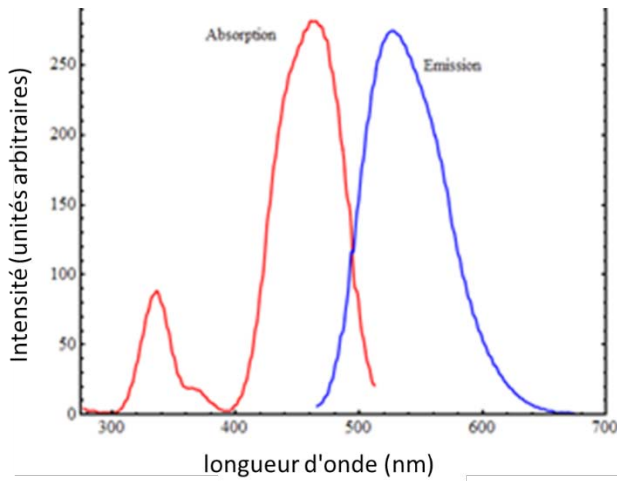


Figure 8. Spectre d'absorption dans le proche UV et le bleu ($4f^1$ à $5d$) et spectre d'émission de l'ion Ce^{3+} inséré dans le cristal de YAG sous excitation bleue à 450 nm ($5d$ à $4f$).

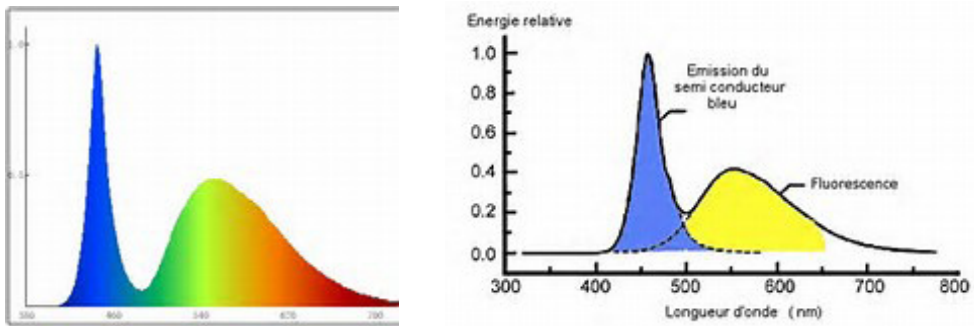


Figure 9. A gauche, la LED de nitrure de gallium produit directement du bleu à 450 nm ainsi que l'excitation de la fluorescence jaune à bande large du cristal de YAG dopé par l'ion cérium vers 550 nm. A droite, on montre la décomposition des couleurs du spectre de la source dans le visible entre 400 nm et 700 nm.

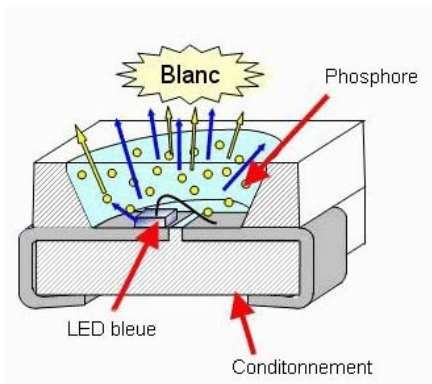


Figure 10. Schéma d'une LED bleue montrant la disposition de la LED entourée de particules du phosphore YAG dopé par l'ion Ce^{3+} .



Figure 11.

La *Figure 10* montre un schéma d'une LED bleue entourée de micro-cristaux du luminophore appelé aussi phosphore de YAG dopé par l'ion Ce^{3+} . Dans la plupart des sources de lumière blanche ces microcristaux sont synthétisés directement en phase solide sous forme de poudre. Pour les sources de haute puissance on cherche à insérer des cristaux découpés dans le monocristal de la boule cristalline de la *Figure 7* ou d'une céramique transparente dopée aussi par Ce^{3+} .

Utilisation des LED émettrice de lumière blanche

La LED bleue a bouleversé nos moyens d'éclairage en permettant la mise au point de sources de lumière blanche d'émission beaucoup moins consommatrices d'énergie que les éclairages traditionnels. On peut les observer dans notre environnement quotidien pour l'éclairage des maisons, des établissements publics, des phares de voitures, la fabrication des torches ou encore des feux de signalisation (*Fig. 11*).

On retrouve en fait le même principe de production de la lumière blanche qu'avec les tubes luminescents ou les lampes compactes (*Fig. 12*) dans lesquels le gaz mercure émet de l'UV qui excite les trois luminophores émettant les trois couleurs fondamentales bleue, verte et rouge, donc au total du blanc. La *Figure 13* représente le spectre d'émission de ces tubes et lampes compactes dans le visible.

Évolution des sources d'éclairage

Pour comprendre l'importance de l'éclairage par diodes LED bleues, il faut rappeler rapidement l'évolution des sources d'éclairage. À la fin du XIX^e siècle, les lampes à incandescence, d'origine thermique, inventées en 1879 par Joseph Swan avec le filament de carbone et améliorées par Thomas Edison, avec le filament de tungstène, ont connu un succès considérable. Toutefois leur durée de vie est limitée, la consommation électrique est élevée et le rendement lumineux du spectre visible faible à la température d'utilisation du fil de tungstène d'environ 3000K. On voit en effet sur la *Figure 14* que le spectre visible utile pour l'éclairage ne recouvre que partiellement la répartition d'énergie totale interprétée par la loi de Planck (1900), le maximum se trouvant dans l'IR, expliquant la quantité de chaleur importante dégagée par les lampes à incandescence et donc le rendement lumineux dans le visible très faible. En voie de disparition, on continue tout de même de les utiliser dans nos appartements.

Au cours du XX^e siècle, ce sont les voies d'excitation électronique qui donnent un essor nouveau à l'éclairage avec les lampes à décharge électrique dans les gaz par les lampes à vapeur de mercure (Hg) émettant surtout du bleu, les lampes à vapeur de sodium (Na) émettant du jaune développées pour les espaces publiques ou encore les tubes des enseignes lumineuses contenant des vapeurs de mercure (bleu), de sodium (jaune) et de néon (Ne) qui émet du rose.

Une autre source de lumière s'est rapidement répandue après la seconde guerre mondiale avec le tube luminescent de lumière blanche combinant l'excitation électronique du gaz mercure dans l'UV qui révèlent les émissions bleue, verte et rouge de trois matériaux luminescents déposés sur les parois internes d'un tube en verre, lequel ne laisse pas passer l'ultra-violet mais seulement les trois émissions du visible et dont la somme est une lumière blanche (*Fig. 12 et 13*).

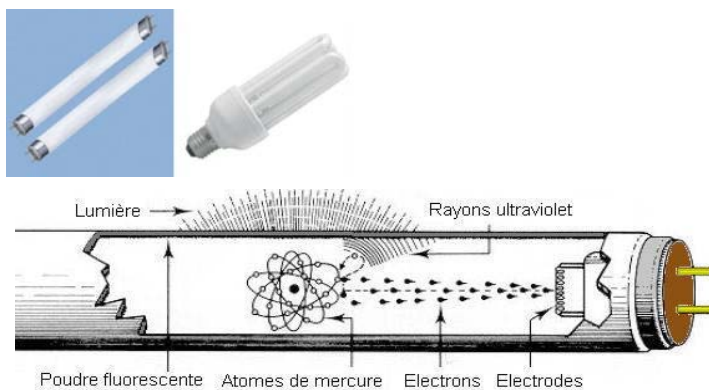


Figure 12. Tubes lumineux et lampe lumineuse compacte recouverts de trois luminophores B, V, R sous forme de poudres, excités par les radiations UV de la vapeur de mercure.

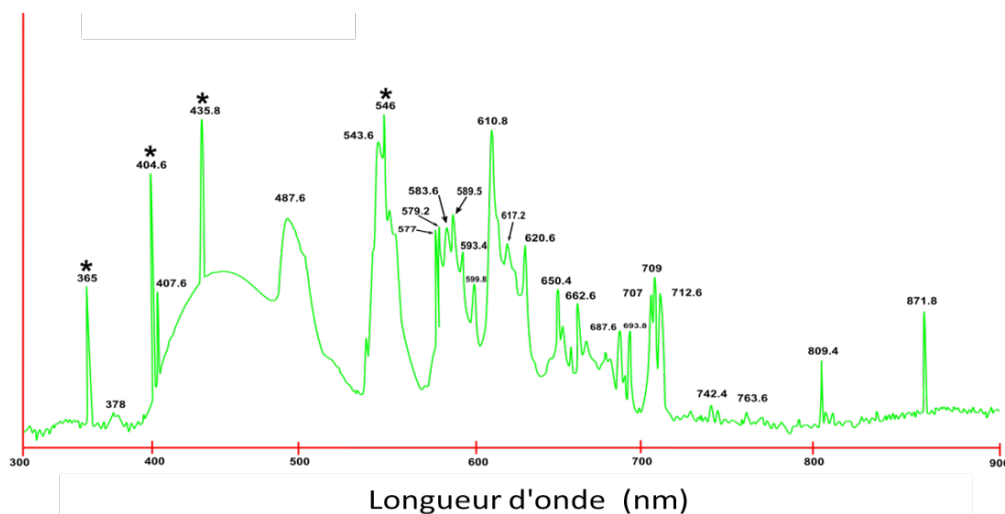


Figure 13. Spectre d'émission d'un tube lumineux dans le proche UV, le visible et le proche IR où l'on reconnaît la superposition des raies spectrales fines du mercure et les trois bandes d'émission des trois luminophores B, V, R déposés sur la périphérie du tube :
 le luminophore bleu B émet la bande large vers 450 nm de l'ion europium Eu^{2+} dans $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$; le luminophore vert V émet la bande vers 540 nm de l'ion terbium Tb^{3+} dans LaPO_4 contenant aussi l'ion cérium Ce^{3+} qui absorbe efficacement l'UV et transfère l'énergie à l'ion Tb^{3+} ; le luminophore rouge R émet la bande vers 610 nm de l'ion Eu^{3+} dans Y_2O_3 .

Finalement, aujourd'hui l'avènement des diodes LED bleues associées au luminophore YAG dopé par le cérium Ce^{3+} introduit des alternatives plus durables et plus efficaces aux anciennes sources d'éclairage comme le montre clairement la Figure 15 où le flux lumineux est exprimé en lumen par Watt fourni à la source, le lumen étant l'unité photométrique liée à la perception visuelle humaine de la lumière.

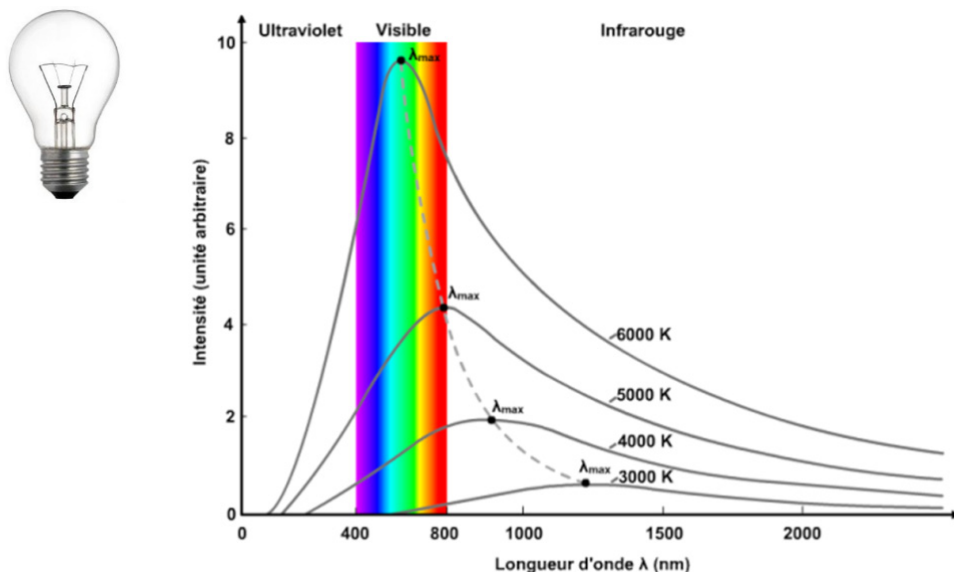


Figure 14. Distribution de luminance énergétique spectrale du rayonnement thermique du corps noir à l'équilibre thermique en fonction de sa température thermodynamique en K. La température d'utilisation d'une lampe à incandescence à filament de tungstène est de l'ordre de 3000K, n'autorisant qu'un rendement lumineux très faible dans le visible.

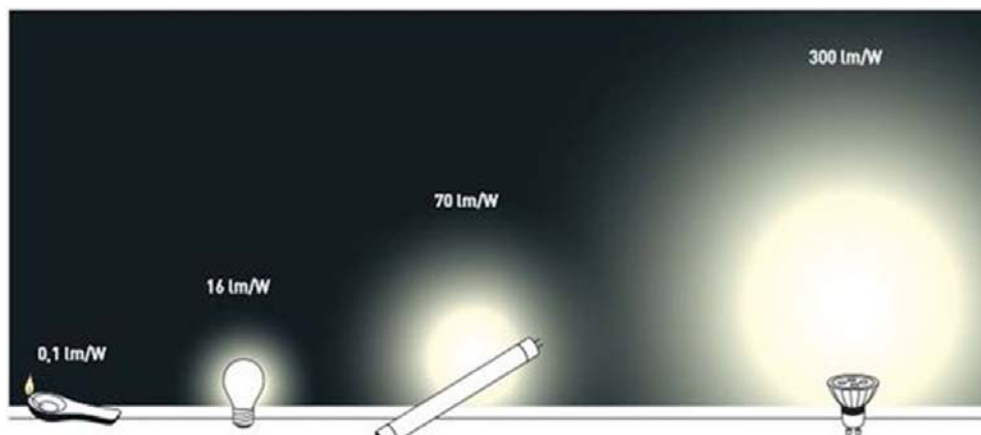


Figure 15. Comparaison des flux lumineux en lumen/Watt produits par la lampes à huile, l'ampoule incandescente, le tube luminescent et la diode LED bleue.

Conclusion

L'attribution du Prix Nobel de Physique en octobre 2014 a mis en avant l'intérêt de la mise au point de sources de lumière blanche constituées de diodes LED bleues **émettant à 450 nm** associées aux cristaux luminescents de grenat YAG dopé par l'ion Cérium Ce^{3+} . C'est une contribution humanitaire essentielle puisqu'un quart environ de la consommation d'électricité dans le monde est utilisée à des fins d'éclairage et que ces sources sont beaucoup moins consommatrices d'énergie que les éclairages traditionnels. En outre, les diodes LED ne polluent pas comme les tubes luminescents contenant du mercure, et peuvent même **être alimentées par des cellules solaires**. L'enjeu pour l'humanité est donc considérable.

