

Les luminophores

Claude Fouassier

Summary Phosphors

An overview of the characteristics required for application of luminescent materials in lighting and display is given. In recent years the research on phosphors has been stimulated by the development of flat displays. In lighting a challenge is to find materials appropriate for mercury-free lamps.

Mots-clés

Luminophores, éclairage, visualisation, cathodoluminescence, écrans plats.

Key-words

Phosphors, lighting, display, cathodoluminescence, flat-panel displays.

Les matériaux luminescents inorganiques comportent un ion luminescent généralement substitué à un ion de taille voisine dans un composé transparent appelé réseau-hôte ou matrice. Les principales familles d'ions luminescents sont données dans le *tableau I*. Sont également indiquées dans ce tableau, la nature des transitions électroniques mises en jeu, la variation du nombre quantique orbital l lors de la transition et la durée de vie τ de l'état excité (lorsqu'un ensemble d'ions est porté dans l'état excité, l'intensité de luminescence varie suivant la relation : $I = I_0 \exp(-t/\tau)$, I_0 intensité initiale). Une transition électronique est dite permise si elle a lieu entre des orbitales de parité opposée, c'est-à-dire si Δl est un nombre impair. En outre, le spin S doit rester inchangé. Les transitions satisfaisant à ces conditions donnent des bandes d'absorption intenses et des déclinés de luminescence très rapides (cas de Ce^{3+} par exemple). Des transitions interdites par ces règles peuvent avoir lieu en raison de mélanges avec des états de parité opposée ou de spin différents. Elles sont caractérisées en absorption par une faible intensité et en émission par une longue durée de vie de l'état excité. On désigne sous le nom de luminophores (en anglais « phosphors »), les matériaux luminescents utilisés sous forme de poudres ou de couches minces pour l'éclairage, les écrans de visualisation, la radiologie, le codage optique, etc., et sous le nom de scintillateurs, les

cristaux luminescents utilisés pour la détection de rayonnements. Divers modes d'excitation de la luminescence sont utilisés pour la production de lumière dans les lampes fluorescentes ou les écrans émissifs : irradiation du luminophore par un rayonnement ultraviolet (photoluminescence) ou cathodique (cathodoluminescence), application d'un champ électrique (électroluminescence).

Pour une application à l'éclairage ou à la visualisation, la répartition spectrale de l'émission est un paramètre important. Lors d'une transition électronique entre orbitales de natures différentes, il se produit une modification de la distance d'équilibre entre l'ion luminescent et les anions voisins. La réorganisation de la liaison chimique entraîne une dissipation d'énergie sous forme de phonons (vibrations de réseau). La bande d'émission se situe donc à plus faible énergie (à plus grande longueur d'onde) que la bande d'absorption correspondante. La différence d'énergie porte le nom de décalage de Stokes. Plus grand est le décalage de Stokes, plus large est la bande d'émission. Le décalage de Stokes est négligeable pour les transitions entre orbitales 4f des lanthanides, modéré pour les transitions entre orbitales 3d des ions de transition tels que Mn^{2+} ou $5d \rightarrow 4f$ de Eu^{2+} , généralement fort pour les transitions $2p \rightarrow 2s$ des ions à doublet s^2 tels que Sb^{3+} ou l'émission de transfert de charge des groupements oxygénés d'ions de transition d^0 tels que WO_4^{2-} .

Tableau I - Principales familles d'ions luminescents, nature des transitions électroniques, variation du nombre quantique orbital lors de la transition et durée de vie de l'état excité.

Nature des ions	Transition	Δl	τ (s)
Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$3d \rightarrow 3d$	0	Mn^{2+} 10^{-2} - 10^{-1} ($\Delta S = 1$)
Cu^+	$4s \rightarrow 3d$	2 ($\Delta S = 1$)	10^{-5} - 10^{-4}
Ag^+	$5s \rightarrow 4d$	2	10^{-6} - 10^{-5}
In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+}	$5p \rightarrow 5s$	1 ($\Delta S = 1$)	
Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}	$6p \rightarrow 6s$	1 ($\Delta S = 1$)	Bi^{3+} 10^{-6} - 10^{-5}
Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}	$4f \rightarrow 4f$	0	10^{-4} - 10^{-2}
Ce^{3+}	$5d \rightarrow 4f$	1	$2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-8}$
Eu^{2+}			$5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-6}
Groupements titanate, zirconate, vanadate, niobate, tantalate, tungstate, uranate	transfert de charge O \rightarrow M	($\Delta S = 1$)	VO_4^{3-} 10^{-3} WO_4^{2-} 10^{-5}

Luminophores pour l'éclairage

Dans les lampes fluorescentes, les luminophores convertissent le rayonnement ultraviolet produit par une décharge électrique dans de la vapeur de mercure. Dans le cas des lampes utilisées pour l'éclairage intérieur, la majeure partie du rayonnement du mercure (75 %) se situe à 254 nm. Les luminophores sont déposés sur la paroi interne du tube de verre. Un luminophore doit combiner des propriétés d'absorption élevées à 254 nm et une probabilité élevée de désexcitation radiative de l'ion luminescent. En négligeant les pertes, le rendement quantique de conversion (rapport du nombre de photons émis au nombre de photons incidents) est :

$$\eta_{\text{conv.}} = A \cdot \eta_{\text{rad.}}$$

A : probabilité d'absorption des photons incidents,

$\eta_{\text{rad.}}$: probabilité pour que l'ion luminescent porté dans l'état excité revienne à l'état fondamental avec émission d'un photon.

Un rendement élevé nécessite donc que la bande d'absorption à la longueur d'onde d'excitation corresponde à une transition permise. Si les propriétés d'absorption de l'ion luminescent sont insuffisantes à 254 nm, il peut être excité par l'intermédiaire d'un ion dit sensibilisateur absorbant fortement à cette longueur d'onde. L'énergie absorbée par cet ion peut être transmise à l'ion luminescent par des processus radiatifs ou non radiatifs. La condition nécessaire est que son émission se situe dans le domaine de longueur d'onde d'absorption de l'ion luminescent.

Des rendements de conversion de 75 à 80 % sont atteints avec les luminophores utilisés en éclairage.

La qualité d'une lampe est donnée par son rendement lumineux, exprimé en lumens/watt, qui tient compte de la sensibilité de l'œil aux longueurs d'onde des photons émis, et par le rendu des couleurs, qui s'apprécie à l'aide d'un paramètre R_c égal à 100 si la couleur d'un objet éclairé par la lampe est identique à celle observée sous irradiation par le rayonnement du corps noir. Une lumière blanche peut être obtenue à l'aide d'un matériau dont le spectre d'émission recouvre le spectre visible. C'est le cas de l'halogénophosphate de calcium activé avec les ions luminescents Sb^{3+} et Mn^{2+} : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ ($\text{X}=\text{F},\text{Cl}$). L'émission de l'antimoine, maximum à 490 nm, est très large en raison d'un très fort décalage de Stokes et s'étend de 400 à 600 nm. L'émission du manganèse sensibilisée par l'antimoine recouvre les grandes longueurs d'onde, 550 à 750 nm. Ce luminophore ne peut associer un rendement lumineux élevé et un bon rendu des couleurs ($R_c = 60$ pour $\eta_{\text{lum.}} = 80 \text{ lm/W}$).

Des caractéristiques supérieures ($R_c = 85$ et $\eta_{\text{lum.}} = 100 \text{ lm/W}$) peuvent être obtenues avec un mélange de trois luminophores à base de terres rares émettant dans un étroit domaine de longueur d'onde dans le bleu, le vert et le rouge, au voisinage respectivement de 450, 550 et 610 nm.

Le bleu est obtenu avec l'ion Eu^{2+} dans $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ou $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ excité par absorption du rayonnement du mercure par une bande $4f \rightarrow 5d$ de l'euporium. Le vert est donné par le terbium dans $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $(\text{Ce},\text{Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ou $(\text{La},\text{Ce})\text{PO}_4$. Le cérium joue le rôle de sensibilisateur (absorption également par une transition $4f \rightarrow 5d$). Le rouge est obtenu avec l'ion Eu^{3+} dans Y_2O_3 (absorption par une transition électronique de l'oxygène à l'euporium, dite de transfert de charge).

Le rendement lumineux de ces lampes dont l'utilisation se développe, est très supérieur à celui des lampes à incandescence qui est de l'ordre de 15 lm/W.

L'inconvénient des lampes fluorescentes est la présence de mercure, pouvant entraîner une contamination de l'environnement si les lampes usagées ne sont pas soigneusement récupérées. C'est pourquoi de nombreux travaux visent à permettre d'utiliser le rayonnement produit par une décharge dans des gaz rares comme source d'excitation. Le spectre d'émission du xénon, utilisé dans les panneaux de visualisation à plasma, comporte une raie à 147 nm et une bande centrée à 173 nm (domaine de l'ultraviolet du vide). Si le rendement quantique des luminophores était le même que sous excitation par le rayonnement du mercure, le rendement énergétique serait abaissé car l'écart entre l'énergie du photon d'excitation ($40\,000 \text{ cm}^{-1}$ à 254 nm, $58\,000 \text{ cm}^{-1}$ à 173 nm) et celle du photon de luminescence ($18\,000 \text{ cm}^{-1}$ à 550 nm) est perdu sous forme de chaleur. Des études sont menées pour obtenir des luminophores présentant des rendements quantiques supérieurs à 1.

Un nouveau type de lampe en développement est constitué par ailleurs par des diodes électroluminescentes émettant dans le bleu ou le proche ultraviolet et recouvertes de luminophores. Des matériaux excités efficacement dans ces domaines de longueur d'onde sont donc recherchés.

Luminophores pour écrans de tubes cathodiques

Les écrans de visualisation à couleurs comportent trois luminophores émettant dans le bleu, le vert et le rouge, au voisinage respectivement de 450, 530-540 et 610 nm. L'émission des luminophores bleu et rouge doit se situer dans un étroit domaine de longueurs d'onde car la sensibilité de l'œil devient très faible au-dessous de 450 nm ou au-dessus de 610 nm. Dans les téléviseurs à tube cathodique, le processus de cathodoluminescence comprend les étapes suivantes (figure 1a) :

- le faisceau d'électrons cède son énergie aux luminophores en transférant des électrons de la bande de valence à la bande de conduction du réseau-hôte et en générant des phonons ;
- l'énergie de recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous formés dans la bande de

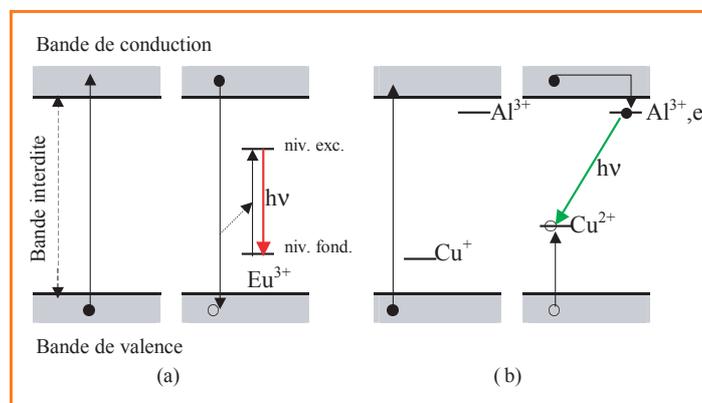


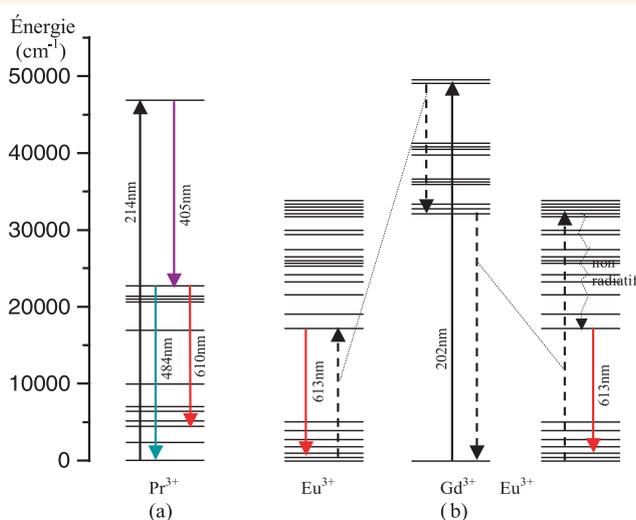
Figure 1 - Représentation schématique du mécanisme d'excitation des ions luminescents par l'intermédiaire de la bande de conduction dans le cas d'une transition intra-atomique : cas du luminophore rouge $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (a), et d'une transition de type donneur-accepteur : cas du luminophore vert $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ (b).

valence est cédée aux ions luminescents qui sont portés dans l'état excité ;

- les ions luminescents reviennent au niveau fondamental avec émission de photons.

Les rendements des deux dernières étapes peuvent atteindre près de 100 %. Le rendement de cathodoluminescence dépend alors essentiellement du nombre d'électrons transférés dans la bande de conduction. Celui-ci est d'autant plus grand que la largeur de la bande interdite est plus étroite. Une valeur légèrement supérieure à l'énergie des

Rendements quantiques de photoluminescence supérieurs à 1 dans le visible



Les ions lanthanides trivalents possèdent de nombreux niveaux d'énergie correspondant à diverses répartitions des électrons sur les orbitales de la sous-couche 4f partiellement remplie. La condition nécessaire pour que la probabilité de désexcitation radiative d'un niveau l'emporte sur la probabilité de désexcitation non radiative est que ce niveau soit séparé du niveau immédiatement inférieur par un large intervalle. Lorsqu'un ion est porté dans un niveau situé à haute énergie, il peut passer sur un niveau intermédiaire en émettant un premier photon, puis sur le niveau fondamental ou un niveau de basse énergie en émettant un second photon (*figure a*). Avec l'ion praséodyme dans YF_3 , le rendement du nombre de photons visibles émis par photon ultraviolet absorbé atteint 140 % mais le premier photon se situe à 405 nm, longueur d'onde non appropriée pour l'éclairage. Récemment, il a été montré qu'un rendement de 190 % pouvait être obtenu par transfert de l'énergie absorbée par un ion gadolinium à deux ions europium émettant essentiellement dans le rouge (*figure b*). La possibilité de désexcitation de l'ion luminescent avec un rendement supérieur à 1 ayant été démontrée, il est nécessaire de trouver des matériaux associant à cette caractéristique des propriétés d'absorption intenses dans l'ultraviolet du vide.

Pour en savoir plus

- Wegh R.T., Donker H., Oskam K.D., Meijerink A., Visible quantum cutting in Eu^{3+} - doped gadolinium fluorides via down-conversion, *Lumin J.*, **1999**, 82, p. 93.

rayonnements visibles est donc souhaitable. Par ailleurs, les fréquences de vibration de la matrice doivent être faibles afin de limiter les pertes résultant de la création de phonons. Les meilleurs rendements de cathodoluminescence sont obtenus avec comme matrices des sulfures tels que ZnS et CaS. La largeur de leur bande interdite correspond au proche UV et les énergies des phonons qui les caractérisent sont beaucoup plus faibles que dans les oxydes. Ils permettent d'obtenir des rendements énergétiques de l'ordre de 20 %. Les oxydes conduisent au maximum à des rendements de 8 %; les oxysulfures donnent des valeurs intermédiaires.

Les matériaux cathodoluminescents utilisés en télévision sont ZnS:Ag,Cl pour le bleu, ZnS:Cu,Al pour le vert et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ pour le rouge. La luminescence des sulfures ZnS:Ag,Cl et ZnS:Cu,Al n'est pas due à des transitions internes à un ion comme dans le cas des autres familles de luminophores, mais est de type donneur-accepteur (*figure 1b*). Un électron transféré dans la bande de conduction est capturé par l'ion donneur, Cl^- substitué à S^{2-} , Al^{3+} substitué à Zn^{2+} ; le trou formé dans la bande de valence est capturé par l'ion Ag^+ ou Cu^+ qui passe à l'état divalent. L'énergie de la transition du donneur à l'accepteur est dissipée par émission d'un photon.

L'utilisation de téléviseurs de grande taille (1 à 1,5 m de diagonale) basés sur la technique de la projection d'écrans de tubes cathodiques ou de cristaux liquides se développe, en particulier aux États-Unis. La luminosité des tubes cathodiques devant être très grande, les matériaux luminescents sont soumis à un bombardement électronique intense. Les luminophores précédents sont peu appropriés car leur rendement diminue aux fortes irradiations. Les causes de ce phénomène (appelé saturation de la luminescence) sont diverses : nombre insuffisant d'ions luminescents, diminution de la probabilité de désexcitation radiative en raison de l'échauffement de l'écran... Les composés oxygénés activés aux terres rares tels que $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ ou $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ pour le vert ou $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour le rouge présentent en revanche une variation linéaire de la luminance en fonction du nombre d'électrons incidents.

Luminophores pour écrans plats

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux ont porté sur les écrans plats émissifs. La taille des écrans à cristaux liquides est en effet limitée. Par ailleurs, certaines applications professionnelles requièrent des caractéristiques spécifiques telles que grand angle de vue, robustesse... Plusieurs techniques ont été développées : les panneaux à plasma, les écrans à effet de champ, encore appelés à micro-pointes, les écrans électroluminescents... Chaque technique nécessite des matériaux luminescents présentant des caractéristiques adaptées au mode d'excitation.

Écrans à plasma

Les panneaux à plasma sont principalement destinés à la télévision grand public. Des écrans de 50 à 130 cm de diagonale ont été récemment commercialisés. Les luminophores sont excités par le rayonnement produit par une décharge électrique dans le mélange néon-xénon. Son domaine de longueur d'onde s'étend de 147 à 190 nm. Une large bande interdite de la matrice est favorable pour qu'un

luminophore présente un rendement de luminescence élevé dans ces conditions d'excitation :

- L'ion luminescent peut être excité directement dans le domaine de transparence de la matrice (c'est-à-dire aux longueurs d'onde correspondant à des énergies inférieures à la bande interdite). Ainsi, le borate YBO_3 est transparent au-dessus de 175 nm. Dans le cas du luminophore rouge $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, la fraction du rayonnement plasma située au-dessus de cette longueur d'onde peut être absorbée par la bande de transfert de charge de l'ion Eu^{3+} .
- Pour une excitation dans le domaine d'absorption de la matrice, la probabilité la plus grande de transfert à l'ion luminescent de l'énergie de recombinaison de l'électron transféré dans la bande de conduction avec le trou formé dans la bande de valence est généralement maximale au voisinage de la limite d'absorption. La diminution du rendement lorsque l'énergie des photons incidents est nettement supérieure à la bande interdite a deux origines : d'une part la dissociation des paires électron-trou, l'électron restant lié au trou par interaction coulombienne lorsqu'il est transféré au bas de la bande de conduction (transition excitonique), d'autre part une diminution de la profondeur de pénétration des photons incidents en raison de l'augmentation de l'absorption, ce qui entraîne une augmentation des pertes de surface. La largeur de la bande interdite de YBO_3 est bien adaptée puisqu'elle permet un maximum d'excitation par l'intermédiaire du réseau au voisinage de 170 nm, dans le domaine de longueur d'onde de plus forte intensité du rayonnement plasma.

Les luminophores actuellement utilisés sont $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ pour le bleu, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pour le vert et $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour le rouge (le borate est plus efficace que l'oxyde mais donne une couleur plus orangée, ce qui limite la restitution des couleurs). La répartition spectrale de l'émission des trois premiers est donnée à la figure 2.

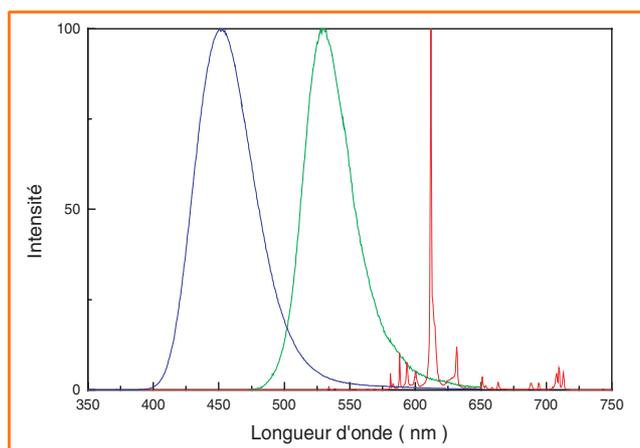


Figure 2 - Répartition spectrale de l'émission des luminophores pour panneaux à plasma.

bleu : $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, vert : $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, rouge : $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Écrans à micro-pointes

Les écrans à micro-pointes sont des écrans cathodiques fonctionnant, suivant les technologies adoptées, à des tensions d'accélération variant de quelques centaines à

quelques milliers de volts. Les électrons sont produits par effet de champ par une multitude de pointes (plus d'un millier par pixel) disposées à très faible distance des poudres luminescentes (par exemple 0,2 mm pour une tension de 400 V). Les écrans à micro-pointes présentent notamment l'intérêt d'une faible consommation électrique, d'un grand angle de vue (160°) et d'une possibilité d'utilisation dans un très large domaine de température (-50 à $+85^\circ\text{C}$).

La faible tension d'accélération des électrons incidents doit être compensée par un nombre d'électrons élevé. Tandis que dans un tube cathodique un point du luminophore est irradié pendant une durée de l'ordre de 10 nanosecondes lors du balayage de l'écran par le faisceau, le luminophore est ici irradié pendant environ 30 microsecondes. En raison de la faible tension d'accélération, la profondeur de pénétration des électrons dans le luminophore est faible, d'autant plus faible que le numéro atomique de ses constituants est élevé. Pour limiter la chute du rendement lumineux causé par le nombre insuffisant d'ions luminescents à l'état fondamental dans la zone irradiée, deux caractéristiques favorables sont une forte concentration en ions luminescents et une faible durée de vie de l'état excité. Un déclin rapide permettra à un ion luminescent donné d'être porté plusieurs fois à l'état excité durant le temps d'irradiation et donc d'émettre plusieurs photons. Ainsi, le rendement lumineux du luminophore vert $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\tau = 0,49 \mu\text{s}$, concentration en ions Eu^{2+} (taux de substitution aux ions Sr^{2+}) : $c = 4 \%$) commence à chuter pour une valeur de la densité de courant du faisceau d'électrons 10 fois plus élevée que pour le sulfure $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ ($\tau = 20 \mu\text{s}$, $c = 0,01 \%$) ou l'oxysulfure $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ($\tau = 500 \mu\text{s}$, $c = 0,65 \%$).

L'oxyde ZnO est utilisé dans les écrans monochromes. Parmi les luminophores pour écrans couleur, on peut citer $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ pour le bleu, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ pour le vert, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ pour le rouge.

Ainsi donc, les luminophores jouent un rôle important dans notre vie quotidienne. De nouveaux matériaux sont souhaités dans le domaine de l'éclairage, afin de rendre les lampes fluorescentes sans danger pour l'environnement, et dans celui de la visualisation afin d'améliorer les caractéristiques des nouveaux dispositifs à écran plat.

Claude Fouassier

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux*.



* ICMCB, CNRS UPR 9048, Université Bordeaux I, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Tél. : 05 56 84 83 39. Fax : 05 56 84 27 61.
fouass@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

Pour en savoir plus

- Blasse G., Grabmaier B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, 1994.
- Fouassier C., Luminescence, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, 1994, p. 1984.
- Ronda C.R., Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays, *Lumin. J.*, 1997, 72-74, p. 49.