

Les luminophores pour l'éclairage fluorescent

Bernard Moine

- Résumé** Le principe de l'éclairage fluorescent repose sur l'émission lumineuse des ions lanthanides excités par un rayonnement ultraviolet. Jusqu'à présent, ce rayonnement était produit par des vapeurs de mercure. Étant extrêmement toxique pour l'environnement, ce dernier doit être supprimé des nouvelles générations de lampes. Le xénon semble être le candidat le plus prometteur pour se substituer au mercure, mais son domaine d'émission plus énergétique induit un changement des transferts d'énergie de l'ultraviolet lointain au visible. Des travaux de recherche fondamentale sur de nouveaux matériaux sont menés dans les laboratoires français et étrangers et s'orientent vers des systèmes dans lesquels des « cascades » de photons se produiront, conduisant à l'émission de plusieurs photons pour chaque photon ultraviolet lointain absorbé.
- Mots-clés** Éclairage, luminophore, ultraviolet, cascade de photon, ions lanthanides.
- Abstract** Fluorescent lighting is due to the emission of lanthanides ions excited by an ultraviolet radiation. Until now, this radiation was produced by mercury vapors. Being extremely toxic for the environment, this last must be replaced by xenon in the new generation of lamps. Fundamental research tasks on new materials are undertaken in the French and foreign laboratories and direct themselves towards systems in which "cascades" of photons will occur, leading to the emission of several photons for each ultraviolet absorbed photon.
- Keywords** Lighting, phosphor, ultraviolet, cascade of photon, lanthanides ions.

Principe de l'éclairage fluorescent

Les luminophores sont des matériaux ayant comme principale propriété d'émettre de la lumière colorée après avoir absorbé de l'énergie fournie par une source excitatrice. Cette énergie excitatrice peut provenir soit d'un bombardement par des électrons, soit de rayonnements hautement énergétiques (rayons gamma, X ou ultraviolet). La recherche scientifique sur les luminophores a débuté il y a plus de cent ans et ils ont de nombreuses applications [1-2] : les sources de lumière que sont les lampes fluorescentes, les écrans d'affichage, les détecteurs de rayons X, l'ensemble des applications de marquage comme les peintures phosphorescentes, les marquages de timbres ou de billets de banque, etc.

Dans le cas de l'éclairage fluorescent, les luminophores sont des matériaux isolants qui n'absorbent pas la lumière visible et qui, par conséquent, se présentent sous la forme de poudres fines (grains de l'ordre du μm) et blanches (d'où l'aspect des tubes fluorescents). Lors de la synthèse de ces matériaux, on introduit volontairement des impuretés (*ions activateurs*) qui vont leur conférer leur propriété luminescente. Ces impuretés sont soit des ions de métaux de transition (comme le manganèse, le chrome...) ou plus souvent des ions lanthanides trivalents ou bivalents (comme l'euporium, le terbium...). Les ions impuretés, introduits en très faible quantité (quelques %), brisent la périodicité du réseau cristallin et leurs électrons se placent sur des niveaux d'énergie qui leur sont propres et qui se situent dans la bande interdite du matériau hôte, entre la bande de valence et la bande de conduction (voir *figure 1*). La plupart du

temps, ces électrons sont dans le niveau le moins énergétique que l'on désigne sous le nom de *niveau fondamental*, mais ils peuvent également se placer sur des



Figure 1 - Schéma de bandes d'énergie simplifié avec les niveaux d'un ion impureté qui se situent dans la bande interdite.

niveaux plus énergétiques dits « excités » tout en restant intimement liés à leur atome d'origine. C'est en absorbant l'énergie lumineuse que les électrons peuvent atteindre ces niveaux excités, et c'est en « retombant » sur l'état fondamental qu'ils cèdent, sous la forme d'un photon, l'énergie acquise précédemment.

Les émissions lumineuses des ions lanthanides présentent l'avantage de se faire sous forme de raies assez fines quasi-monochromatiques correspondant à des couleurs très saturées, ce qui permet, en utilisant des matériaux émettant respectivement dans le bleu, le vert et le rouge, de créer une lumière blanche donnant un excellent rendu des couleurs. Ceci est dû au fait que les transitions électroniques responsables de ces émissions se produisent entre les niveaux électroniques de la couche incomplète 4f, qui est protégée des influences des ions proches voisins au sein du matériau par les couches électroniques pleines 5s et 5p. Cependant, les transitions électroniques sont sujettes à des règles de sélection sur la parité et sur le spin, qui font que celles des ions lanthanides sont faiblement permises [3]. Ceci se traduit par des rendements lumineux relativement peu élevés.

Les lampes fluorescentes actuelles

Dans les lampes fluorescentes utilisées jusqu'à présent, les photons excitateurs sont issus d'une décharge électrique dans un gaz qui contient un peu de mercure. Les photons ultraviolets de longueur d'onde de 254 nm émis par les atomes de mercure excités sont absorbés par les luminophores qui recouvrent la face interne de la lampe. Ce mécanisme est relativement efficace, mais présente un inconvénient majeur : le mercure est extrêmement nocif pour l'environnement et le traitement des lampes usagées coûte très cher. Il devient donc nécessaire d'utiliser une source excitatrice non polluante et c'est le mélange xénon-néon qui semble le plus adéquat, mais l'efficacité de la décharge est moindre que celle du mercure et de plus, l'émission ne se produit plus dans le domaine ultraviolet, mais dans celui de l'ultraviolet lointain (UVL), entre 145 et 180 nm (figure 2). Ceci a une conséquence immédiate : les lampes sont moins performantes car les luminophores ont été optimisés pour une excitation à 254 nm et les processus d'excitation sont différents dans l'UVL. Il faut donc étudier le comportement des luminophores dans ces conditions particulières et développer de nouveaux matériaux mieux adaptés à ce mode de fonctionnement.

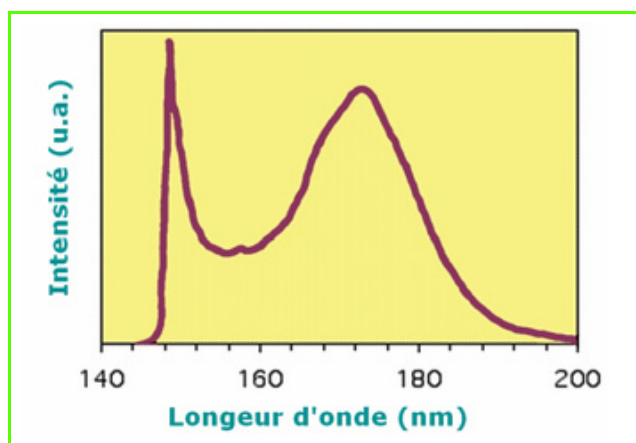


Figure 2 - Émission du mélange xénon-néon.

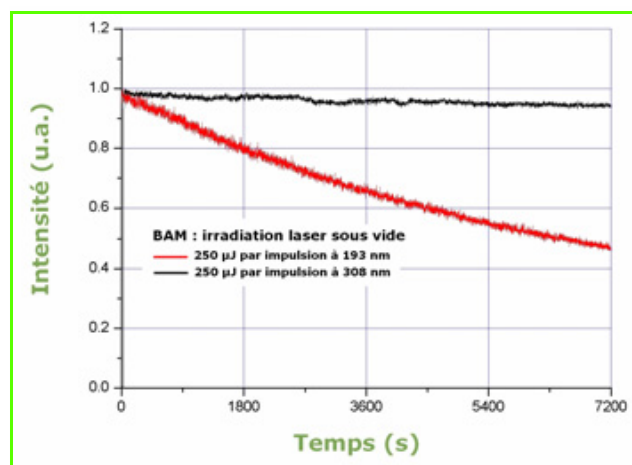


Figure 3 - Vieillessement du $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) sous deux excitations distinctes.

La courbe noire est obtenue par une excitation dans le proche ultraviolet (308 nm) ; la courbe rouge, par une excitation dans l'ultraviolet lointain (193 nm).

Il serait fastidieux de donner une liste exhaustive des luminophores utilisés de nos jours dans les lampes fluorescentes tant ils sont nombreux. Cependant, on peut retenir que les principaux sont, pour la plupart, des oxydes comme $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour le rouge, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ et $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pour le vert, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}^{2+}$ pour le bleu.

Certains d'entre eux, comme $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (connu sous le nom de BAM) ou $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ subissent un vieillissement accéléré sous irradiation UVL (voir figure 3), ce qui conduit à une dérive de la couleur blanche de la lampe. Des études récentes ont montré que ceci était dû à la formation de lacunes d'oxygène dans le matériau sous l'action du rayonnement UVL [4-5]. Ces lacunes sont des pièges à électrons très efficaces qui empêchent les migrations de charges dans le matériau et réduisent l'efficacité lumineuse de celui-ci. Il est cependant possible de limiter cet effet avec un enrobage des grains de luminophore par une fine couche d'oxyde qui réduit la désorption d'oxygène du luminophore.

Perspectives : augmenter le rendement énergétique

Le problème majeur des luminophores sous excitation UVL reste celui du rendement énergétique. En effet, le rendement de la décharge xénon-néon est de l'ordre de 10 %, une partie des photons UVL créés est perdue et le rapport énergétique entre un photon visible et un photon UVL est de l'ordre de 0,25, ce qui fait que le rendement énergétique final est inférieur à 2 %. Pour l'augmenter, les recherches actuelles s'orientent vers la synthèse de nouveaux matériaux dans lesquels d'une part, la perte d'énergie incombant au processus d'excitation soit minimale, et d'autre part, à l'absorption d'un photon UVL corresponde l'émission de plusieurs photons visibles (au moins deux). De tels matériaux permettront, à terme, de réduire notablement la consommation énergétique associée à l'éclairage.

Pour répondre à la première contrainte, il faut des matériaux à large bande interdite, c'est-à-dire des matériaux dans lesquels des photons de longueur d'onde comprise

entre 140 et 180 nm ne soient pas absorbés par la matrice hôte afin de limiter la création de paires électron/trou pouvant donner lieu à des phénomènes de piégeage et donc à une perte d'énergie lumineuse. Il est également important de choisir des matrices dans lesquelles les probabilités de relaxations non radiatives soient les plus faibles possible afin d'en réduire l'effet néfaste sur le rendement lumineux. De plus, il faut sélectionner des ions lanthanides dont l'absorption des photons UVL émis par le mélange xénon-néon est forte.

L'émission en cascade de photons est le moyen de satisfaire la deuxième condition. Elle est en principe possible sur un même ion activateur. En effet, un électron transféré vers un niveau électronique hautement énergétique par l'absorption d'un photon UVL peut rejoindre le niveau fondamental de l'ion *via* un niveau intermédiaire en émettant deux photons successivement. Cependant, il est difficile de contrôler la couleur de l'émission lumineuse dans un tel système, les deux photons émis ayant le plus souvent des longueurs d'onde différentes. Ceci a été observé pour la première fois dans le matériau $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ [6-7]. Un mécanisme impliquant deux types d'ions activateurs est donc préférable. Le premier ion se charge de l'absorption du rayonnement UVL et du transfert de l'énergie successivement à deux ions activateurs de l'autre type. Ainsi, l'émission des deux photons pouvant se produire à partir d'un même niveau électronique, la couleur générée est plus saturée. Un tel mécanisme a été observé dans $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ [8]. Le schéma des niveaux électroniques correspondant à ce système est présenté sur la *figure 4*. Le gadolinium absorbe un photon dans son niveau ^6G , puis transfère une partie de l'énergie vers un premier ion europium par un mécanisme de relaxation croisée (1) et transfère l'énergie restante vers un deuxième ion europium (2). On obtient alors deux ions europium dans leur niveau excité $^5\text{D}_0$ qui émettent alors deux photons rouges (620 nm). Dans ces conditions, le rendement quantique de ce matériau est proche de 200 %, mais l'absorption du niveau ^6G du gadolinium étant relativement faible, le rendement lumineux n'est que de 32 % [9].

Afin d'accroître le rendement lumineux des matériaux luminescents, les recherches actuelles s'orientent donc vers des matériaux dans lesquels l'ion sensibilisateur (Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} ...) aura une forte absorption dans le domaine UVL et sera capable de transférer son énergie efficacement aux ions émetteurs. Cette forte absorption peut se faire *via* les transitions permises du type $4f \rightarrow 5d$ des ions lanthanides trivalents et les ions émetteurs retenus seront vraisemblablement : Eu^{3+} pour le rouge, Tb^{3+} pour le vert et Tm^{3+} pour le bleu. La position énergétique des bandes « d » des ions activateurs étant très sensible à l'environnement cristallin, les matrices hôtes seront choisies de manière à ce que ces bandes se positionnent de façon à rendre le transfert par relaxation croisée le plus efficace possible. Il faut également réduire au maximum les probabilités des transitions non radiatives : en ce sens, les matériaux fluorés apparaissent comme les plus souhaitables, d'autant plus que leur bande interdite (voir *figure 1*) est plus large que celle des matrices oxygénées.

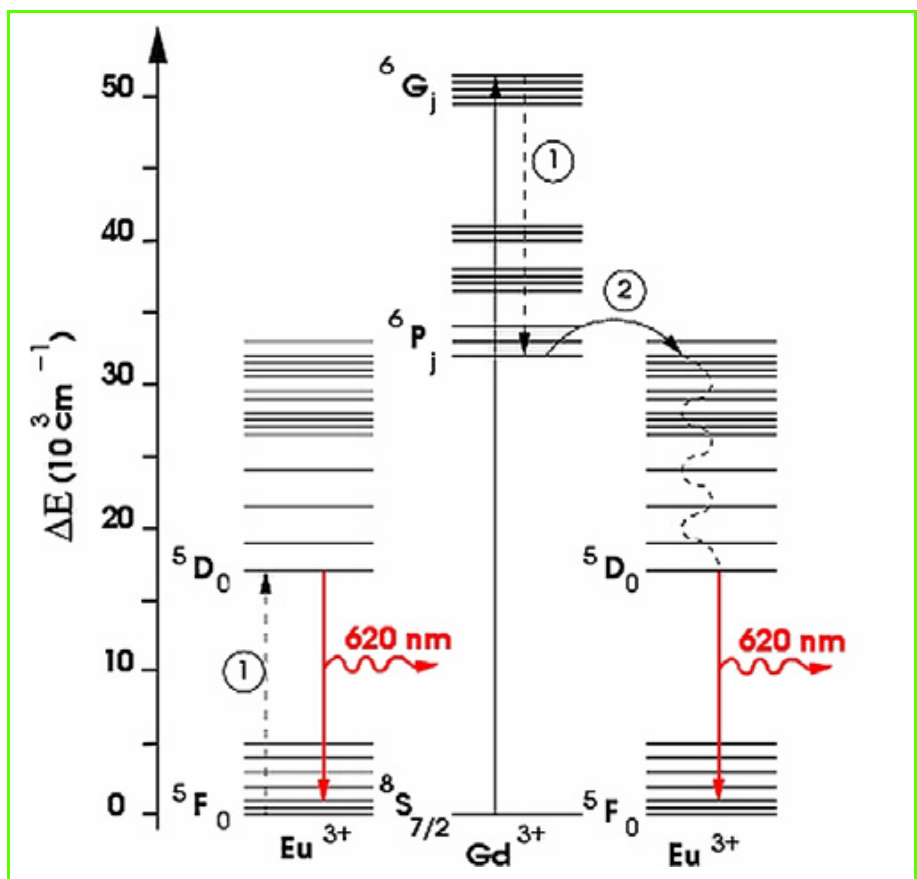


Figure 4 - Émission de photons en cascade dans $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$. Schéma simplifié des niveaux d'énergie.

De nombreux laboratoires dans le monde travaillent sur ces nouveaux matériaux luminescents, car les enjeux économique et écologique sont considérables. Éclairer plus en consommant et en polluant moins est un challenge que la recherche fondamentale se doit de relever dans les prochaines années.

Références

- [1] Fouassier C., Les luminescents, *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 98.
- [2] Shionoya S., Yen W.M., *Phosphor Handbook*, CRC Press, 1998.
- [3] Di Bartolo B., *Optical Interactions in Solids*, Wiley and Sons, New York, 1968.
- [4] Bizarri G., Moine B., *J. Applied Phys.*, 2005, 98, p. 1.
- [5] Moine B., Bizarri G., *Optical Mat.*, 2006, 28, p. 587.
- [6] Piper W.W., de Lucas J.A., Ham F.S., *J. Lumin.*, 1974, 8, p. 344.
- [7] Sommerdijk J.L., Bril A., de Jager A.W., *J. Lumin.*, 1974, 8, p. 341.
- [8] Wegh R.T., Donker H., Oskam K.D., Meijerink A., *J. Lumin.*, 1999, 82, p. 93.
- [9] Feldmann C., Jüstel T., Ronda C.R., Wiechert D.U., *J. Lumin.*, 2001, 92, p. 245.



Bernard Moine

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents*.

* Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents, UMR CNRS 5620, Université Claude Bernard Lyon 1, 10 rue A.M. Ampère, 69622 Villeurbanne.
Courriel : moine@pcml.univ-lyon1.fr