Institut Mines-Télécom

sigma CLERMONT

Colloque scientifique de l'IMT

Matériaux pour la transition environnementale

8 octobre 2020

MATÉRIAUX LUMINESCENTS POUR L'ÉCLAIRAGE LED, UNE SOLUTION ÉCOÉNERGÉTIQUE !

Dr Damien BOYER

SIGMA Clermont

IMT Atlantique Bretagne-Pays de la Loire École Mines-Télécom · IMT Lille Douai École Mines-Télécom IMT-Université de Lille · IMT Mines Albi-Carmaux École Mines-Télécom · IMT Mines Alès École Mines-Télécom · MINES Saint-Etienne Une école de l'IMT · Institut Mines-Télécom Business School · TELECOM ParisTech Une école de l'IMT · TELECOM SudParis Une école de l'IMT · EURECOM · InSIC · MINES ParisTech · MINES nancy · ensiie · ARMINES · La recherche CARNOT pour les entreprises

SOMMAIRE

I

- INTRODUCTION
- Présentation de l 'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
- Le groupe Matériaux Luminescents (ML)
- Qu'est ce qu'un luminophore ?

II

- ECLAIRAGE LED
- Comparaison des technologies pour l'éclairage
- Conception de LEDs blanches
- Les paramètres photométriques

III

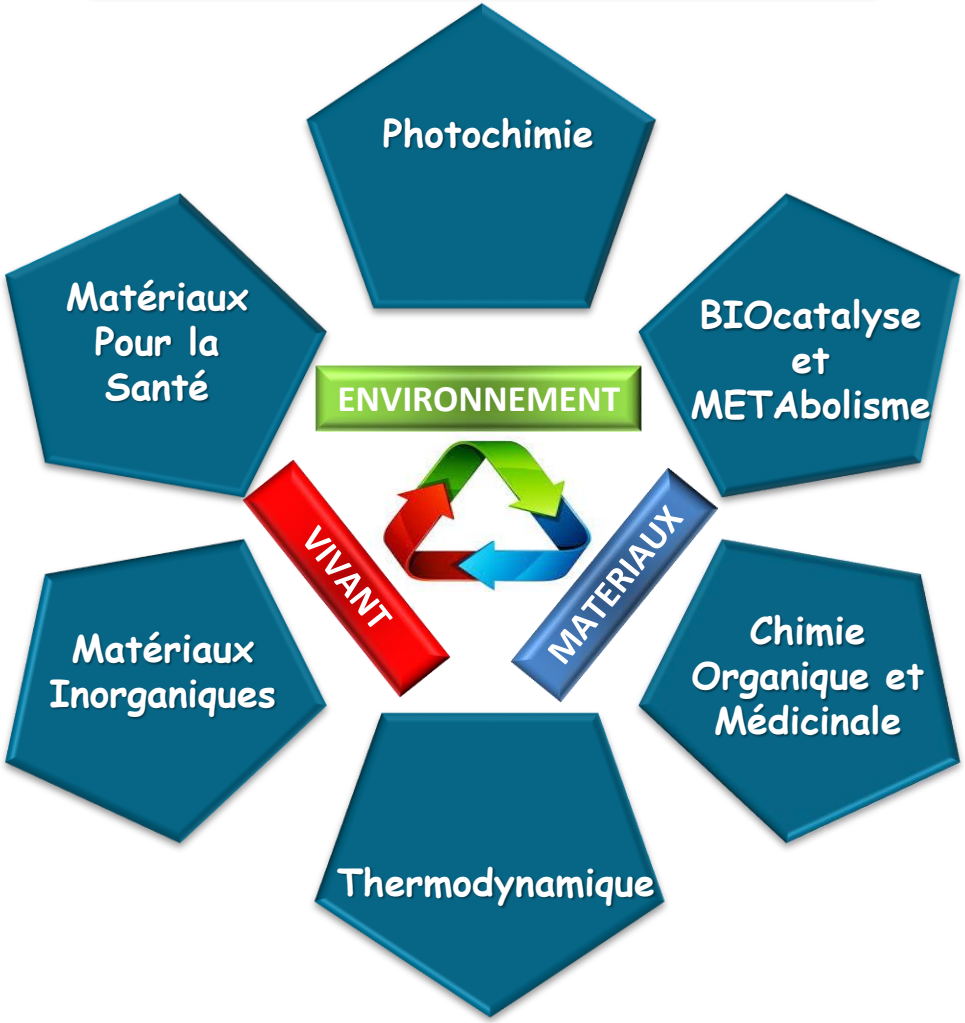
- LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED
- Luminophores inorganiques
- Luminophores sans terre rare

Institut Mines-Télécom

INTRODUCTION - Presentation de l'ICCF

6 Equipes de recherche
3 axes transverses

Personnels permanents	**121**
Pr et MCF UCA	53
Pr et MCF SIGMA Clermont	20
Chercheurs CNRS	18
Personnels techniques et administratifs	30
Personnels non permanents	**63**



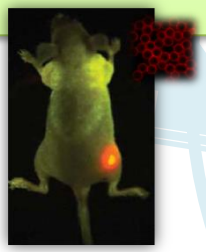
4 groupes thématiques:
- Fluoration et Matériaux Fluorés
- Hydroxydes Doubles Lamellaires
- MATEriaux Plasmas et Procédés
- Matériaux Luminescents

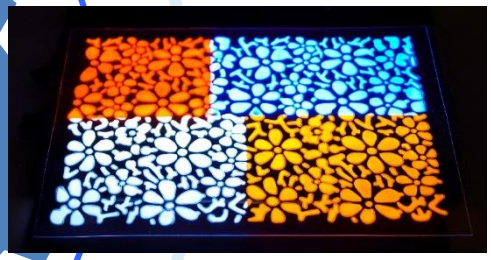
INTRODUCTION - Presentation du groupe ML

LUMINOPHORES
Synthèses, Mises en forme
Et Etudes Optiques

- ✓ Poudres (micro et nanométriques)
- ✓ Revêtements (spin et dip coating , spray)
- ✓ Films composites polymère/luminophore
- ✓ Formulation d'encre (sérigraphie, jet d'encre)

- ✓ Voie solide (céramisation)
- ✓ Procédé sol-gel
- ✓ Voie hydrothermale
- ✓ Synthèse micro-onde
- ✓ Microémulsion



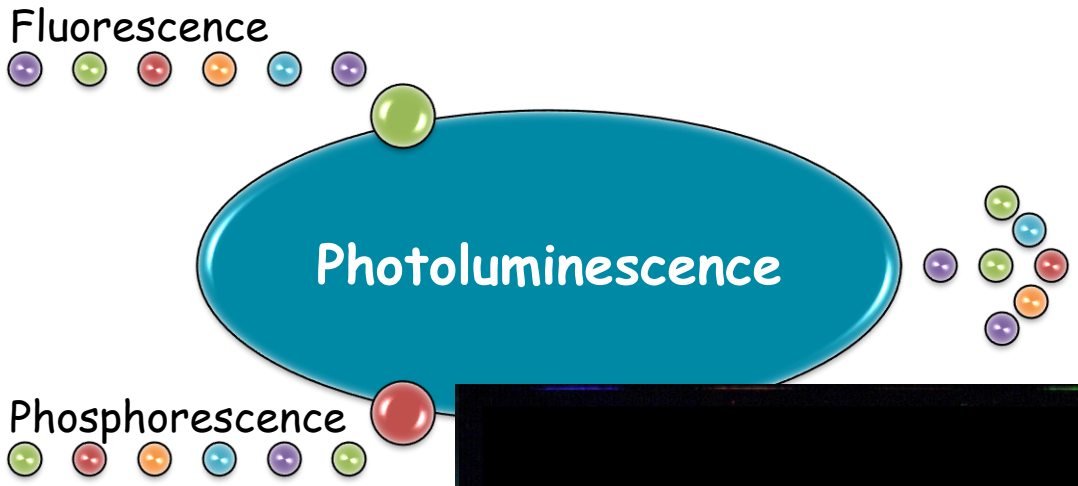


Applications

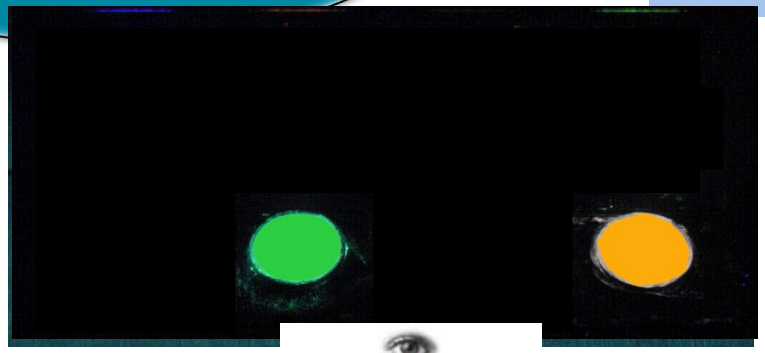
- ✓ Eclairage et affichage LED
- ✓ Marquage biologique et anti-contrefaçon (sécuritaire)
- ✓ Signalétique et décoration
- ✓ Textiles intelligents

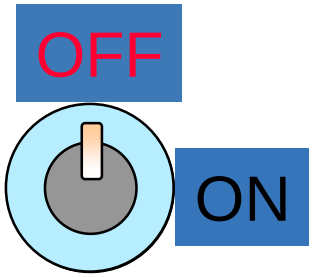
- ✓ Spectres d'émission et d'excitation
- ✓ Rendements quantiques lumineux
- ✓ Paramètres photométriques
- ✓ Durée de vie des déclins
- ✓ Durabilité dans les conditions d'usage

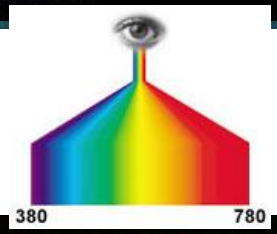
INTRODUCTION – qu'est ce qu'un luminophore ?

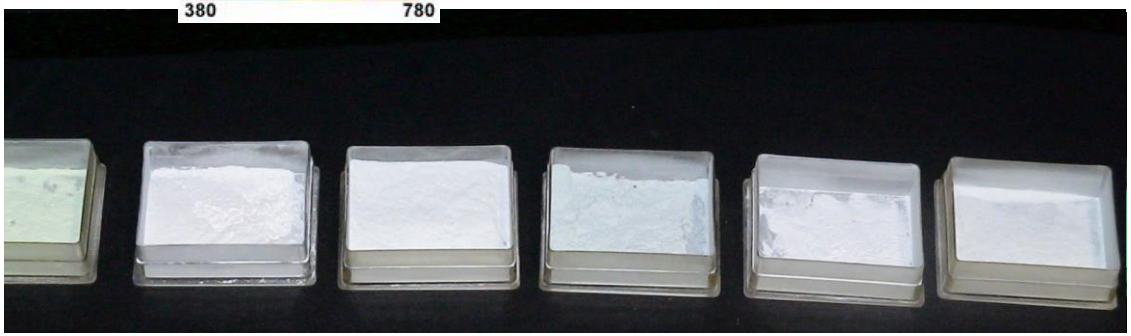


Un luminophore possède la propriété d'absorber de l'énergie photonique fournie par une source incidente et de la convertir sous forme d'émission lumineuse









INTRODUCTION – qu'est ce qu'un luminophore ?

Matrices hôtes inorganiques

Matrices oxydes

Borates(YBO_3, Y_3BO_6)

Aluminates ($Y_3Al_5O_{12}$)

Phosphates ($LaPO_4$)

Titanates ($CaTiO_3$)

Silicates (Lu_2SiO_5)

Matrices fluorures

$LiLnF_4$, $NaLnF_4$, LnF_3 (Ln = Y, Gd, Lu)

ASi_2F_6 (A = Na et K)

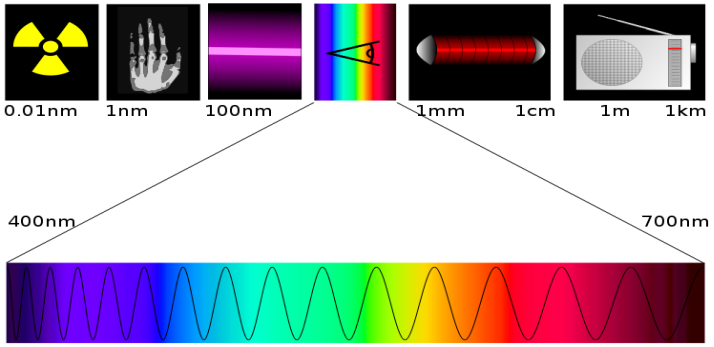
Ions activateurs

Ions de terres rares

Tb^{3+}, Eu^{3+}, Ce^{3+}, Eu^{2+} …

Ions de métaux de transitions

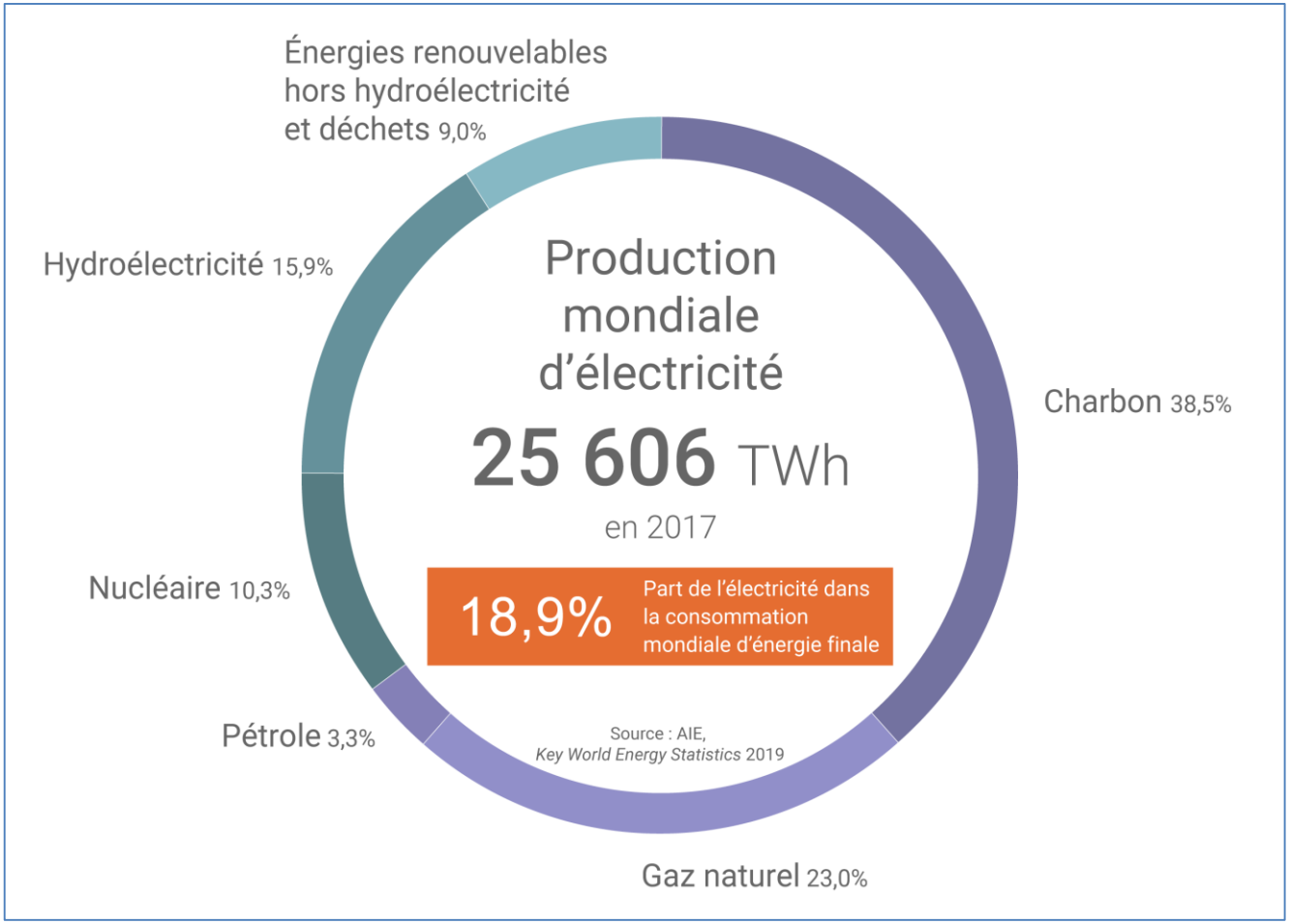
Mn^{4+}, Cr^{3+}…



Autres familles de luminophores

- Nanocristaux de semiconducteur (Quantum dots)
- Matériaux hybrides luminescents: hydroxydes doubles lamellaires (HDL) / fluorophores, hybrides organosiliciés avec complexes de terre rare
- Matériaux organiques: fluorophores, complexes organiques de terre rare

ECLAIRAGE LED - Comparaison des technologies

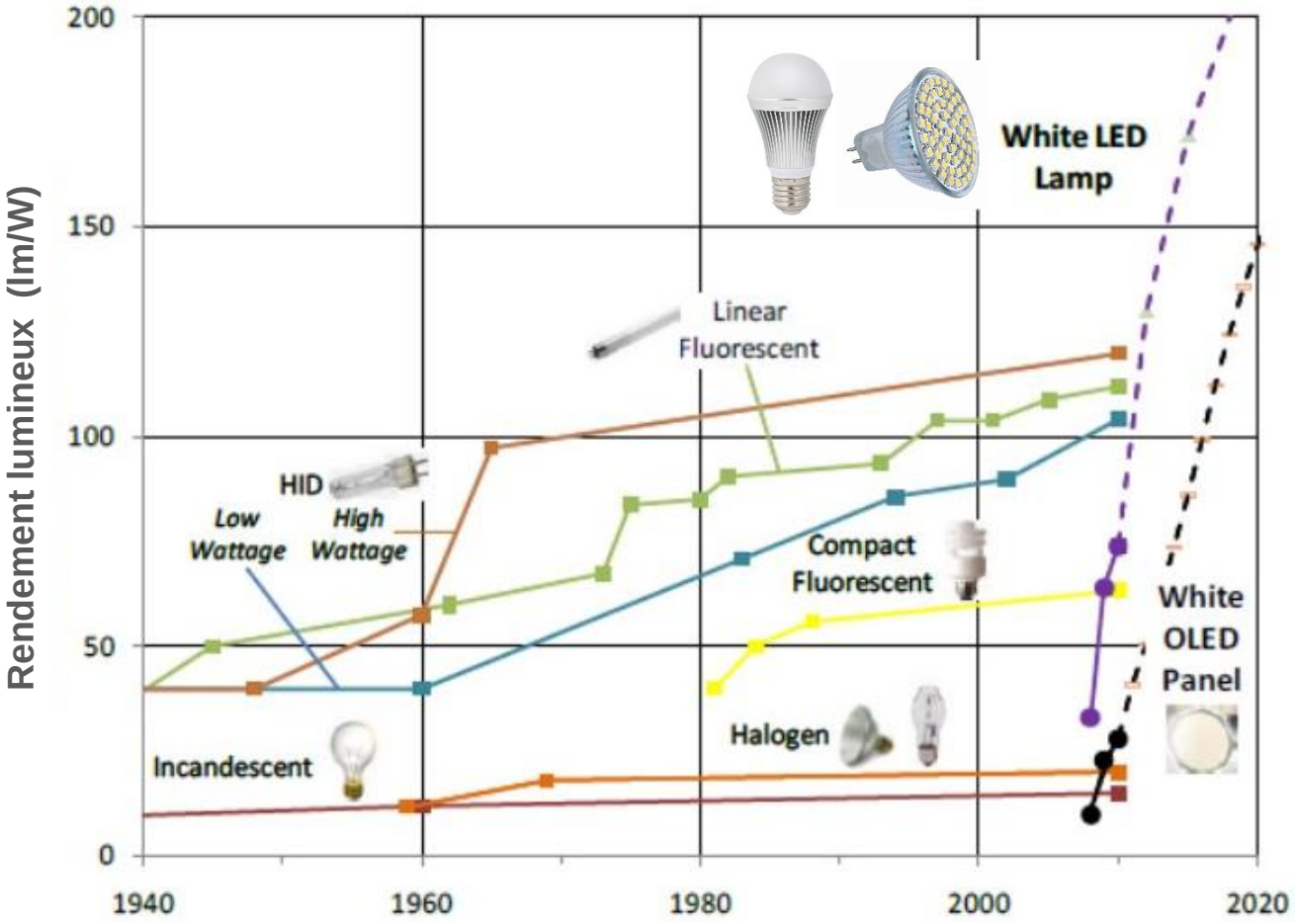


Eclairage

15% consommation d'électricité globale (moyenne domaine tertiaire et résidentiel)

ECLAIRAGE LED - Comparaison des technologies

Evolution des dispositifs d'éclairage au cours du 20ème siècle



Dispositifs d'éclairage

- Lampe à incandescence
- Lampe halogène
- Lampe fluo compacte
- LED blanche

Conditions d'amélioration

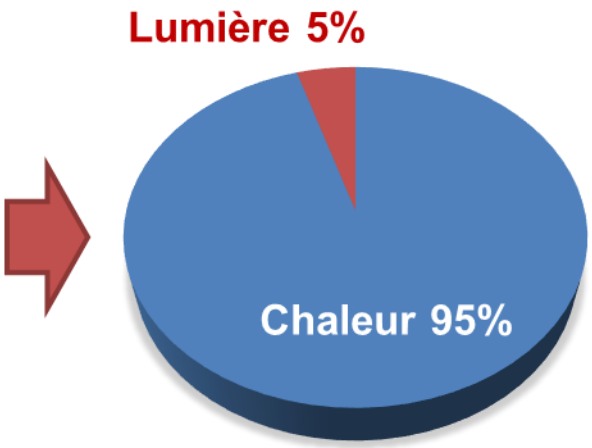
- Efficacité lumineuse
- Economie d'énergie
- Longue durée de vie
- Qualité colorimétrique

ECLAIRAGE LED - Comparaison des technologies

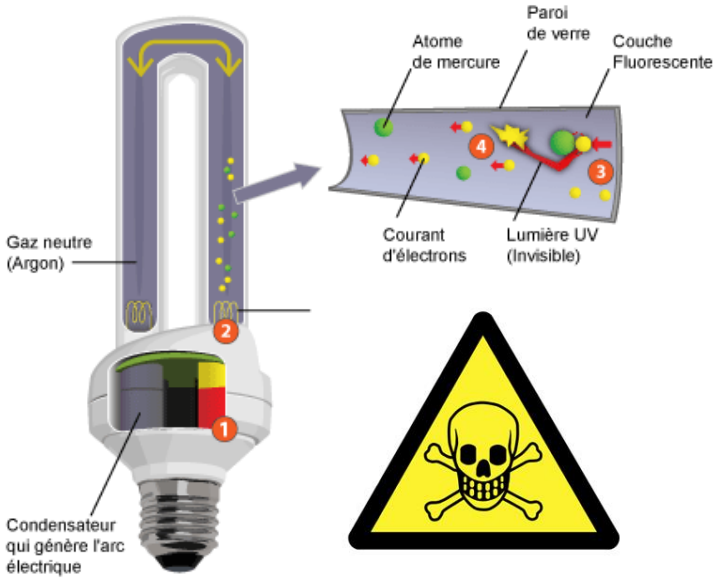
Action de l'UE pour le climat & l'environnement à l'horizon 2020

Commission européenne

- ✓ Réduire l'émission de CO_2
- ✓ Réduire la consommation énergétique
- ✓ Améliorer l'efficacité énergétique



« Consommation excessive d'énergie »



« Présence de mercure »

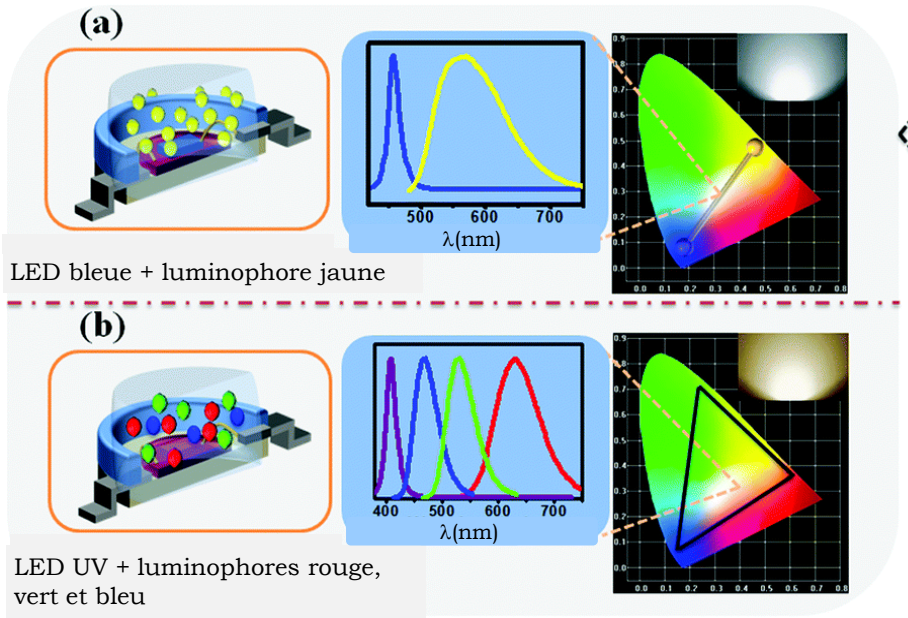
ECLAIRAGE LED - Comparaison des technologies

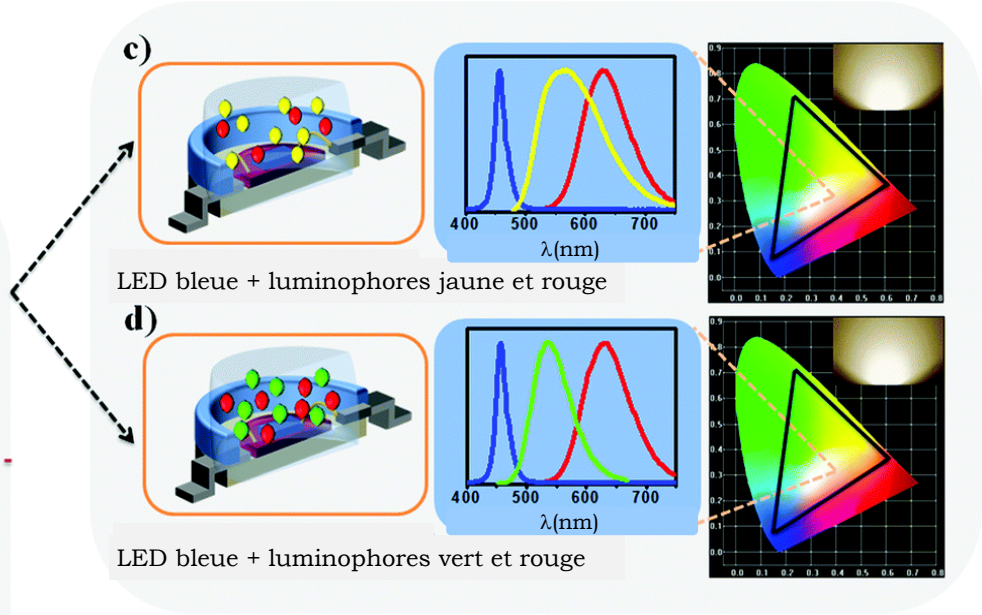
Diodes électroluminescentes → **Peu énergivores** + **Sans Hg & recyclables à 98%** = **Alternative « verte »**

	Incandescent lamps (100 W)	Halogen lamps (100 W)	CFLs (100 W)	White LEDs (100 W)
Luminous efficacy (lm/W)	12	17	68	**150**
Energy consumption per year (KWh)	37	26	7	**4**
Lifetime (hrs)	1000	2000	8000	**> 50000**

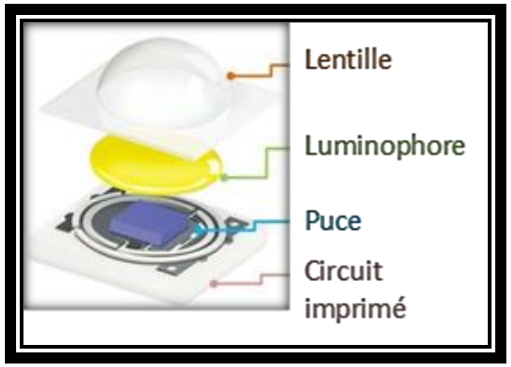
ECLAIRAGE LED – Conception de LEDs blanches

Association de LEDs bleue ou UV avec un ou plusieurs luminophores

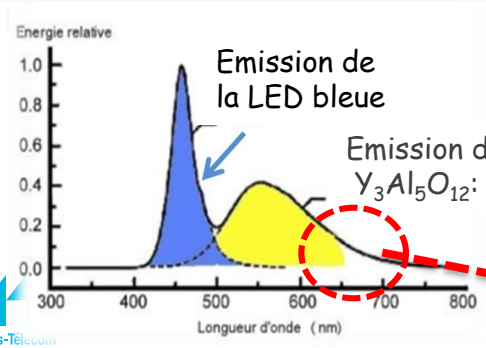




Architecture d'une LED Blanche conventionnelle



Spectre d'émission d'une LED blanche conventionnelle



LED bleue + luminophore jaune

(InGaN LED + $Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+})

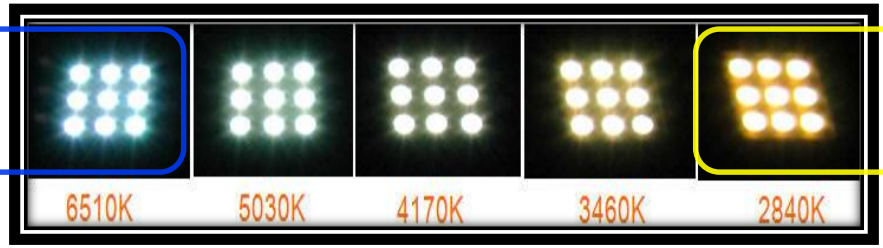
Faible contribution dans le domaine du rouge

ECLAIRAGE LED – Les paramètres photométriques

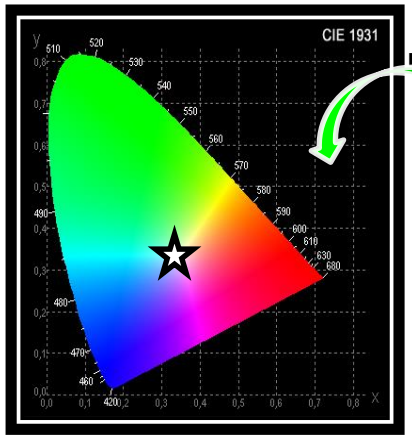
- **IRC** = indice de rendu des couleurs
  IRC=100 → lumière du jour

- **T_c** (Kelvin)= température de couleur
  $T_c \approx 5000K$ → lumière du jour par temps clair

teinte bleutée, dite « froide »



teinte jaunâtre, dite « chaude »

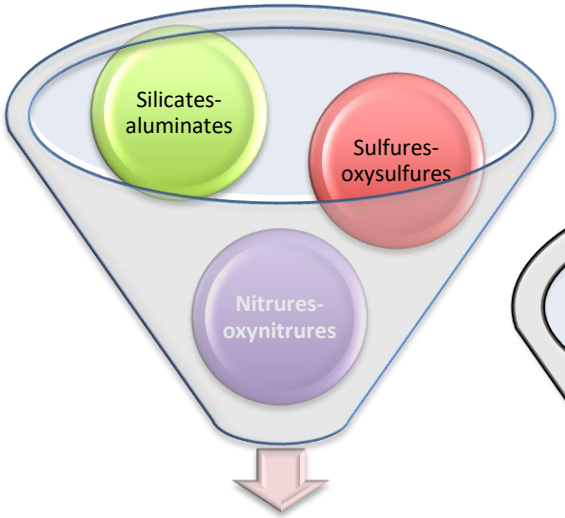


- **(x,y)** = coordonnées trichromatiques
  (1/3;1/3) → blanc de référence

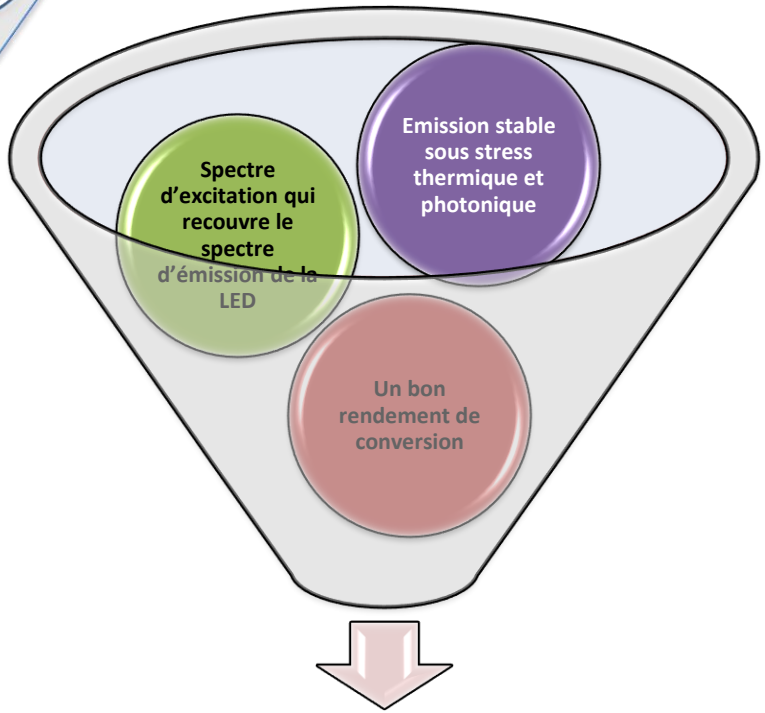
Efficacité lumineuse ($lm.W^{-1}$) → quantifie ce que l'œil voit (lumen) sur ce que la source lumineuse consomme (Watt).

LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

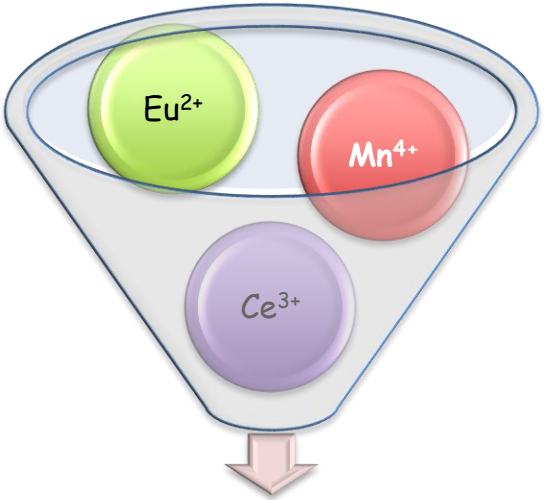
Il existe de nombreuses combinaisons ***matrices hôte-ions dopants*** mais seulement une poignée sont utilisées comme luminophores dans l'éclairage à LEDs……
POURQUOI ?



Matrices hôtes



Les luminophores pour l'Eclairage LED



Ions dopants(bandes d'émission larges)

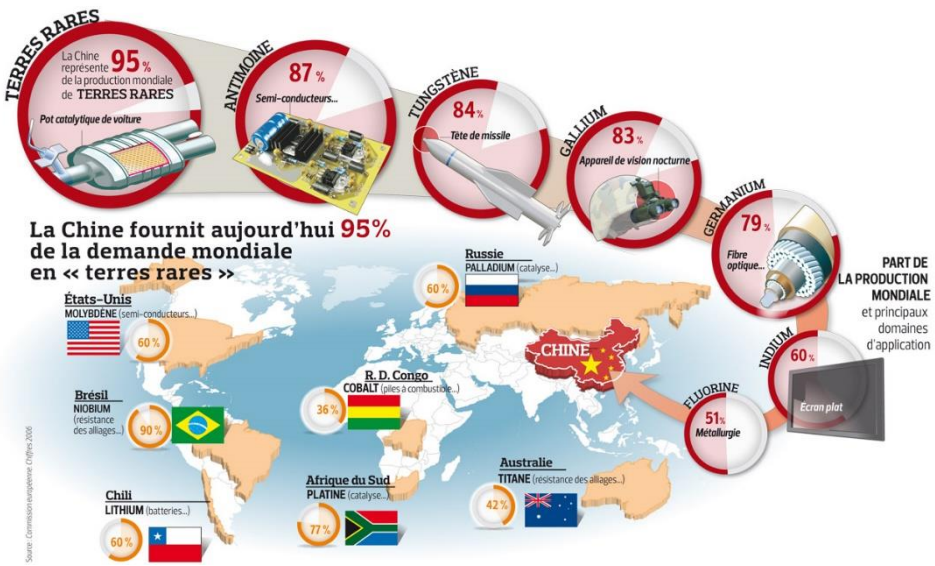
LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

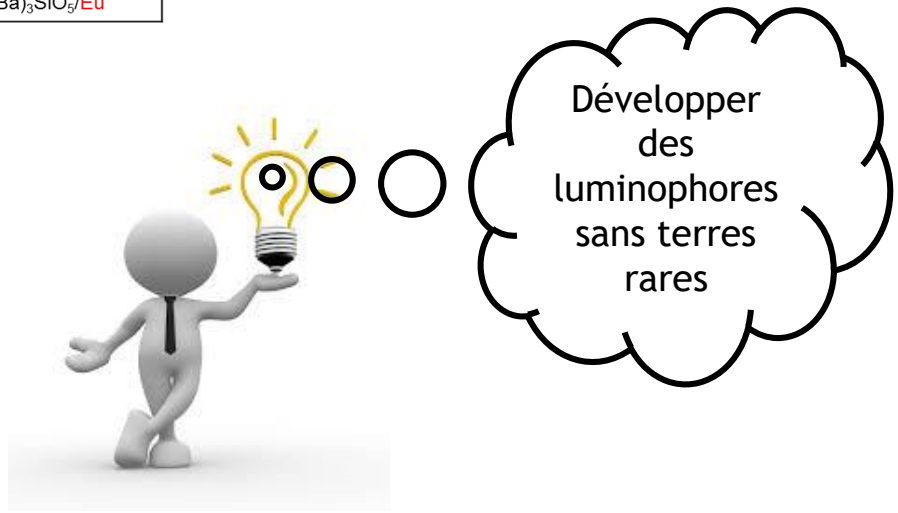
Les luminophores commerciaux associés aux LEDs bleues/UV

LED	Phosphors	Chemical compositions
UV	Blue-emitting	$(Sr,Ca,Ba,Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2/Eu$
		$(Ba,Sr)MgAl_{10}O_{17}/Eu$
		$(Sr,Ba)_3MgSi_2O_8/Eu$
	Green-emitting	$SrSi_2O_2N_2/Eu$
		$Ba_3Si_6O_{12}N_2/Eu$
		$BaMgAl_{10}O_{17}/Eu,Mn$
		$SrAl_2O_4/Eu$
	Red-emitting	$(Sr,Ca)S/Eu$
		$(Ca,Sr)_2Si_5N_8/Eu$
		$CaAlSiN_3/Eu$
		La_2O_2S/Eu

LED	Phosphors	Chemical compositions
Blue	Green-emitting	$Y_3(Al,Ga)_5O_{12}/Ce$
		$SiGa_2S_4/Eu$
		$(Ba,Sr)2SiO_4/Eu$
	Yellow-emitting	$(Y,Gd)_3Al_5O_{12}/Ce$
		$Tb_3Al_5O_{12}/Ce$
		$CaGa_2S_4/Eu$
		$(Sr,Ca,Ba)_2SiO_4/Eu$
	Red-emitting	$(Sr,Ca)S/Eu$
		$(Ca,Sr)_2Si_5N_8/Eu$
		$CaAlSiN_3/Eu$
		$(Sr,Ba)_3SiO_5/Eu$

Terres rares → Europium (Eu) , Cerium (Ce)





LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

Voie de synthèse
Formulation, structuration de surface de revêtements luminescents

- ✓ ***Amélioration des performances des luminophores existants.***
- ✓ ***Développement de nouveaux luminophores et des luminophores avec moins ou pas de terres rares.***
- ✓ ***Utiliser cette association LEDs bleues et ou UV pour accéder à d'autres marchés que celui de l'éclairage grand public***

Nouveaux Luminophores:
Hybrides organiques-inorganiques, QDs

*Eclairage horticole
*Eclairage adapté aux rythmes circadiens des individus
*Eclairage et dépollution de l'air etc..

LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

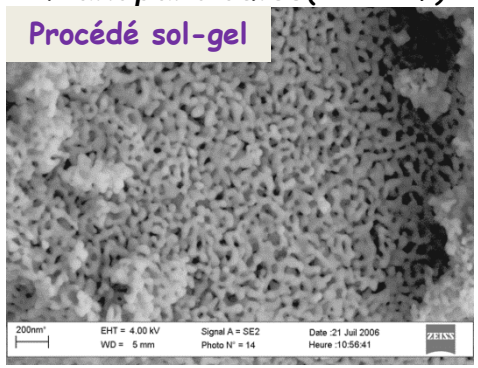
$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce)

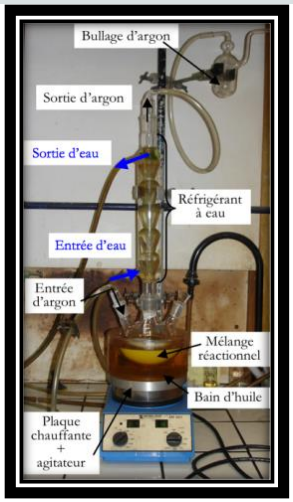
A. Potdevin *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) 2510-2514

N. Pradal *et al.*, Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 1935–1945

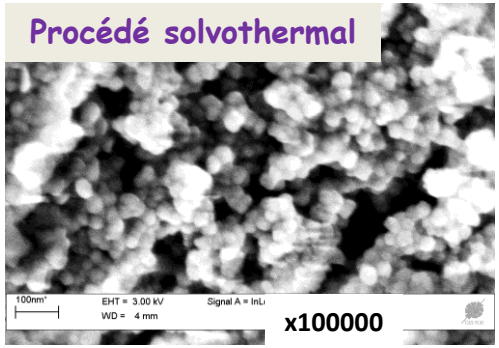
Luminophore	EQY(%) λ_{exc} = 460 nm	EQY(%) λ_{exc} = 460 nm
YAG:Ce^{3+} solvothermal (1hr-300°C-32 bars)	30	
YAG : Ce^3 sol-gel (1100°C)	60	84 après traitement thermique sous atmosphère réductrice
YAG : Ce^{3+} Commercial	90	

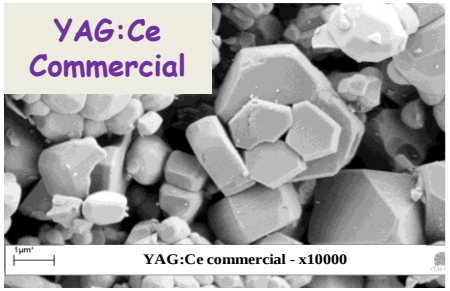
Nanoparticules(>100nm)





Nanoparticules (< 10 nm)





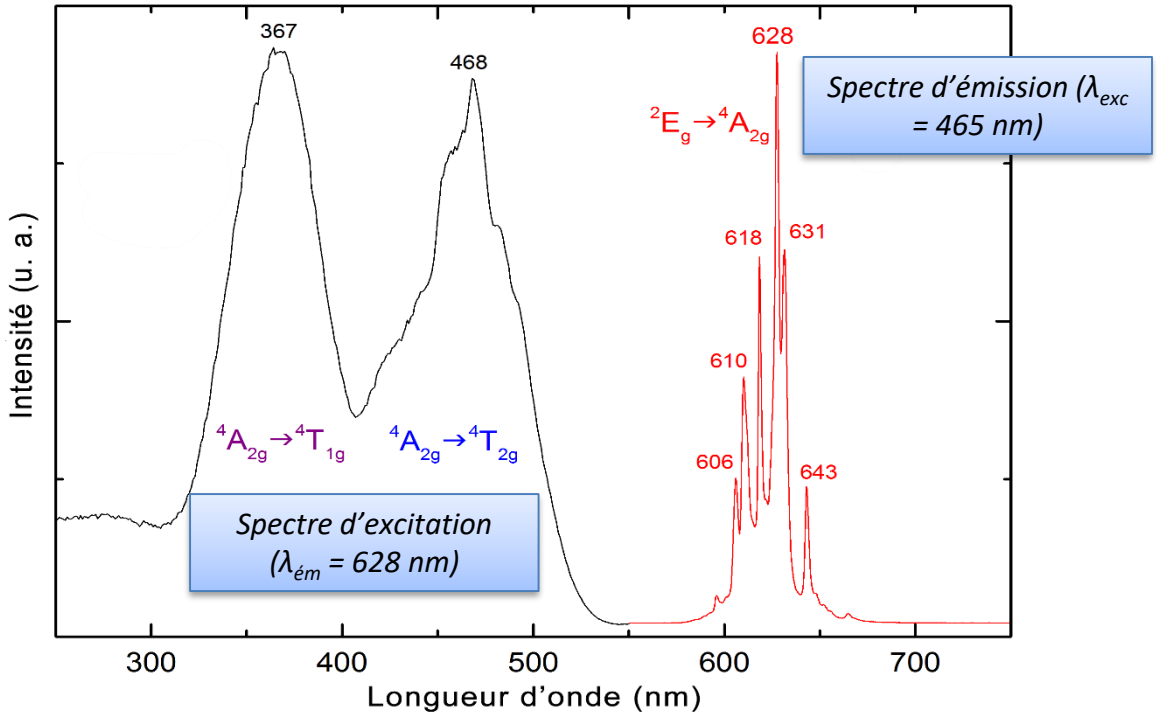
Particules micrométriques

Brevet « Nouveaux Matériaux Luminescents » :
N° FR2978448A1 (Publié le 1 février 2013)
Licence d'exploitation à la Société RevLum de 2013 à 2016

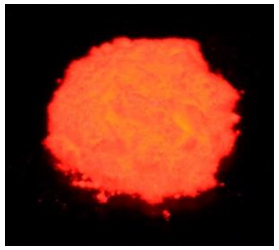
LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF:Mn)

- Bande d'émission étroite centrée à 620 nm
- Bande d'absorption large dans le domaine du bleu et de l'UV
- Un rendement quantique absolu (QYabs (%)) de photoluminescence élevé
- Pas de réabsorption par la matrice YAG:Ce



$QY_{450}(K_2SiF_6 : Mn^{4+}) \approx 70\ \%$



- **Brevets « Procédé sol-gel de synthèse d'un matériau luminescent de formulation générale $A_xB_yF_z$:Mn » :**
  N° FR3043687A1 (Publié le 19 mai 2017)
  N° WO2017081428 (Publié le 18 mai 2017)

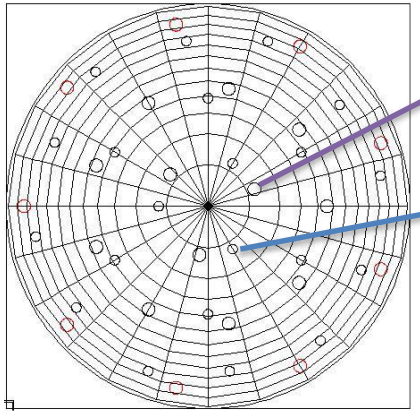
- **Nouveau brevet en cours de dépôt (N° FR2001050) sur un procédé de synthèse plus écoresponsable (Financement pour un projet prématuration du CNRS)**

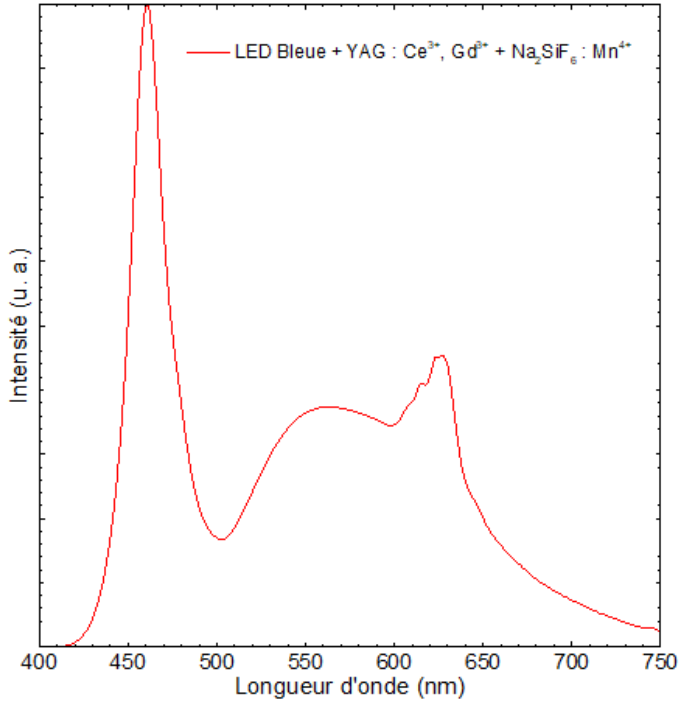
LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

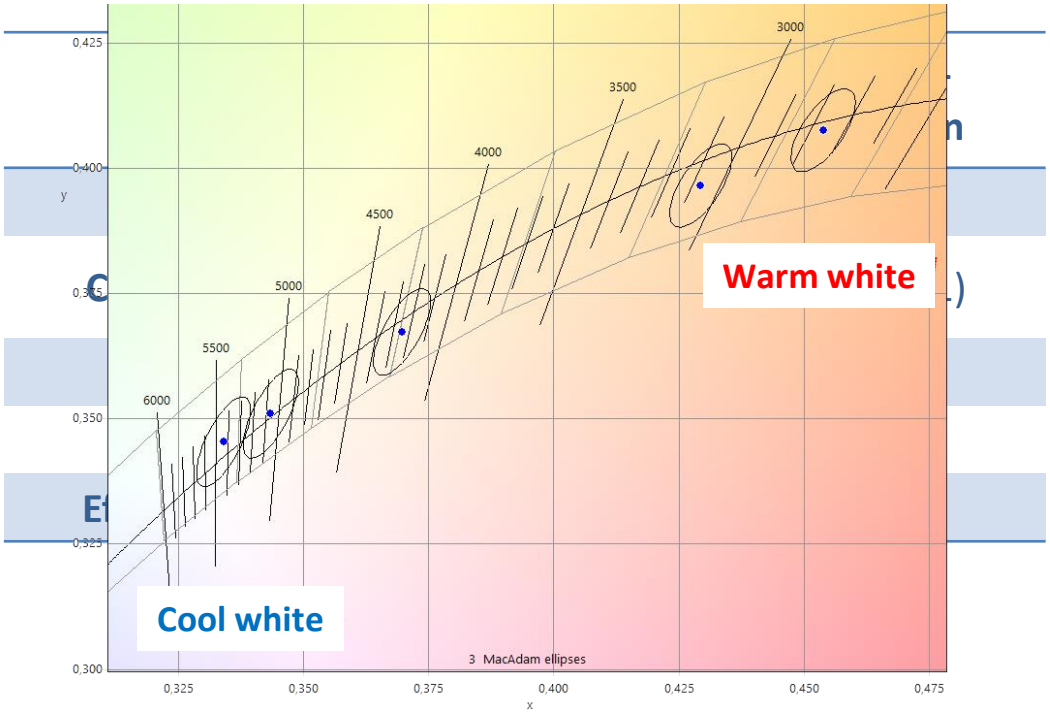
Remote phosphors Prototype (UV/blue LEDs)

$K_2SiF_6:Mn^{4+}$

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$



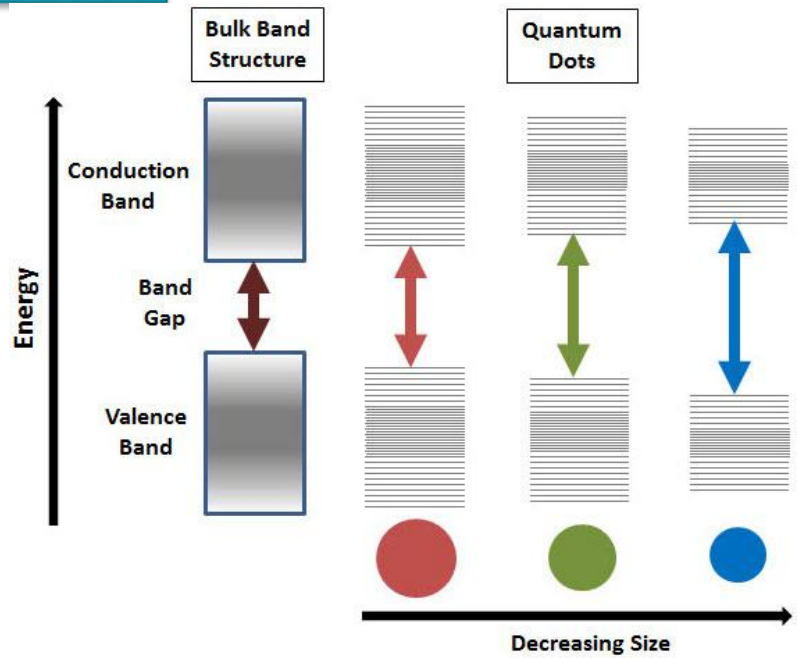


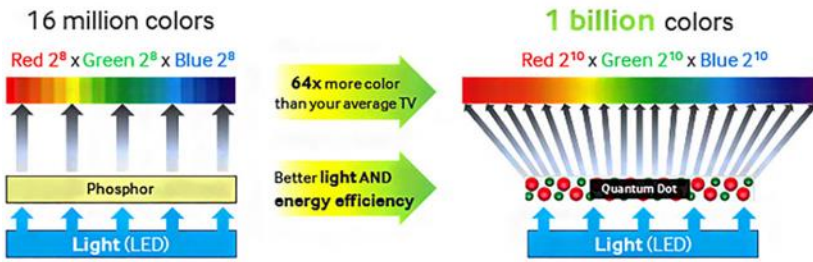


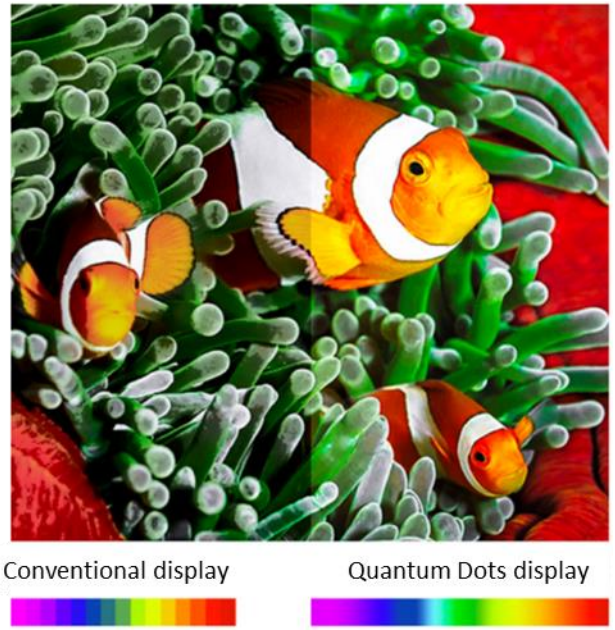
LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

QDs

Change size of QDs → change the energy bandgap → **EMISSION TUNING**







ADVANTAGES OF QDs AS DC MATERIALS:

- Narrow band emission
- Broad blue/UV absorption
- Nanophosphors (microLEDs application)

LES LUMINOPHORES POUR L'ÉCLAIRAGE LED

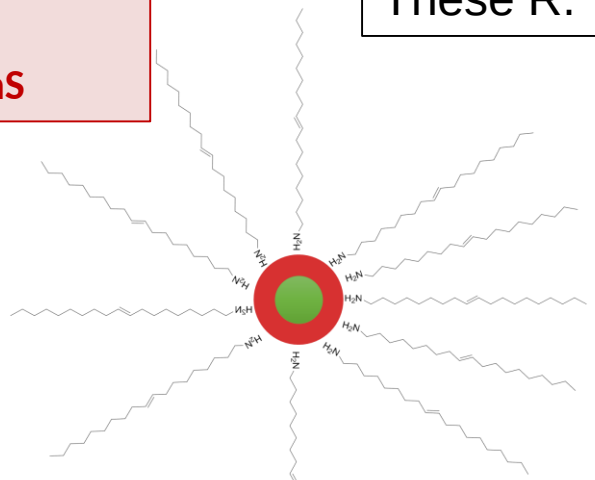
QDs

Semiconductor nanocrystals with typical diameters ranging from 1 to 12 nm

Cd free QDs

InP/ZnS
InP/ZnSe
InP/ZnSe/ZnS

Thèse R. Valleix

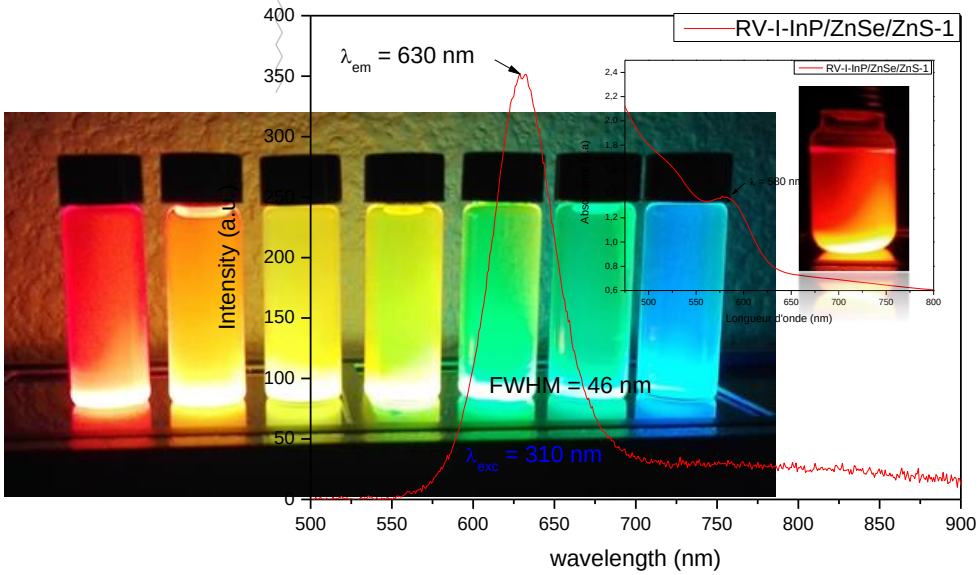


Shell : ZnS, ZnSe…

Core : InP

Parameters to tune the QDs size:

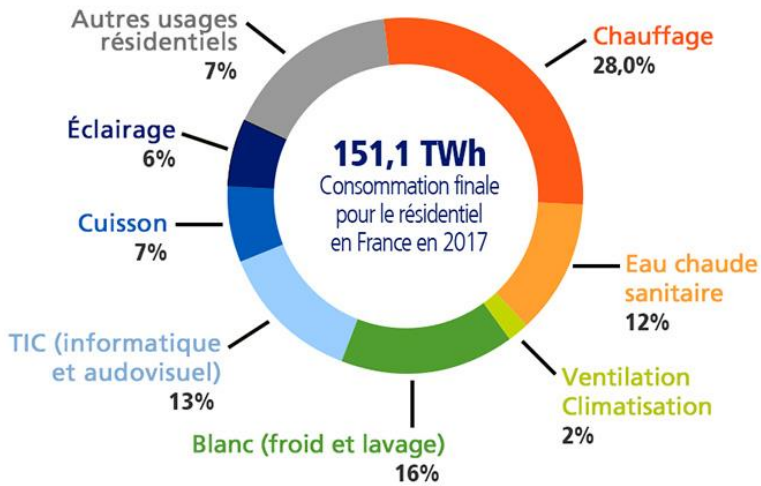
- Type of precursors
- Growth time of cores
- Type of shell

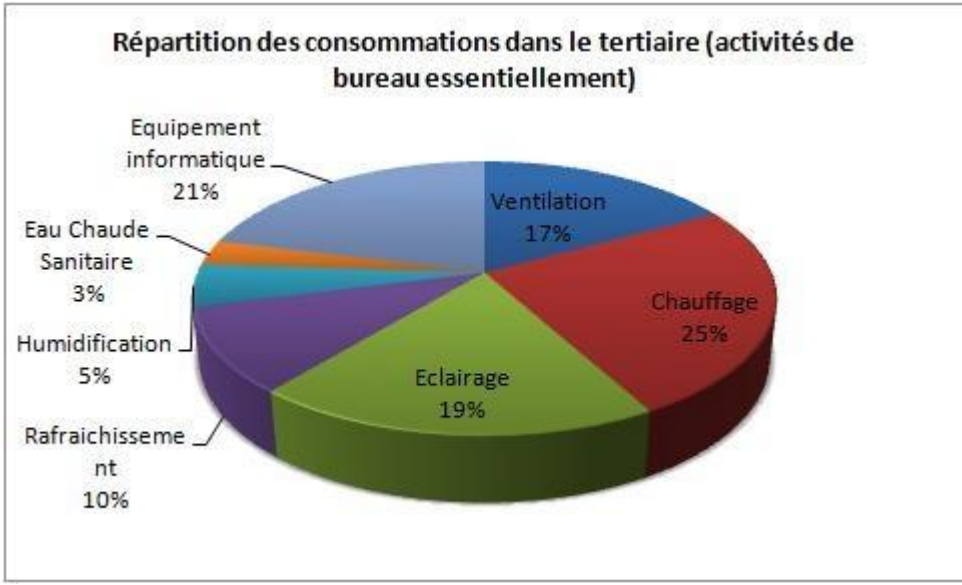


REMERCIEMENTS

Pr G. CHADEYRON
Dr R. MAHIOU
Dr A. POTDEVIN
Dr R. BOONSIN
Dr A. BARROS
R. VALLEIX

ECLAIRAGE LED - Comparaison des technologies



La consommation d'électricité résidentielle par usages en France en 2017

Source RTE - bilan électrique 2017 © EDF