

## Le prix Nobel de Physique 2014 : “Et la lumière fut!”

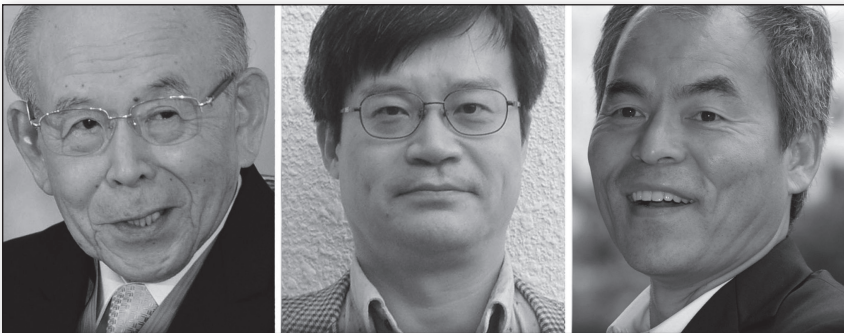
XAVIER GONZE

*Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université catholique de Louvain,  
Chemin des étoiles, 8, L07.03.01 B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium.*

[xavier.gonze@uclouvain.be](mailto:xavier.gonze@uclouvain.be)

### Résumé

En octobre 2014, le prix Nobel 2014 de physique a été attribué à ISAMU AKASAKI, HIROSHI AMANO et SHUJI NAKAMURA, pour leurs contributions décisives au développement des diodes électroluminescentes (LED) bleues de haut rendement, qui ont ouvert la voie vers les LEDs blanches efficaces et respectueuses de l'environnement. Dans l'esprit d'Alfred Nobel, les prix Nobel devaient couronner des découvertes ou inventions qui bénéficieraient au progrès de l'humanité. Disponibles sur le marché depuis quelques années, les LEDs blanches s'imposent de plus en plus dans notre quotidien, et témoignent de l'importance de cette percée technologique, basée directement sur l'application des principes de la physique moderne.



ISAMU AKASAKI

HIROSHI AMANO

SHUJI NAKAMURA

## 1. Introduction

Un cinquième de l'électricité produite par l'humanité est actuellement utilisée pour produire de la lumière. Cette quantité d'électricité est comparable à celle produite par tous les réacteurs nucléaires du monde. Dans le contexte énergétique actuel, que ce soit pour des usages industriels, publics ou domestiques, les dispositifs permettant de transformer l'électricité en lumière se doivent d'être les plus efficaces possibles.

Depuis plusieurs dizaines de milliers d'années, l'humanité a maîtrisé différentes techniques pour produire de la lumière. Toutefois, la technique la plus rudimentaire, le feu, qui utilise divers combustibles à cet effet, libère l'énergie principalement sous forme de chaleur et de rayonnement infra-rouge, et ne transforme en lumière qu'une quantité ridiculement petite de l'énergie initialement disponible. Les LEDs blanches ont la potentialité d'émettre mille fois plus de lumière d'éclairage pour la même quantité d'énergie utilisée que le feu, comme l'illustre la Fig. 1.

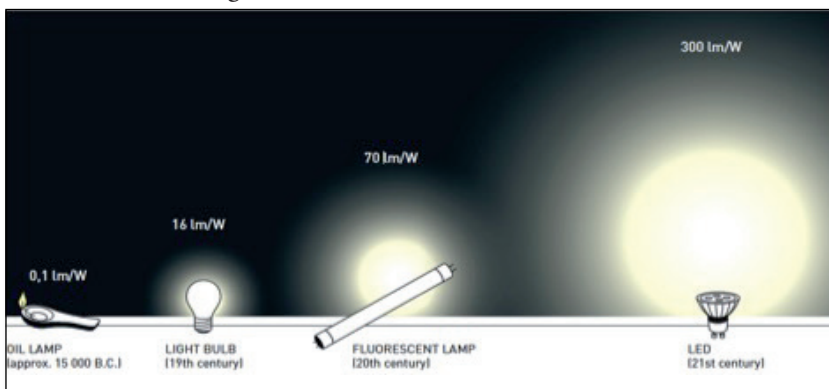


Fig. 1. Différentes technologies permettent de transformer, en partie, de l'énergie en lumière visible (également une forme d'énergie). Au cours du temps, l'efficacité énergétique de ces technologies s'est améliorée, et culmine actuellement avec la LED. Tiré de la Ref. [1].

En effet, bien que, selon la loi de conservation de l'énergie, aucune fraction de l'énergie initialement mise en jeu dans un processus physique ou chimique ne soit détruite, cette énergie peut être transformée en chaleur, ou en rayonnement électromagnétique de différentes longueurs d'ondes (lumière visible, rayonnement infra-rouge, rayonnement ultra-violet, etc), ou encore en énergie plus macroscopique. Le défi énergétique, pour l'émission de lumière, consiste

donc à trouver une technologie qui permette de transformer intégralement l'énergie initiale en énergie lumineuse, pour la gamme de longueurs d'onde qui sont perçues par l'oeil, c'est-à-dire du rouge (vers 750 nanomètres) au violet (vers 390 nanomètres), ce qui inclut de manière continue les autres couleurs de l'arc-en-ciel, voir la Fig. 2. Notre oeil n'est pas sensible de la même manière à la lumière caractérisée par ces différentes couleurs, le maximum de sensibilité se trouvant dans le vert. La définition de l'unité internationale de flux lumineux visible émis par une source, le **lumen** (lm), tient d'ailleurs compte d'une fonction de sensibilité de l'oeil. Le flux lumineux d'une source qui dissiperait un Joule d'énergie par seconde (c'est-à-dire 1 Watt) entièrement sous forme d'énergie lumineuse de longueur d'onde 555 nanomètres (couleur vert-jaune) serait de 683 lumens. Pour les autres longueurs d'onde, le flux émis par unité de puissance énergétique est moindre.

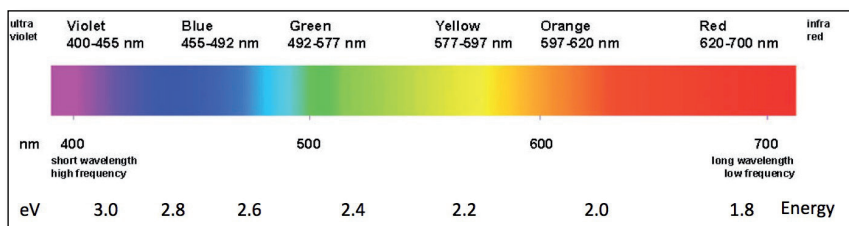


Fig. 2. Le spectre des ondes électro-magnétiques visibles. La correspondance entre couleur, longueur d'onde et énergie d'un photon, est établie. Adapté de la Réf. [2].

Si l'on revient à la Fig.1, on voit que la lampe à huile, émettant environ 0.1 lm/W, est approximativement 7000 fois moins efficace qu'une telle source parfaite de lumière. Les lampes à incandescence (environ 16 lm/W), une technologie du XIX<sup>ème</sup> siècle, sont plus efficaces, mais nettement moins que les LEDs, qui, pour une lumière blanche (combinant plusieurs couleurs) peuvent atteindre jusqu'à 300 lm/W. Les LEDs commercialisées aujourd'hui ont un rendement de l'ordre de 100-150 lm/W.

Les lampes fluorescentes (ou tubes fluorescents) ont également un bien meilleur rendement que les lampes à incandescence, bien que celui-ci reste néanmoins inférieur à celui des LEDs. Toutefois, ces lampes fluorescentes utilisent de petites quantités de mercure, un métal lourd, potentiellement toxique pour l'environnement, qui finit tôt ou tard par être libéré dans la nature. Bien que la quantité de mercure présente dans une lampe fluorescente soit de l'ordre de quelques milligrammes seulement (ce qui semble presque négligeable, les

thermomètres les plus anciens pouvant contenir jusqu'à 0,5 gramme de mercure), l'existence de centaines de millions de lampes fluorescentes correspond à plusieurs centaines de tonnes de mercure. Au contraire, les matériaux utilisés pour les LEDs sont largement inoffensifs pour l'environnement.

Dans cette présentation du prix Nobel de physique 2014, je détaillerai d'abord le principe de fonctionnement des LEDs, qui est basé directement sur la physique quantique, théorie moderne de la matière au niveau des atomes et des solides cristallins, en section 2. Je poursuivrai, en section 3, en mentionnant les problèmes qui, avant 1990, avaient empêché la réalisation de LEDs bleues, puis j'expliquerai les avancées décisives qui ont permis de les surmonter dans les années nonante. Ensuite, en section 4, j'indiquerai brièvement comment les LEDs actuelles peuvent émettre de la lumière blanche, avant de décrire les applications présentes et futures des LEDs. Je terminerai par une brève biographie des trois chercheurs auxquels le prix Nobel a été attribué.

De nombreux livres exposent les notions de base expliquées dans la section 2, voir par exemple les Refs. [3-6]. Les section 3 et 4 s'appuient largement sur les informations fournies dans les documents de la fondation Nobel, Refs [1, 7], ainsi que sur le livre de Fox [6]. De nombreux articles fondateurs, écrits par les lauréats, ainsi que certains articles de revue [8, 9] peuvent être obtenus gratuitement jusqu'à la fin de l'année 2015, sur le site <http://iopscience.iop.org/page/Nobel#rasas>.

## **2. Principe de fonctionnement des LEDs**

### **2.1. L'énergie d'un grain de lumière**

Selon Huygens, éminent physicien du XVII<sup>e</sup> siècle, la lumière est une onde, qui se propage à une vitesse finie  $c$  (actuellement, la vitesse de la lumière est utilisée comme référence, et vaut précisément  $c=299\,792\,458$  mètres par seconde). Comme pour toute onde, le produit de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la fréquence  $\nu$  de l'onde fournit cette vitesse  $c$ . Après Huygens, plusieurs physiciens, jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, ont montré que la lumière fait partie de la famille des ondes électromagnétiques, qui inclut le rayonnement ultra-violet, et infra-rouge, mais également les micro-ondes, les rayons X, les ondes radios..., toutes ces ondes ne différant que par leur longueur d'onde (ou conjointement,

par leur fréquence). Toutefois, quelques propriétés des ondes lumineuses ne pouvaient s'expliquer dans ce cadre ondulatoire. De manière surprenante, pour expliquer l'émission de rayonnement par des corps portés à haute température, Planck (Prix Nobel 1918) introduisit en 1900 l'hypothèse que la lumière ne peut être émise que sous forme de « quanta » (grains de lumière, ou encore « photons »), dont l'énergie élémentaire  $E$  est liée à la fréquence du rayonnement  $\nu$  par la formule  $E=h\nu$ , où  $h$  est la constante de Planck,  $6.626 \times 10^{-34}$  J.s. Pour de la lumière visible, exprimé en eV (électron-volts, c'est-à-dire  $1.602 \times 10^{-19}$  J), l'énergie de tels grains de lumière varie entre 1.65 eV (rouge profond, de longueur d'onde 750 nanomètres) et 3.18 eV (violet, de longueur d'onde 390 nanomètres). Cette correspondance entre longueur d'onde et énergie est illustrée en Fig. 2.

Les expériences et théories ultérieures ont confirmé l'hypothèse de Planck, ont validé la nature duale onde-corpuscule de la lumière, et ont donné lieu à la théorie quantique de la lumière. Les concepts de la théorie quantique, telles que la dualité onde-corpuscule, s'appliquent en fait également à toutes les particules à l'échelle atomique et sub-atomique qui constituent les « briques de base » de la matière que nous connaissons et ... dont nous sommes faits. Selon la compréhension actuelle des physiciens, la théorie quantique gouverne tous les phénomènes sous-jacents à la chimie, à la physique des atomes, molécules, et à celle des matériaux solides, liquides, amorphes, biologiques, ....

## 2.2. La structure électronique des solides.

En particulier, les solides, cristallins ou amorphes, inorganiques ou organiques, sont un assemblage de noyaux atomiques et d'électrons. Malgré la représentation corpusculaire que tout un chacun peut se faire de telles « particules », les électrons, en tant que particules quantiques, se comportent dans un solide comme des *ondes*, caractérisées par une longueur d'onde et par une fréquence, aussi bien que comme des *particules*, caractérisées par une énergie et une quantité de mouvement  $p$  (liée à la vitesse  $v$  par la formule  $p=mv$  où  $m$  est la masse de la particule). Les états énergétiques possibles pour les électrons sont définis par l'équation de Schrödinger (voir Wikipedia). Selon le principe de Pauli, un seul électron peut « occuper » un état énergétique permis. Ce principe est notamment à l'oeuvre lorsque différents atomes sont considérés : le tableau périodique des éléments de Mendeleiev classe les atomes en fonction de la charge du noyau.

Celle-ci détermine directement le nombre d'électrons de l'atome, mais également, par le principe de Pauli, les états électroniques occupés, et finalement, les propriétés chimiques de ces atomes.

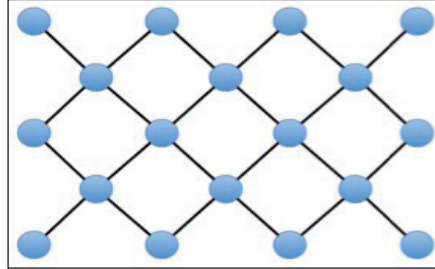


Fig. 3. Représentation schématique d'un ensemble d'atomes disposés sous forme de réseau périodique, formant un solide cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas de solides cristallins, c'est-à-dire dont l'assemblage des noyaux atomiques qui les composent est parfaitement périodique, tel que représenté schématiquement en Fig. 3, fait apparaître :

- des zones d'énergies permises dans lesquelles les états quantiques, solutions de l'équation de Schrödinger, sont associés à des énergies, et donc, occupables par des électrons ;
- et des zones d'énergie dites « interdites », pour lesquelles il n'existe pas d'états quantiques solutions de l'équation de Schrödinger.

Cette succession de zone d'énergie « permises » et « interdites » est illustrée en Fig. 4.

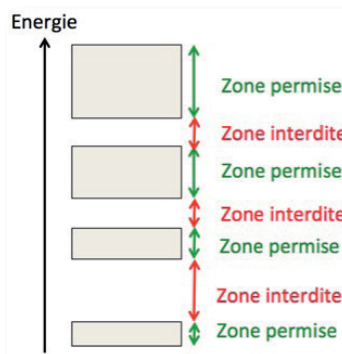


Fig. 4. Représentation schématique des zones d'énergie électroniques permises et interdites d'un solide cristallin.

Il n'est pas possible à un électron de se trouver à l'intérieur d'un solide avec une énergie « interdite ». De plus, aux températures suffisamment basses, et en particulier à température ambiante, les électrons occupent les états permis en partant de l'énergie la plus basse, jusqu'à une énergie dite « énergie de Fermi », au-dessus de laquelle, même si des états électroniques permis existent, la probabilité d'occupation d'un état devient rapidement négligeable. L'énergie de Fermi correspond à l'occupation d'un nombre d'états électroniques tel que la charge des électrons contrebalance la charge des noyaux, de sorte à ce que le solide soit macroscopiquement neutre.

On distinguera deux classes de solides cristallins : ceux pour lesquels l'énergie de Fermi se trouve à l'intérieur d'une zone permise, appelés « métaux », et ceux pour lesquels l'énergie de Fermi se situe entre le maximum d'une zone permise et le minimum de la zone permise suivante, appelés « isolants » ou « semiconducteurs », voir Fig. 5. Pour ces derniers, juste en-dessous du niveau de Fermi, les états énergétiques sont permis et sont occupés, et, juste au-dessus du niveau de Fermi, les états énergétiques sont permis mais inoccupés. L'application d'une différence de potentiel, aussi petite qu'elle soit, aux bornes d'un métal, permet de changer l'état et l'énergie de certains électrons, et en particulier permet aussi de changer leur quantité de mouvement, créant un courant électrique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes d'un isolant ou semiconducteur, au contraire, ne permet pas de créer un tel courant électrique [10]. Dans ce cas, les états énergétiques permis, en-dessous du niveau de Fermi forment la « bande de valence », tandis que les états énergétiques permis, au-dessus du niveau de Fermi, forment la « bande de conduction ». Ces concepts sont aussi illustrés en Fig. 5.

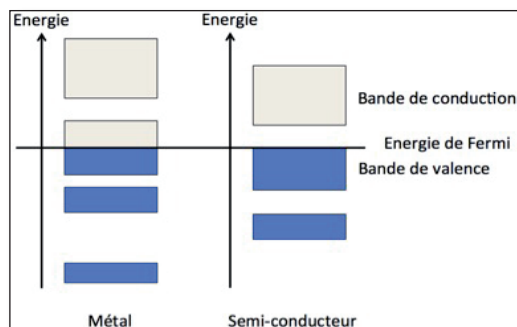


Fig. 5. Représentation schématique de l'occupation des zones d'énergie électronique permises : pour un métal (à gauche), et pour un semiconducteur (à droite).

L'énergie de la zone interdite, séparant la bande de valence et la bande de conduction, pour quelques semiconducteurs et isolants typiques est présentée au tableau 1. De telles énergies se trouvent typiquement entre 0,5 eV et une dizaine d'électron-volts. On notera que la gamme d'énergie des photons de lumière visible (1,65 eV – 3,18 eV) est incluse dans ces limites. En fait, dès que l'énergie de la zone interdite est plus grande que 3,5 eV environ, le matériau est transparent, ce qui sera expliqué dans ce qui suit.

Germanium	0.6 eV
Silicium	1.2 eV
Diamant	5.5 eV
Chlorure de sodium (ou sel de cuisine)	7.5 eV
Oxyde d'aluminium (ou saphir)	8.7 eV
Silice (constituant principal du verre)	8.5 eV

Tableau 1. Énergie de la zone interdite de quelques semiconducteurs et isolants typiques.

### 2.3. La luminescence des solides cristallins.

Supposons maintenant qu'un électron soit injecté dans un état de la bande de conduction, par un processus qui sera spécifié par après. En moins de quelques picosecondes ( $10^{-12}$  secondes), cet électron va émettre de petites quantités d'énergie, sous forme de chaleur (vibrations atomiques), de sorte à progressivement atteindre le minimum de la bande de conduction, voir la partie gauche de la Fig. 6. Ensuite, il ne pourra pas perdre plus d'énergie, puisque les états en-dessous du minimum de la bande de conduction sont soit interdits, soit déjà occupés par des électrons. Un phénomène similaire se produira si l'on soustrait un électron de la bande de valence : le « trou » qui aura été créé sera rempli par un électron plus énergétique qui aura émis de l'énergie sous forme thermique, le nouveau « trou » créé sera de même rempli par un autre électron plus énergétique, etc. En fin du processus, le « trou » se trouvera au sommet de la bande de valence, voir la partie droite de la Fig. 6.



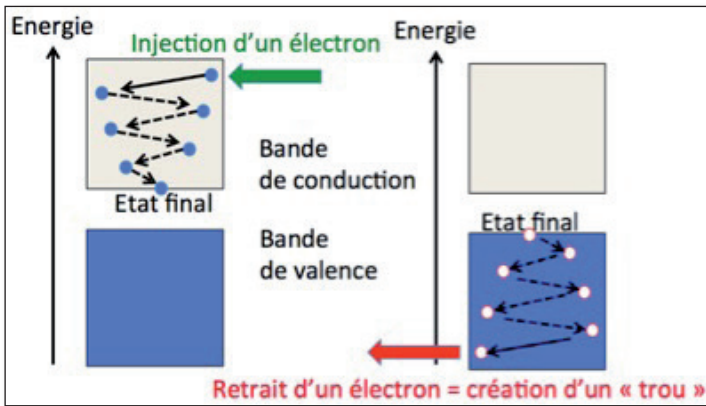


Fig. 6. Représentation schématisée de la dissipation d'énergie subie par un électron injecté dans la bande de conduction (à gauche) d'un semiconducteur, et subie lors du retrait d'un électron dans la bande de valence (à droite), ce qui correspond à la création d'un «trou».

Si l'on crée conjointement une paire électron-trou, que se passe-t-il ? Après quelques picosecondes, l'état minimum de la bande de conduction sera occupé, et l'état maximum de la bande de valence sera inoccupé. A ce moment, plusieurs phénomènes vont entrer en compétition. D'une part, si la zone d'énergie interdite est suffisamment petite, il se peut que l'électron de la bande de conduction perde sous forme de chaleur, *en une fois*, l'énergie qui le sépare du maximum de la bande de valence, de la même manière que l'électron avait atteint le minimum de la bande de conduction. La condition de perte d'énergie *en une fois* est importante, car l'électron ne peut pas occuper de niveau entre ces deux énergies. Or, l'énergie de la chaleur, comme celle de la lumière, est, dans le cadre de la mécanique quantique, également constituée de « quantas » ou « grains », et il se fait qu'un « grain de chaleur » aussi appelé « phonon », ne possède souvent qu'une énergie très petite, au plus de l'ordre de 0.3 eV. Pour des semiconducteurs qui possèdent une bande interdite plus grande que 0.3 eV, l'émission d'un seul phonon n'est pas possible.

Par contre, l'émission d'un **photon** (grain de lumière) est possible. C'est un phénomène relativement lent qui se produit typiquement en un temps de l'ordre de la nanoseconde ( $10^{-9}$  sec), et qui ne pouvait se concrétiser tant que l'électron avait la possibilité d'émettre des phonons. D'autres phénomènes, tels que l'émission Auger, ou bien la recombinaison non-radiative en présence de défauts cristallins, joints de grains, impuretés, ou encore l'émission simultanée

de plusieurs phonons, deviennent également possibles, chacun caractérisé par un temps qui diffère selon le processus et selon le matériau. De ce fait, une compétition est présente, et le plus rapide (ou le moins lent ...) de ces phénomènes va se concrétiser, selon le matériau et selon sa pureté et sa perfection. Pour favoriser l'émission de lumière, ou luminescence, il faudra notamment disposer d'un matériau très pur et de très bonne cristallinité.

De plus, l'émission de photons est désavantagée dans le cas où la quantité de mouvement d'un électron au bas de la bande de conduction est différente celle d'un électron au sommet de la bande de valence, ce qui est observé pour les semiconducteurs dits à zone interdite « indirecte ». En effet, de par la grande vitesse de la lumière, la quantité de mouvement que possède un photon est très petite par rapport à celle qui caractérise la grande majorité des électrons dans un solide cristallin. Le principe de conservation de la quantité de mouvement exige que la différence de quantité de mouvement entre l'électron dans son état initial (bande de conduction), et son état final (bande de valence) soit emportée par le photon, ce qui ne se peut pas dans le cas d'un semiconducteur à zone interdite « indirecte ». De ce fait, de tels semiconducteurs, qui sont assez fréquents, sont de mauvais matériaux pour la luminescence. Le silicium en particulier, matériau de choix pour l'électronique, possède une zone interdite « indirecte », qui ne lui permet pas d'émettre de la lumière.

D'excellents matériaux pour l'émission de lumière ont été trouvés en combinant des éléments de la colonne III et V du tableau périodique en parties égales, ou bien des éléments II et VI de ce tableau, de sorte à avoir quatre électrons de valence (formant la liaison chimique) par atome en moyenne. La partie du tableau périodique des éléments présentant ces colonnes est explicitée en Fig. 7. Les matériaux en question sont par exemple GaAs, InSb, InP, ... ou ZnS, ZnSe, CdS, ... Des matériaux tels que le silicium (Si) ou le Germanium (Ge) ont le bon nombre d'électrons, mais une zone d'énergie interdite indirecte. Des alliages, mélanges d'éléments des colonnes III et V, qui conservent une moyenne de quatre électrons de valence par atome, peuvent également mener à d'excellents matériaux luminescents.

	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
II	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

*Fig. 7. Partie du tableau périodique des éléments de Mendeleiev, dans laquelle les éléments couramment utilisés pour les LEDs se trouvent. On notera en particulier la colonne IV, qui contient le silicium (Si), le matériaux semiconducteur à la base de la toute grande majorité des dispositifs électroniques, mais également les colonnes III et V, qui contiennent les éléments qui, combinés en proportion égale, génèrent des matériaux utilisés dans la majorité des LEDs commerciales disponibles actuellement.*

## 2.4. Absorption de lumière et photoluminescence

Revenons sur le problème de la création d'une paire électron-trou suivie d'émission de lumière dans un solide cristallin isolant ou semiconducteur. Le mécanisme le plus simple pour une telle création utilise... de la lumière pour fournir l'énergie nécessaire... En effet, dès que l'énergie d'un photon est plus grande que l'énergie de la zone interdite, un photon peut être absorbé par le solide et un électron de la bande de valence est promu vers la bande de conduction, avec un changement d'énergie correspondant précisément à l'énergie du photon absorbé. Par la suite, les phénomènes décrits dans la section précédente vont mener à la dissipation possible d'énergie sous forme de chaleur et l'émission possible d'un photon d'énergie égale à la zone interdite du solide cristallin. Cet ensemble de phénomènes (absorption d'un photon, dissipation partielle d'énergie sous forme de chaleur, émission d'un photon) est appelé « photoluminescence ». La lumière produite a pour caractéristique d'être d'énergie inférieure ou égale à la lumière absorbée, c'est-à-dire de longueur d'onde plus grande: l'absorption de lumière bleue peut engendrer l'émission de lumière jaune.

Pour les photons qui ont une énergie plus petite que l'énergie de la zone interdite, l'absorption n'est pas possible : le matériau est transparent pour de tels photons. La Fig. 8 présente le spectre expérimental d'un semiconducteur très pur à très basse température : l'absorption débute dès que l'énergie est

suffisante, et continue pour de plus grandes énergies. Par contre, l'émission ne se produit qu'avec une fréquence bien précise. La photoluminescence peut se produire dans une gamme de fréquence plus large, si une partie de l'énergie est également dissipée sous forme de phonons, ce que nous rencontrerons en section 4.

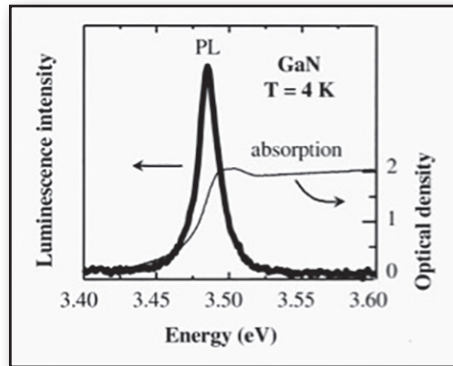


Fig. 8. En trait mince, intensité de l'absorption électromagnétique du GaN, en fonction de l'énergie des photons, en trait gras, intensité de l'émission électromagnétique. Le rayonnement est absorbé à toutes les énergies supérieures à l'énergie interdite de ce semi-conducteur, tandis que l'émission de lumière se produit dans une petite zone d'énergie bien définie. Tiré de la Ref. [6].

## 2.5. Comment injecter des paires électron-trous grâce à un courant électrique ?

La photoluminescence n'est toutefois pas le phénomène recherché, puisque nous désirons fournir l'énergie sous forme de courant électrique. Pour cela, les physiciens utilisent le principe de la diode, largement utilisé dans un autre contexte en électronique. Différents concepts doivent être introduits pour expliquer le fonctionnement d'une diode.

Tout d'abord, un semiconducteur pur peut être modifié par le remplacement d'une petite quantité d'atomes le constituant par d'autres atomes, présentant soit un plus grand nombre d'électrons de valence ou un plus petit nombre d'électrons de valence. C'est ce qu'on appelle le « dopage » d'un semiconducteur : négatif (type « n ») dans le cas d'un excès d'électrons, ou bien positif (type « p ») dans le cas d'un manque d'électrons. Le dopage est illustré schématiquement en Fig. 9.

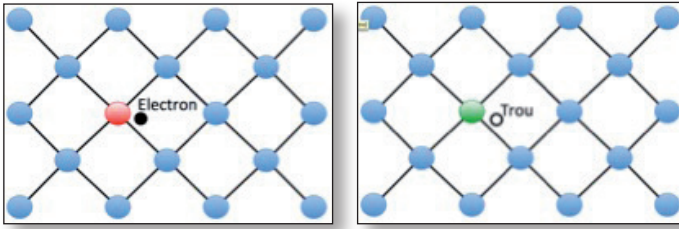


Fig. 9. Dopage d'un semiconducteur. À gauche, dopage de type «n» : remplacement d'un atome du solide par un autre atome, qui apporte un électron excédentaire. À droite, dopage de type «p» : remplacement d'un atome du solide par un autre atome, qui a un déficit d'électron, et crée un «trou». L'électron et le trou se comportent comme des ondes dans le solide périodique, selon les lois de la mécanique quantique. L'électron excédentaire occupe un état énergétique dans la bande de conduction. Le déficit d'électron retire un état énergétique occupé dans la bande de valence.

Dans un semiconducteur dopé « n », à température ambiante, si une différence de potentiel électrique est appliquée de part et d'autre du semiconducteur, la petite quantité d'électrons excédentaires situés dans la bande de conduction conduit l'électricité. De même, pour un semiconducteur dopé « p », ce sont les « trous » qui permettent la mobilité des électrons de valence, et donc le passage d'un courant électrique. Pour émettre de la lumière, il s'agit de créer une zone dans laquelle aussi bien des électrons que des trous sont présents. C'est ce qui est obtenu en mettant tout d'abord en contact un semiconducteur dopé « n » et un semiconducteur dopé « p », puis en appliquant un champ électrique. Avant que le contact p-n ne soit établi, le niveau de Fermi de la partie « n » est proche du bas de la bande de conduction, et celui de la partie « p » est proche de la bande de valence. La mise en contact provoque une diffusion des charges électriques de part et d'autre de la « jonction p-n », va créer une zone sans aucun électron ni trou, dans laquelle un champ électrique statique est présent. Par contre, lorsqu'une différence de potentiel, de l'ordre de l'énergie de la zone interdite, est appliquée, comme illustré en Fig. 10, les électrons de la zone « n » pourront pénétrer dans la zone de jonction, les trous de la zone « p » pourront également pénétrer dans la zone de jonction, et chaque électron aura la possibilité de se recombiner avec un trou en émettant un photon d'énergie égale à la valeur de la zone interdite. C'est ce qu'on appelle l'« électroluminescence ». Les dispositifs basés sur ce principe sont souvent dénotés « LEDs », pour « Light-Emitting Diodes ».

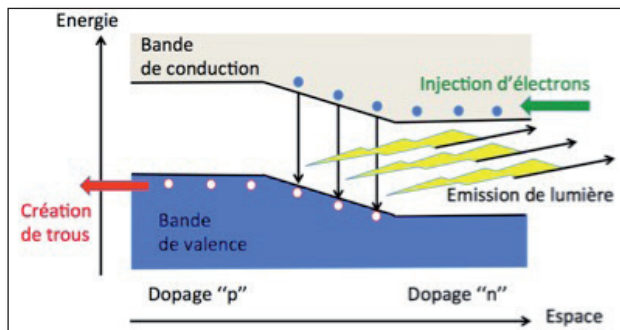


Fig. 10. Principe de l'électroluminescence dans une jonction "p-n". Lorsqu'une tension électrique de signe adéquat est appliquée sur la jonction, des électrons (bande de conduction) sont injectés de la zone de dopage "n" vers la zone de dopage "p", et de même, des électrons sont retirés (bande de valence) par la zone "p", et ces trous se propagent vers la zone "n". Dans la zone de jonction, les électrons se recombinent avec les trous, ce qui crée des photons (émission de lumière).

Comme on le voit, les principes de la physique moderne, en particulier la physique quantique et son application à la physique du solide, couplés avec une maîtrise des matériaux de haute technologie et leur synthèse, sont à l'oeuvre dans les dispositifs LEDs.

### 3. LEDs rouges et LEDs bleues

La première mention du phénomène d'électroluminescence date de 1907. Il s'agissait de l'observation fortuite d'émission de lumière à partir du carbure de silicium (ou carbure de silicium). Après la découverte des principes de la mécanique quantique, dans les années 1920, l'étude des solides cristallins a permis de comprendre la physique du solide, telle qu'expliquée en section 2, puis de réaliser des jonctions p-n, et finalement les premiers dispositifs électroniques, ce qui valu à W. Shockley, K. Bardeen and J. Brattain, l'attribution du prix Nobel de physique en 1956, pour la réalisation du transistor. La possibilité théorique d'émission de lumière étant comprise, les premiers dispositifs électroluminescents, basés sur des composés III-V, furent réalisés en 1955. Au début des années soixante, les dispositifs basés sur l'arséniure de gallium (zone interdite de 1.4 eV), sur le phosphure de gallium (zone interdite de 2.2 eV) et leurs alliages, permirent d'émettre dans l'infra-rouge et dans le rouge, avec une efficacité et un coût de revient suffisants pour leur commercialisation. La progression de l'efficacité des LEDs fut soutenue, durant les années septante et

quatre-vingt, comme l'illustre la Fig. 11. L'utilisation d'alliages de ces matériaux avec de l'arséniure d'aluminium a permis d'atteindre 10% d'efficacité de transformation d'énergie électrique en énergie lumineuse visible dans le courant des années 1990. Ce n'est qu'à ce moment-là que les premières LEDs, basées sur le nitrure de gallium (zone interdite 3,4 eV) et son alliage avec le nitrure d'aluminium (zone interdite de 5,0 eV) et le nitrure d'indium (zone interdite 2,3 eV) furent réalisées, grâce aux trois récipiendaires du prix Nobel 2014.

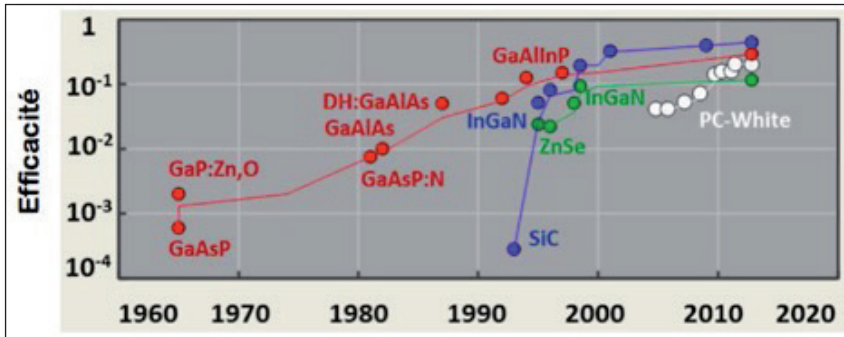


Fig. 11. Évolution historique des LEDs commerciales. PC-White signifie «phosphor-converted white light» (lumière blanche générée par conversion phosphorescente), DH signifie «double hétérostructure». L'efficacité mentionnée dans ce graphe est le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie lumineuse générée dans la gamme des longueurs d'ondes visible. Tiré de la Réf. [11].

Mais pour quelles raisons a-t-il fallu autant de temps pour que des LEDs bleues soient réalisées, alors que le principe de fonctionnement était bien connu, et opérationnel pour les LEDs rouges ?

Les conditions pour qu'un matériau solide puisse mener à l'émission de lumière d'une certaine couleur sont nombreuses. Il faut tout d'abord que ce matériau soit un semiconducteur, avec une largeur de zone interdite précisément ajustée à la fréquence de la lumière que l'on cherche à émettre, soit, pour fixer les idées, 2,8 eV, ce qui correspond à un rayonnement dans le bleu. Ensuite, ce matériau doit avoir une zone interdite directe, et non pas indirecte. Ce matériau doit pouvoir être dopé « n » aussi bien que « p ». La mobilité des électrons et des trous doit y être bonne, permettant la conduction d'électricité. Finalement, il doit être possible de fabriquer ce matériau quasiment sans imperfection cristalline, sans défaut, car de tels défauts permettraient la recombinaison non-radiative de paires électron-trou. La découverte d'un tel matériau, avec une zone interdite plus large qu'environ 2,2 eV s'est révélée extrêmement difficile.

Une difficulté importante provient du fait que peu de solides semiconducteurs se prêtent à une croissance cristalline proche de la perfection, en volume (procédé de la zone fondue), ou sous forme de couche épaisse. Dans cette classe de matériaux, on note le silicium, le saphir, le carbure de silicium, l'arséniure de gallium, le phosphore d'indium, le diamant, pour lesquels la taille de la zone interdite est ... soit trop grande, soit trop petite ... soit raisonnablement proche de 2.8 eV mais de caractéristique indirecte, et donc impropre à l'émission lumineuse.

Une autre difficulté importante est rencontrée lors du dopage. De manière intrinsèque, certains semiconducteurs développent des défauts, tels que des lacunes (un atome manquant dans le réseau cristallin) ou des interstitiels (un atome excédentaire présent en-dehors d'une position standard du réseau cristallin), qui peuvent agir comme immobilisateur d'électron ou de trou, rendant difficile, voir impossible, le dopage « n » ou « p ».

Dès les années cinquante, le GaN avait bien été identifié comme matériau prometteur, avec une zone interdite directe de l'ordre de 3.4 eV. Son alliage avec le InN (2.3 eV) permettait de compléter la gamme des longueurs dans le visible. Un brevet avait bien été déposé par Grimmeiss et Koelmans [12], qui avaient observé la photoluminescence dans une poudre de GaN. Toutefois l'électroluminescence du GaN est restée inaccessible durant quarante longues années, la croissance de cristaux de GaN se révélant pendant longtemps impossible.

Dans le courant des années soixante et septante, les chercheurs ont mis au point différentes techniques permettant la croissance de couches minces de solides (de l'ordre du micron,  $10^{-6}$  m) de grande qualité cristalline par dépôt sur un autre substrat cristallin. Ces techniques portent le nom génériques d'« épitaxies », voir la Fig. 12.

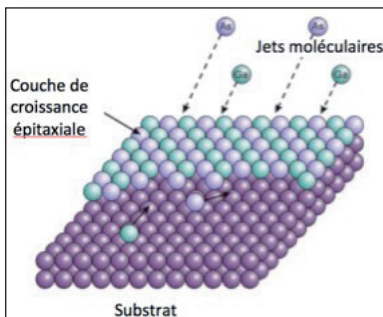


Fig. 12. Principe de l'épitaxie par jets moléculaires. Sur un substrat cristallin, les atomes ou molécules injectés dans du vide forment l'une après l'autre des couches de structure cristalline quasiment parfaite. Adapté de la Ref. [13]



De manière très frustrante, il se révéla impossible de faire croître de bons cristaux de GaN grâce à une première technique, l'épitanie en phase vapeur basé sur des hydrures (hydride vapour phase epitaxy - HVPE) : la rugosité de la surface de GaN n'était pas contrôlée, il y avait contamination par des impuretés de métaux de transition, et le dopage « p » était inhibé à cause de l'hydrogène présent dans le gaz de déposition, ce phénomène n'étant pas compris à cette époque. Ensuite, certaines techniques plus sophistiquées, plus flexibles et versatiles, mais lentes et coûteuses ont été mises au point : l'épitanie par jets moléculaires (molecular beam epitaxy – MBE) et l'épitanie en phase vapeur métal-organique (metal organic vapour phase epitaxy - MOVPE). Toutefois, le désaccord de paramètre de réseau entre le substrat et le GaN était tel qu'une déposition directe ne permettait d'obtenir qu'une couche de GaN fragile, avec de nombreux défauts générés de manière spontanée, de sorte que le GaN était de type « n » exclusivement, quelque soit l'insertion d'éléments qui auraient dû doper le GaN de type « p ».

Ce n'est qu'en 1986 qu'Akasaki et Amano ont réussi, pour la première fois, à faire croître une couche mince de GaN de bonne qualité [14], après les essais de nombreux modes opératoires. Les performances évoluèrent rapidement. La Fig. 13 présente un schéma de la technique utilisée en 1991 par les deux lauréats et des collaborateurs. Sur un substrat de saphir, on dépose d'abord une couche mince (environ 50 nm) de AlN, de mauvaise qualité, dû au désaccord entre les paramètres de réseaux de ces matériaux (de l'ordre de 10%), à une température de 500°C. Ensuite, ils modifient la composition de la phase gazeuse, pour commencer à déposer une couche de GaN, et portent simultanément la température à 1000°C. Après une zone d'environ 50 nm d'épaisseur dans laquelle le GaN est de piètre qualité, et comporte des petits grains, se développe une zone de 150 nm qui comporte des grains de taille de plus en plus grande, pour ensuite laisser se développer du GaN de bonne qualité, avec peu de défauts, uniquement de type « faute d'empilement » ou de type « dislocation ». D'autres méthodologies furent ensuite développées, par Akasaki et Amano, aussi bien que Nakamura ou d'autres, chacune évitant d'une manière ou d'une autre la simple déposition directe de GaN sur un substrat cristallin de paramètre de réseau trop différent.

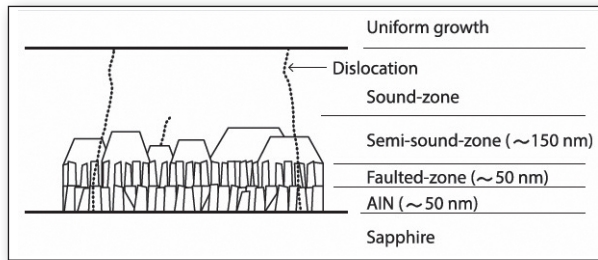


Fig. 13. Croissance de GaN sur du saphir, en utilisant une couche intermédiaire de AlN.  
Tiré de la Ref. 15.

Le dopage « n » de GaN cristallin s'avéra très facile. Par contre, il fallut attendre 1992 avant de pouvoir comprendre comment obtenir du dopage de type « p ». La démarche naturelle, à savoir l'implantation d'une petite quantité d'atomes de Ga (de la colonne IIIB du tableau périodique) remplaçant une quantité équivalente d'atomes de la colonne IIA ou IIBV du tableau périodique (par exemple le Mg ou le Zn) fut essayé, mais la quantité de trous générée par rapport à la quantité d'atome dopants était dérisoire. Au début des années 1990, Nakamura observa une augmentation de la luminescence de GaN dopé au Zn après des études expérimentales de ce matériau sous irradiation électronique, et de même une augmentation pour GaN dopé au Mg fut observée. Cette activation « a posteriori » d'un matériau fut expliquée par Nakamura comme étant issue de la suppression de la passivation d'atomes de Zn et Mg avec de l'hydrogène [16]. Cette « impureté résiduelle » est fréquemment présente dans différentes technique d'épitaxie. Basé sur cette constatation, des traitements thermiques de recuits furent essayés afin de détruire l'existence de complexes Zn-H ou Mg-H, et une diminution brutale de la résistivité d'échantillons qui avaient été recuits à une température d'environ 500 °C fut observée. C'est ce qui est illustré à la Fig. 14.

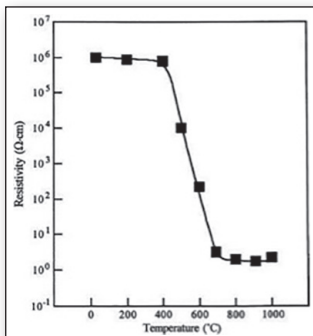


Fig. 14. Résistivité du GaN dopé au Mg, en fonction de la température de recuit. Tiré de la Ref. [16].

Durant les années 1990 encore, la technologie de fabrication de LEDs bleues s'améliora encore, de sorte à parvenir aujourd'hui à des LEDs dont l'empilement des couches est représenté à la Fig. 15. On combine du saphir, du GaN dopé « n » aussi bien que « p », un alliage de GaN et de AlN également dopé « n » et « p », et également une couche mince d'un alliage de InN et de GaN, dopé avec du Zn .

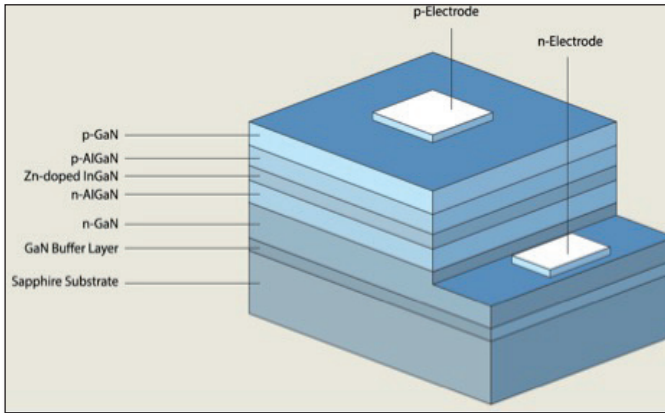


Fig. 15. Structure d'un LED bleue comportant une double hétérojonction InGaN / AlGaN. Tiré de la Ref. [17].

#### 4. LEDs blanches

La lumière perçue comme « blanche » par l'oeil est en fait une superposition de lumières monochromatiques (=d'une seule couleur), de différentes longueurs d'ondes. Comme illustré à la Fig. 16, on peut obtenir une impression de blanc en combinant deux couleurs de base complémentaires, tels que le jaune et le bleu, ou le magenta et le vert, ou encore le rouge et le cyan. On peut également combiner trois couleurs, telles que le rouge, le vert et le bleu.

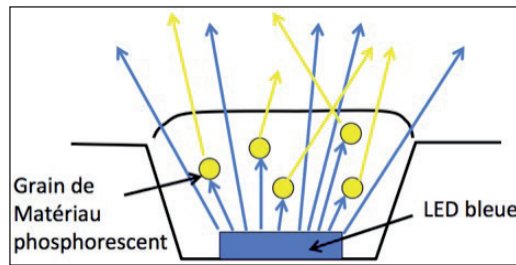


Fig. 16. La teinte blanche de la lumière, telle que l'oeil la perçoit, peut être obtenu par l'addition de différentes couleurs, en particulier la couleur bleue et la couleur jaune. Adapté de la Ref.[18].

### *Comment produire des LEDs blanches ?*

Deux techniques sont actuellement mises en oeuvre. Dans une première technique, appelée «LEDs RGB», il s'agit de combiner trois LEDs qui produisent de la lumière rouge (Red = »R«), verte (Green=»G«) et bleue (Blue=»B«). Le rendu colorimétrique, c'est-à-dire la perception de couleur blanche, peut être excellent, ainsi que l'efficacité, chacune des LEDs consommant la puissance nécessaire à la fabrication directe des photons des trois couleurs nécessaires. Toutefois, l'assemblage fin des composantes et la circuiterie nécessaire, rendent cette solution technologique beaucoup plus coûteuse que la technique basée sur une combinaison d'électroluminescence et de photoluminescence.

En effet, dans les LEDs blanches les plus courantes et les plus efficaces dans la gamme de prix qui permet la commercialisation, une LED bleue est encapsulée dans un matériau transparent dans lequel se trouve un matériau photoluminescent, qui transforme, avec une efficacité raisonnable, la lumière bleue en lumière jaune, comme illustré en Fig. 17.



*Fig. 17. Schéma de fonctionnement d'un LED blanche commerciale. Une LED bleue illumine des grains de matériau photoluminescent placés dans une résine. Ceux-ci convertissent, par photoluminescence, la lumière bleue en lumière jaune, créant une impression de blanc.*

Le matériau le plus commercialisé actuellement pour cela est un grenat basé sur de l'yttrium et de l'aluminium (Yttrium-Aluminum Garnet = «YAG»  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ), dopé avec du cérium. Le spectre d'émission total de la LED blanche ainsi obtenue est représenté en Fig. 18.

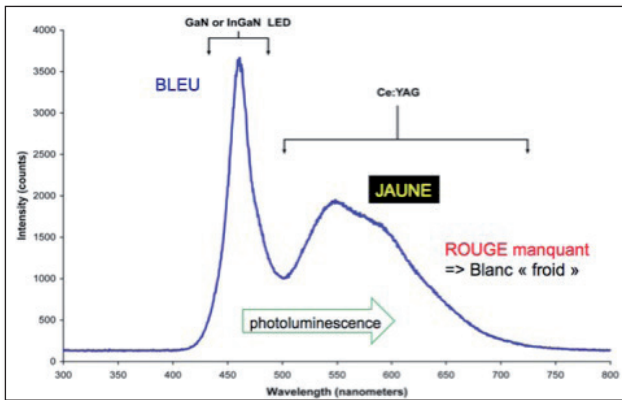


Fig. 18. Spectre d'une LED blanche, montrant une émission intense de lumière bleue provenant d'une LED basée sur du GaN (le pic vers 465 nm), accompagné d'une zone d'émission de 500 nm à 700 nm centrée sur la couleur jaune, due à la photoluminescence d'un phosphore Ce:YAG. Adapté de la Ref. [19].

Le rendu colorimétrique est nettement moins bon que dans le cas des LEDs RGB, et donne une impression de lumière blanche « froide ». En examinant les LEDs commerciales lorsqu'elles ne sont pas activées, on voit qu'elles sont de couleur jaune, dû au matériau YAG. En mode d'émission, selon l'orientation sous laquelle on les regarde, on pourra faire varier quelque peu la tonalité du blanc, d'un blanc légèrement jaune à un blanc légèrement bleu.

Le même principe, à savoir une combinaison d'électroluminescence et de photoluminescence est utilisée pour produire des LEDs blanches de meilleur rendu colorimétrique, en utilisant plusieurs matériaux phosphorescents : il existe des LEDs blanches basées sur de l'électroluminescence bleue combinée avec de la photoluminescence jaune et rouge, ou de la photoluminescence verte et rouge, ou encore des LEDs blanches basées sur de l'électroluminescence ultra-violette, combinée avec de la photoluminescence bleue, verte et rouge. La recherche de nouveaux matériaux photoluminescents bon marché, basés sur des éléments abondants est fort active.

Les applications des LEDs bleues et des LEDs blanches se retrouvent dans de nombreuses situations. Bien évidemment, comme souligné au début de cet article, les LEDs blanches sont déjà présentes dans l'éclairage grand public, grâce à leur excellent efficacité, mais également à leur durée de vie remarquable (de nombreuses LEDs fabriquées dans les années 70 et 80 fonctionnent encore aujourd'hui). Les temps de vie typiques sont de l'ordre de 25000 heures à 100000 heures. Les LEDs blanches sont appelées à dominer le marché de

l'éclairage public, domestique, industriel, dans les transports, dans les serres, etc. Les LEDs sont déjà la technologie dominante pour les écrans plats à cristaux liquides, illuminés par l'arrière, que ce soit pour les téléphones mobiles, les tablettes, les portables, les écrans TVs. Spécifiquement, les LEDs bleues sont au coeur de la technologie « blu-ray », qui donne des DVDs de haute densité, aussi bien que pour les imprimantes LASERS. Dans le futur, les LEDs ultraviolettes sont appelées à remplacer les technologies actuelles pour la purification biologique de l'eau : les bactéries et autres microorganismes peuvent être tués grâce aux UVs. Finalement les LEDs blanches de type RGB pourront être utilisées pour la transmission d'information sans fil à courte distance, de très haut débit, pour des applications domestiques. Des essais en laboratoire ont démontré un flux de transmission d'information de plus de 3 GBits/sec .

Comme l'illustrent ces quelques exemples, la réalisation de LEDs bleues et de LEDs blanches a déjà eu un impact marqué sur le monde qui nous entoure, et devrait continuer à envahir de plus en plus celui-ci : les LEDs ont un avenir « brillant ». Basé sur des principes de physique avancée, cette percée technologique correspond bien à l'esprit qui a présidé à l'établissement du prix Nobel de physique.

## 5. Biographies

Isamu Akasaki est né en 1929 à Chiran, Japon. Diplômé de l'université de Kyoto (école des sciences) en 1952, il commença à travailler à Kobe Kogyo Corporation. En 1959, il rejoint l'université de Nagoya pour obtenir un doctorat en 1964. Il travailla ensuite à Electric Industrial Co, avant de revenir à l'université de Nagoya en 1981. En 1992, il devint professeur à l'université Meijo. [http://en.nagoya-u.ac.jp/people/distinguished\\_award\\_recipients/nagoya\\_university\\_distinguished\\_professor\\_isamu\\_akasaki.html](http://en.nagoya-u.ac.jp/people/distinguished_award_recipients/nagoya_university_distinguished_professor_isamu_akasaki.html)

Hiroshi Amano est né en 1960 à Hamamatsu, Japon. Il obtint le titre d'ingénieur, puis un diplôme de doctorat à l'université de Nagoya en 1989. Après avoir travaillé à cette même université en tant que chercheur, il rejoint l'université Meijo en 1992, et y devint professeur en 2002. En 2010, il revint à l'université de Nagoya comme professeur. [http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/I00001778\\_en.html](http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/I00001778_en.html)

Shuji Nakamura est né en 1954 à Ikata, Japon. Il obtint sa maîtrise à l'université de Tokushima, puis travailla à la Nichia Chemical Corp. (Tokushima). Il effectua un séjour sabbatique en 1988-1989 à l'université de Floride. Il obtint son doctorat en 1994 à l'université de Tokushima, et rejoint l'université de Californie à Santa Barbara en 2000. [www.sslsec.ucsb.edu/nakamura/](http://www.sslsec.ucsb.edu/nakamura/)

## Références

- [1] Advanced-physicsprize2014.pdf, available from [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/press.html) (2014).
- [2] Image VisibleLightSpectrumGradientForWeb.jpg téléchargé de <http://spacephysics.tumblr.com/post/91124089331/seeing-the-invisible-part-1-seeing-beyond-the>.
- [3] P. YU & M. CARDONA, “*Fundamentals of Semiconductors*”, Physics and Materials Properties Series : Graduate texts in Physics, 4th ed. 2010, Springer. ISBN 978-3-642-00709-5.
- [4] C. KITTEL, “*Introduction to solid state physics*”, 8th ed. 2005, John Wiley & sons. ISBN 0-471-41526 X.
- [5] N. ASHCROFT & N.D. MERMIN, “*Solid State Physics*”, 1976, Holt, Reinhart and Winston. ISBN 0030839939.
- [6] M. FOX, “*Optical properties of Solids*” Oxford University Press, 2001.
- [7] Popular-physicsprize2014.pdf, available from [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/press.html) (2014).
- [8] J.W. ORTON & C.T. FOXON, Rep. Prog. Phys. 61, 1 (1998).
- [9] S. NAKAMURA, *Semicond. Sci. Technol.* 14, R27 (1999).
- [10] Les isolants aussi bien que les semiconducteurs ont une conductivité électrique nulle à température nulle. La différence entre « isolant » et « semiconducteur » provient de ce que ces derniers présentent une conductivité faible, mais mesurable, à température ambiante : la largeur de leur bande interdite est inférieure à 1.5 ... 2 eV, et l'énergie thermique ambiante crée une faible quantité d'électrons dans la bande de conduction, et une faible quantité de trous dans la bande de valence, qui permettent le passage d'un courant électrique. Toutefois, cette distinction est relativement qualitative, et en particulier, la possibilité de doper des matériaux isolants permet de les utiliser au même titre que les matériaux semiconducteurs dans les LEDs. De ce fait, dans la majeure partie de l'article, la dénomination « semiconducteur » sera en général utilisée, même pour des matériaux typiquement isolants.

- [11] M.H. CRAWFORD *et al.*, “*Toward Smart and Ultra-Efficient Materials, Devices, Lamps and Systems*”, in D.L. Andrews, Ed., “*Photonics Volume 3: Photonics Technology and Instrumentation*” (Wiley, 2013).
- [12] H.G. GRIMMEISS & H. KOELMANS, *Z. f. Naturforsch.* **14a**, 264 (1959); **15**, 799 (1960); H.G. GRIMMEISS, H. KOELMANS & I.B. MAAK, *German patent*, DBP 1 077 330 (1960).
- [13] <http://www.london-nano.com/research-and-facilities/themes/techniques/molecular-beam-epitaxy>, Courtesy of prof huiyun-liu <http://www.london-nano.com/our-people/academics/huiyun-liu>.
- [14] H. AMANO, N. SAWAKI, I. AKASAKI & Y. TOYODA, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [15] K. HIRAMATSU, S. ITOH, HM. AMANO, I. AKASAKI, N. KUWANO, T. SHIRAISHI & K. OKI, *J. Crystal Growth* **115**, 628 (1991).
- [16] S. NAKAMURA, T. MUKAI, M. SENOH and N. IWASA, *Japanese Journal of Applied Physics* **31**, L139 (1992).
- [17] S. NAKAMURA, T. MUKAI & M. SENOH, *Appl. Physics Lett.* **64**, 1687 (1994)
- [18] <http://en.wikipedia.org/wiki/White>.
- [19] [http://en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting\\_diode#mediaviewer/File:White\\_LED.png](http://en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting_diode#mediaviewer/File:White_LED.png).