

THESE

Présentée par

Michel JUNKER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
et de
L' ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : Génie des Procédés)

**Etude et optimisation des propriétés optiques et
morphologiques d'un luminophore du type**



Soutenue à Nice le 14 Septembre 1995

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	P. MAESTRO G. BOULON	Rapporteurs
Messieurs	B. GUILHOT P. IACCONI	Examineurs

**Thèse préparée au Centre de Recherches et d'Etudes sur les Solides et leurs Applications
(CRESA)**

THESE

Présentée par

Michel JUNKER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
et de
L' ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : Génie des Procédés)

**Etude et optimisation des propriétés optiques et
morphologiques d'un luminophore du type
 $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$**

Soutenue à Nice le 14 Septembre 1995

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	P. MAESTRO G. BOULON	Rapporteurs
Messieurs	B. GUILHOT P. IACCONI	Examineurs

**Thèse préparée au Centre de Recherches et d'Etudes sur les Solides et leurs Applications
(CRESA)**

Je dédie ce travail à la mémoire de

*Willy JUNKER
Nicole JUNKER
Paula BACH*



Ce travail a été réalisé au Centre de Recherches et d'Etudes sur les Solides et leurs Applications (CRESA) constitué par le Centre de "Sciences des Procédés Industriels et Naturels" de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et le Laboratoire de Physique Electronique des Solides de l'Université de Nice.

La direction du présent travail a été assurée conjointement par Messieurs GUILHOT et IACCONI.

Je tiens en tout premier lieu à remercier Monsieur GUILHOT. La confiance qu'il m'a toujours accordée et son expérience sont très certainement à l'origine du succès de mes recherches. Je lui suis profondément reconnaissant pour la compréhension dont il a fait preuve à mon égard dans les moments difficiles qu'il m'a fallu traverser.

Que Monsieur IACCONI soit vivement remercié pour l'accueil chaleureux qu'il m'a toujours réservé dans son laboratoire. Ces conseils m'ont été particulièrement utiles et m'ont permis de mieux appréhender certains des phénomènes présentés ici.

Je suis très reconnaissant à Monsieur SOUSTELLE pour m'avoir permis d'effectuer une thèse à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Je suis très honoré qu'il ait accepté la présidence de ce jury. Ces propres travaux et conseils ont d'ailleurs inspiré certaines des conclusions présentées dans ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur MAESTRO, de la société Rhône-Poulenc Recherches, pour l'intérêt qu'il a porté au présent sujet dont il a été un des initiateurs. Je lui sais grés d'avoir pris le temps nécessaire au jugement de ce travail.

Je tiens, au même titre, à exprimer tous mes remerciements à Monsieur HUGUENIN, de la Société Rhône-Poulenc Recherches, pour son soutien matériel, sa disponibilité et son efficacité. Sa contribution à ces travaux a grandement facilité leur aboutissement.

J'exprime ici mes remerciements les plus sincères à Monsieur BOULON pour la spontanéité avec laquelle il a accepté de juger ce travail en qualité de spécialiste des matériaux luminescents.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du Centre S.P.I.N. et du L.P.E.S. qui, par leur participation scientifique et technique, ont grandement contribué à l'obtention des résultats expérimentaux de ces recherches. Je pense en particulier à Monsieur GROSSEAU, Monsieur MARCHAND, Madame VERNEY et Madame GIBERT.

Je remercie Mademoiselle BERNE pour son efficacité dans la dactylographie de ce mémoire.

Enfin, je suis particulièrement reconnaissant à tous ceux qui par leur gentillesse, bonne humeur et soutien moral ont su rendre à l'Ecole et en dehors mon séjour à Saint-Etienne agréable. Je pense en particulier à Francis, Eric, Christophe, Jean, Laurent, Jean-Pierre, Françoise, Hubert, Odile, Philippe, Daniel, Sandrine, Cécile, Djamal, César, René et Mourad.

Je n'oublie pas non plus l'équipe de foot avec ces quelques victoires et ces très nombreux après-match. Je remercie également Angelo pour ses précieux conseils musicaux.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION	1
CHAPÎTRE I : Comportement thermique du phosphate de lanthane hydraté et du précurseur	3
1. Rappels bibliographiques sur les orthophosphates de terres rares	3
1.1. Synthèse et structure cristallographique	3
<i>1.1.1. Synthèse par réaction solide-solide</i>	3
<i>1.1.2. Synthèse par coprécipitation</i>	5
1.2. Comportement thermique des phosphates de terres rares	6
1.3. Spectres infrarouge des phosphates de terres rares	6
2. Préparation et caractérisation des produits étudiés	8
3. Résultats expérimentaux	10
3.1. T.G. - D.S.C.	10
3.2. A.T.D.	12
3.3. T.G. haute température	13
3.4. Analyse par diffraction des rayons X	14
<i>3.4.1. Transformation I et II</i>	14
<i>3.4.2. Transformation III</i>	14
<i>3.4.3. Transformation IV</i>	15
3.5. Thermodésorption	15
3.6. I.R.T.F.	16
3.7. Conclusion	17
4. Etude et interprétation des phénomènes observés	17
4.1. La déshydratation	17
4.1.1. Expériences préliminaires	17
<i>4.1.1.1. Réversibilité des deux étapes</i>	17
<i>4.1.1.2. Lien entre la 2^{ème} étape de déshydratation et la précipitation de la phase monoclinique</i>	19
4.1.2. Etude de la déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure	20
<i>4.1.2.1. Analyse par thermogravimétrie</i>	20
<i>4.1.2.2. Analyse par DRX</i>	23
<i>4.1.2.3. Interprétation des différences entre les programmes de température</i>	24
<i>4.1.2.4. Existence d'un équilibre divariant entre le phosphate de lanthane hydraté et la vapeur d'eau</i>	25
4.1.3. Conclusion	26
4.2. La précipitation de la phase monoclinique	26
4.2.1. Etude cinétique	26
<i>4.2.1.1. Détermination du degré d'avancement de la transformation</i>	26
<i>4.2.1.2. Calcination sous air statique</i>	27
<i>4.2.1.3. Influence de la vapeur d'eau</i>	29
4.2.2. Interprétation : modélisation géométrique	29
<i>4.2.2.1. Rappel sur les processus de germination-croissance</i>	30

	<i>Page</i>
4.2.2.2. <i>Les modèles de germination-croissance</i>	31
4.2.2.3. <i>Choix du modèle : discussion et interprétation des résultats</i>	32
4.2.2.3.1. <i>Choix d'un critère de selection</i>	33
4.2.2.3.2. <i>Modèles retenus</i>	34
4.2.2.3.2.1. <i>LaPO₄, xH₂O</i>	34
4.3.2.3.2.2. <i>LaCeT, xH₂O</i>	36
4.2.2.3.3. <i>Discussion</i>	37
4.2.2.3.4. <i>Interprétation de l'effet accélérateur de la vapeur d'eau</i>	38
4.2.2.4. <i>Conclusion</i>	39
4.3. Décomposition IV	39
4.3.1. <i>Interprétation des bandes infrarouge</i>	40
4.3.2. <i>Origine du trimétaphosphate</i>	40
4.3.2.1. <i>Lavage avec du dodécylsulfate de sodium</i>	41
4.3.2.2. <i>Réaction entre HN₄H₂PO₄ et LaPO₄</i>	44
4.3.2.3. <i>Comportement thermique du trimétaphosphate de lanthane</i>	46
4.3.3. <i>Conclusion</i>	48
5. Conclusion	49
Bibliographie (Chapître I et Annexe I)	50
CHAPÎTRE II : Les propriétés optiques de La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄	53
Rappels bibliographiques et résultats expérimentaux	
1. Rappels bibliographiques	53
1.1. <i>Introduction : généralités</i>	53
1.1.1. <i>La luminescence</i>	53
1.1.2. <i>Les luminophores</i>	55
1.1.3. <i>La luminescence des terres rares</i>	58
1.1.4. <i>Application de La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄</i>	60
1.2. <i>La luminescence de La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄</i>	62
1.2.1. <i>Rappel sur les transferts d'énergie</i>	62
1.2.2. <i>Rappels sur les interactions multipolaires électriques</i>	64
1.2.3. <i>Caractéristiques spectrales de Ce³⁺ et Tb³⁺</i>	67
1.2.3.1. <i>Caractéristiques spectrales de Ce³⁺</i>	67
1.2.3.2. <i>Caractéristiques spectrales de Tb³⁺</i>	68
1.2.4. <i>Mécanismes internenants dans le transfert Ce³⁺ - Tb³⁺ dans La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄</i>	71
1.3. <i>Rendement quantique de transfert d'énergie : rappel et principe de mesure</i>	72
2. Résultats expérimentaux	75
2.1. <i>Thermoluminescence</i>	75
2.1.1. <i>Thermoluminescence après excitation U.V.</i>	76
2.1.2. <i>Thermoluminescence après excitation par rayons X</i>	77
2.1.2.1. <i>Emission de thermoluminescence</i>	77
2.1.2.2. <i>Analyse spectrale des émissions de thermoluminescence</i>	78
2.1.2.3. <i>Mesures complémentaires : thermoluminescence de LaCe, LaTb et LaPO₄</i>	80

	<i>Page</i>
2.1.2.4. <i>Conclusion</i>	83
2.2. Intensité d' émission de fluorescence de Ce³⁺ et Tb³⁺	84
2.2.1. <i>Influence de la température et de l' atmosphère de calcination</i>	84
2.2.2. <i>Influence de la durée de calcination</i>	86
2.2.3. <i>Conclusion</i>	87
2.3. Mesures de réflexion diffuse	87
2.3.1. <i>Réflectance de LaCe et LaCeT</i>	87
2.3.2. <i>Réflectance de LaPO₄ et LaTb</i>	91
2.4. Evolution de la morphologie avec la température et l'atmosphère de calcination	93
2.5. Conclusion	95
3. Interprétation et discussion	95
3.1. Présence de Ce au degré d' oxydation +IV	95
3.1.1. <i>Résultats préliminaires</i>	95
3.1.2. <i>Rappels bibliographiques sur les spectres d'absorption des terres rares tétravalentes</i>	96
3.1.3. <i>Interprétation des spectres de réflexion diffuse</i>	96
3.2. Discussion sur les différences d'intensité d' émission de Ce³⁺	97
3.2.1. <i>Existence d' un phénomène d'autoabsorption</i>	97
3.2.2. <i>Absorption du rayonnement excitateur par Ce⁴⁺ et le réseau</i>	98
3.2.3. <i>Conclusion</i>	98
3.3. Interprétation des différences d'intensité d' émission de Tb³⁺, calcul des rendements de transfert	99
4. Conclusion	101
Bibliographie (Chapître II)	103
CHAPÎTRE III : Influence d'un ajout au précurseur sur la morphologie du Luminophore.	107
Interprétation des effets observés	
1. Etude préliminaire : choix de l'ajout	107
1.1. Introduction : morphologie de LaCeT après traitement	107
1.2. Méthode de l'ajout, choix de l'ajout	108
1.2.1. <i>Justification et description de la méthode</i>	108
1.2.2. <i>Choix de l'ajout et protocole opératoire</i>	109
1.3. Influence sur les propriétés optiques	112
1.3.1. <i>Thermoluminescence</i>	112
1.3.2. <i>Spectre de réflexion diffuse, intensité d' émission et rendement</i>	113
1.4. Conclusion	114
2. Influence de Li₂CO₃ : résultats expérimentaux	114
2.1. Influence sur la morphologie	114
2.1.1. <i>Influence du pourcentage d'ajout</i>	114
2.1.2. <i>Influence du programme de traitement thermique</i>	116

	<i>Page</i>
2.1.3. <i>Influence de la taille des agglomérats</i>	118
2.2. Influence de Li_2CO_3 sur le comportement thermique	118
2.2.1. <i>Etude du mélange non traité</i>	118
2.2.2. <i>Etude du mélange calciné</i>	120
2.3. Influence sur les spectres infrarouge	121
2.4. Conclusion	123
3. Etude et interprétation des modifications du comportement thermique	125
3.1. Influence de l'ajout de Li_2CO_3 sur la précipitation de la phase monoclinique	125
3.1.1. <i>Effet cinétique de l'ajout sur la précipitation de la phase monoclinique</i>	125
3.1.2. <i>Influence de la taille du cation</i>	126
3.1.3. <i>Conclusion</i>	128
3.2. Modification du comportement thermique après calcination : interprétation	128
3.2.1. <i>Réaction entre Li_2CO_3 et LaPO_4</i>	128
3.2.1.1. <i>Identification des composés formés : analyse par DRX</i>	129
3.2.1.2. <i>Analyse par T.G. - D.S.C.</i>	131
3.2.1.3. <i>Réaction entre LaPO_4 et La_2O_3</i>	132
3.2.2. <i>Etude de la solubilité et du comportement thermique de La_3PO_7 et Li_3PO_4</i>	133
3.2.2.1. <i>Solubilité de La_3PO_7 et Li_3PO_4 dans l'acide</i>	134
3.2.2.2. <i>Analyses thermiques différentielles de La_3PO_7 et Li_3PO_4</i>	134
3.2.3. <i>Formation d'une solution solide par réaction entre LaPO_4 et Li_3PO_4</i>	135
3.2.3.1. <i>Analyse par DRX</i>	136
3.2.3.2. <i>Analyse thermique différentielle</i>	136
3.3. Conclusion	137
4. Interprétation des causes des modifications des spectres infrarouge	138
4.1. Introduction : rappels bibliographiques et conséquences	139
4.2. Rôle de Li_3PO_4 et $\text{HN}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: résultats préliminaires	139
4.2.1. <i>Rôle de Li_3PO_4</i>	139
4.2.2. <i>Rôle de $\text{HN}_4\text{H}_2\text{PO}_4$</i>	141
4.2.3. <i>Conclusion</i>	144
4.3. Réactions primaires	144
4.3.1. <i>Réaction entre LaPO_4 et $\text{HN}_4\text{H}_2\text{PO}_4$</i>	144
4.3.2. <i>Réaction entre Li_3PO_4 et $\text{HN}_4\text{H}_2\text{PO}_4$</i>	145
4.3.2.1. <i>Analyse par infrarouge</i>	145
4.3.2.2. <i>Analyse par DRX</i>	145
4.3.3. <i>Réaction entre Li_3PO_4 et LaPO_4</i>	147
4.3.4. <i>Conclusion</i>	148
4.4. Réactions secondaires	148
4.4.1. <i>Observations préliminaires</i>	149
4.4.1.1. <i>Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	149
4.4.1.2. <i>Discussion</i>	150
4.4.2. <i>Réaction entre LiPO_3 et LaPO_4</i>	151
4.4.3. <i>Conclusion</i>	153
4.5. Différences des spectres infrarouge avec la quantité d'ajout	154
4.5.1. <i>Etude par A.T.D.</i>	154
4.5.2. <i>Discussion</i>	156
4.6. Conclusion	157

	<i>Page</i>
5. Interprétation des modifications de la morphologie	158
5.1. Introduction : choix d'un autre ajout et conséquences	158
5.1.1. Ajout de Li_3PO_4	158
5.1.2. Discussion	159
5.1.3. Rôle des composés en surface : influence de la nature du cation du carbonate	160
5.1.4. Conclusion	162
5.2. Interprétation du grossissement des grains	162
5.2.1. Le frittage avec phase liquide	163
5.2.2. Application au mélange $LaPO_4, xH_2O/ Li_3PO_4$	164
5.2.2.1. Formation de la phase liquide	164
5.2.2.2. Dissolution-précipitation	165
5.2.2.3. Croissance des grains : mûrissement d'Ostwald	165
5.2.2.4. Paramètres qui influent sur le grossissement des grains	166
5.4. Conclusion	167
6. Conclusion	168
Bibliographie (Chapître III et Annexe III)	169
CONCLUSION	172
ANNEXES	174
Annexe I.1	174
Annexe III.1	176
Annexe III.2	177
Annexe III.3	181
Annexe III.4	182

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les luminophores sont des composés minéraux solides qui ont la particularité d'émettre un rayonnement visible lorsqu'ils sont soumis à une excitation par des sources qui peuvent être de natures diverses : bombardement d'électrons, rayons X ou U.V..

Leurs applications essentielles se situent dans les systèmes de visualisation. Les écrans de télévision en sont l'exemple le plus connu. Ils sont également utilisés dans des systèmes d'éclairage domestique d'un nouveau type: les lampes trichromatiques.

C'est un de ces luminophores, employé dans ce type de lampes, que nous allons étudier dans le présent travail.

Le composé qui nous intéressera est un phosphate mixte de lanthane-cérium et terbium ($La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$) qui émet à 544 nm (vert) lorsqu'il est soumis à une irradiation U.V. (254 nm).

Il est obtenu industriellement par calcination à 900 - 1000 °C d'un précurseur synthétisé par une technique de coprécipitation.

C'est en fait ce précurseur qui servira de base à notre étude. Il nous sera fourni par la société Rhône - Poulenc. Sa composition ne variera pas tout au long de notre travail.

Notre objectif consistera à améliorer les propriétés optiques et morphologiques du luminophore par traitement thermique de ce précurseur.

Tout au long de notre travail nous étudierons en parallèle le précurseur et le phosphate de lanthane hydraté synthétisé selon le même procédé. Nous suivrons ainsi, au cours des différentes étapes de notre étude, l'évolution de ce qui est appelé la "matrice" du luminophore. Nous vérifierons, bien entendu, si les résultats obtenus s'appliquent aussi au précurseur.

Nous exposerons les résultats de nos recherches en trois Chapîtres.

Le Chapitre I sera consacré à l'étude du comportement thermique du précurseur. Nous y mettrons en évidence et interpréterons l'ensemble des transformations qu'il subit au cours de cette étape de préparation. Ces résultats nous permettront d'acquérir une meilleure connaissance fondamentale de ces transformations, les études présentées dans la littérature étant très incomplètes. Ils nous seront utiles dans le troisième chapitre.

Dans le Chapitre II, nous nous intéresserons aux propriétés optiques du luminophore obtenu après traitement thermique du précurseur. Nous mettrons en évidence et expliquerons les relations qui existent entre ces propriétés et les conditions de préparation.

C'est à ce niveau que se situeront en partie l'originalité et l'aspect novateur de notre étude. En effet, si les propriétés optiques de $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ sont connues et comprises depuis un peu plus de 25 ans, il n'en va pas de même en ce qui concerne le lien qui existe entre celles-ci et la méthode de préparation du luminophore.

Enfin, dans le Chapitre III, nous mettrons au point une méthode de préparation permettant d'obtenir un luminophore à morphologie contrôlée à partir du précurseur. Nous procéderons pour cela à l'ajout au précurseur d' un composé adapté.

Nous expliquerons les modifications entraînées par cet ajout. Nous utiliserons alors une partie des résultats du Chapitre I.

Cet aspect de notre travail est également original et novateur.

La morphologie des luminophores est un des paramètres clefs dans leurs applications. Elle a une importance essentielle dans la réalisation technique des systèmes les utilisant. Or, dans la majeure partie des travaux publiés sur les luminophores leur morphologie n' est jamais pris en compte ou que très superficiellement.

Chapitre 1 : Comportement thermique du phosphate de lanthane hydraté ($\text{LaPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) et du précurseur ($\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4 \cdot z \text{H}_2\text{O}$)

Ce chapitre a pour but l'étude du comportement thermique du phosphate de lanthane et du précurseur du luminophore. Celle-ci est indispensable à la suite de notre travail. En effet, la préparation du luminophore passe par une étape de calcination avant qu'il ne puisse être utilisé dans son domaine d'application. Il nous faut donc connaître et comprendre toutes les transformations induites par ce traitement. Nous pourrions ainsi déterminer les paramètres physico-chimiques qui "gouvernent" ces transformations et en apprécier, par la suite, l'influence sur les propriétés optiques (intensité d'émission) et morphologiques (taille des grains) du luminophore.

Cette étude est également rendue nécessaire par le manque et l'imprécision des données de la littérature relative au comportement thermique des phosphates de terres rares.

Après un rappel bibliographique de l'état des connaissances sur les phosphates de terres rares, nous présenterons les résultats expérimentaux de notre étude. Chacune des transformations mises en évidence sera alors étudiée plus en détail et interprétée. Nous pourrions en particulier présenter l'une d'entre elles sous un aspect nouveau puisque nous en donnerons le modèle géométrique.

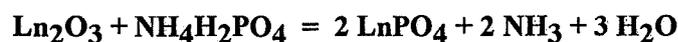
I. Rappels bibliographiques sur les orthophosphates de terres rares

1.1. Synthèse et structure cristallographique

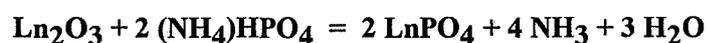
Il existe deux grandes voies de synthèse des orthophosphates de terres rares : les méthodes par réaction solide-solide et celles par coprécipitation^[1-2]. Chacune d'entre elles conduit à des composés de structures cristallographiques distinctes.

1.1.1. Synthèse par réaction solide-solide

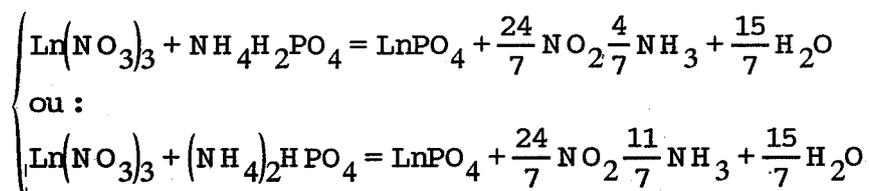
De manière générale, les méthodes de ce type les plus couramment utilisées consistent à faire réagir à haute température ($> 800^\circ\text{C}$) du phosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) avec des oxydes ou nitrates de terres rares en proportions stoechiométriques selon^[1-3] :



ou :



ou :



(Ln :lanthanide).

Remarque

En faisant varier les proportions d'hydrogénophosphate d'ammonium ajouté, il est également possible, par cette méthode, de synthétiser des trimetaphosphates de terres rares de formule générale LnP_3O_9 .

Les orthophosphates obtenus par ces méthodes possèdent 2 structures différentes :

- * pour la série des éléments allant du lanthane à l'euprium leur structure est monoclinique isomorphe de celle de la monazite^[4-5] ;
- * pour les éléments allant du gadolinium au lutécium leur structure est de type zircon^[6].

La monazite est un minéral naturel de CePO_4 contenant certaines impuretés de La, Nd, Tb, Ca, Pb et V à concentrations variables. La détermination de sa structure ainsi que celle de CePO_4 obtenu par réaction solide-solide a fait l'objet de nombreux travaux^[4, 7-8]. Elle peut se décrire de la manière suivante :

- * la maille élémentaire est monoclinique de groupe spatial $P2_{1/n}(C_{2h}^5)$ et constituée de 4 molécules de CePO_4 (fig I.1);
- * les atomes de Ce sont reliés entre eux par des tétraèdres de groupements phosphate, chaque atome de Ce est entouré par 9 atomes d'oxygène (coordination 9).

La structure de LaPO_4 synthétisé par réaction solide-solide est identique à celle décrite précédemment^[9].

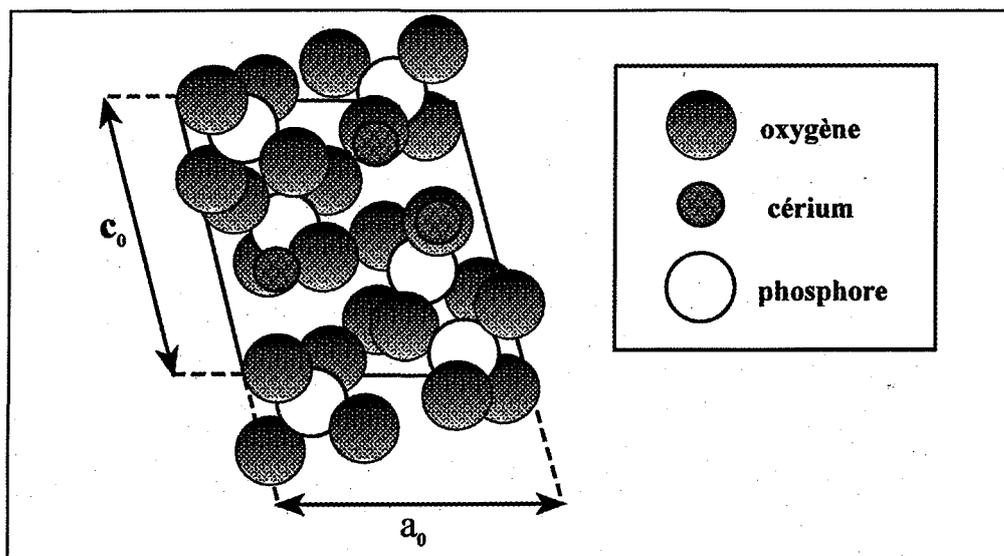


figure I.1 : structure monoclinique de CePO_4 (projection selon l'axe b_0)

1.1.2. Synthèse par coprécipitation

Cette méthode d'obtention consiste à précipiter les phosphates de terres rares en faisant réagir des solutions de nitrate ou de chlorure de terres rares avec des solutions d'hydrogénophosphate d'ammonium ou d'acide phosphorique dilué (20% environ) à température modérée (100°C environ)[1-2]. Ces méthodes conduisent à des orthophosphates hydratés ayant deux types de structures différentes :

- * pour la série des éléments allant du lanthane au dysprosium, leur structure est hexagonale de groupe spatial $C_{3i}21(D_3^4)$ avec 3 molécules par maille élémentaire[10-11] ;
- * pour la série des éléments allant de l'holmium au lutétium, leur structure est tétragonale de groupe spatial $14_1/amd(D_{4h}^{19})$ [10, 12-13].

A titre d'exemple, la figure I.2 représente une projection plane de la structure hexagonale de CePO_4 , d'après MOONEY[14].

Le degré d'hydratation des orthophosphates synthétisés par la méthode précédente varie en fonction de l'élément terre rare. Il n'est toutefois pas possible d'après les résultats des travaux précités, de donner la composition exacte en molécules d'eau des hydrates obtenus dans la mesure où les données ne sont pas toutes concordantes.

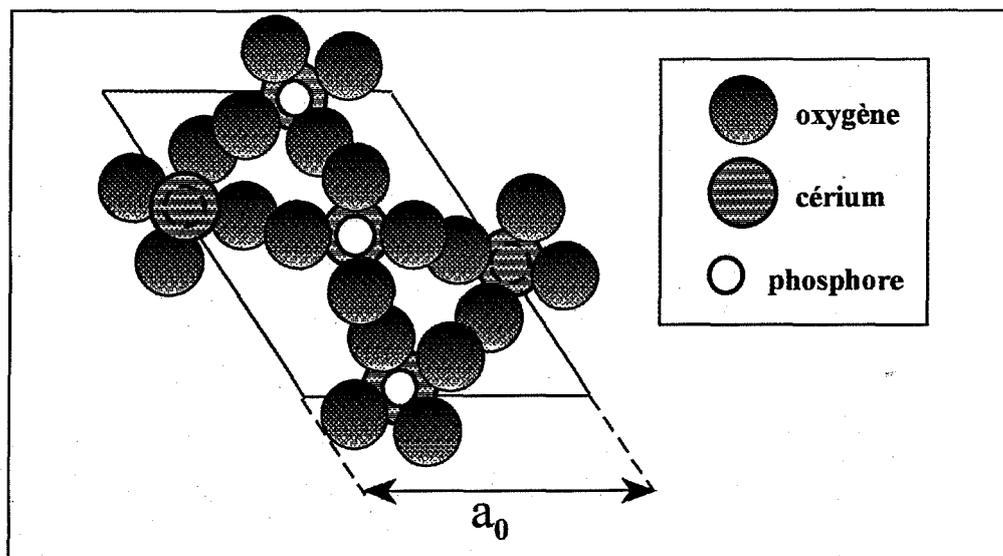


Figure 1.2 : projection plane de la structure hexagonale de CePO_4 , d'après MOONEY[14]

1.2. Comportement thermique des phosphates de terres rares

Les études concernant le comportement thermique des phosphates de terres rares sont peu nombreuses. Nous pouvons toutefois en exposer les principaux résultats.

L'orthophosphate de lanthane demeure stable, c'est-à-dire qu'il ne se décompose pas, dans le domaine des températures allant de 0 à 1600°C, tandis que l'orthophosphate d'yttrium commence à se décomposer au voisinage de 1300°C[15].

Les orthophosphates hydratés de structure hexagonale, synthétisés par coprécipitation, se déshydratent en 2 étapes : la première correspond à un départ d'eau de synthèse (vers 100°C) et la seconde, réversible, à un départ d'eau interstitielle (entre 150 et 300°C)[16-17]. La présence de cette eau interstitielle est expliquée par la structure même des orthophosphates : il y a un site (espace) interstitiel libre pour 1/2 molécule d'eau par molécule de phosphate le long de l'axe c de la maille hexagonale[14].

Les orthophosphates de terres rares de structure hexagonale peuvent être transformés en leur variété de structure monoclinique par chauffage entre 400 et 500°C[5]. Aucune précision n'est donnée sur la nature de cette transformation.

1.3. Spectres infrarouge des phosphates de terres rares

Nous ne présenterons ici que les données sur les spectres infrarouge des orthophosphates de structure monoclinique. Par la suite, elles nous seront utiles lorsque nous étudierons les spectres infrarouge de nos produits (§ 3.3.6.).

Dans les orthophosphates à structure monoclinique (groupe spatial $C_{2h}^5 - P2_1/n$) les groupements PO_4^{3-} occupent un site de symétrie C_1 . Ceci a pour effet que tous les modes de vibration (ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4) du groupement tétraédrique PO_4^{3-} sont actifs en infrarouge et que leur dégénérescence est levée^[18-19]. L'allure générale des spectres peut être décrite comme suit :

- * l'intensité des modes de vibration ν_1 est plus faible que celle des modes ν_2 .
- * en général 5 bandes de vibrations sont présentes dans le domaine des modes ν_3 respectivement 4 dans le domaine des modes ν_4 .

A titre d'exemple la figure I.3 représente le spectre infrarouge de $LaPO_4$ monoclinique d'après STEGER^[20].

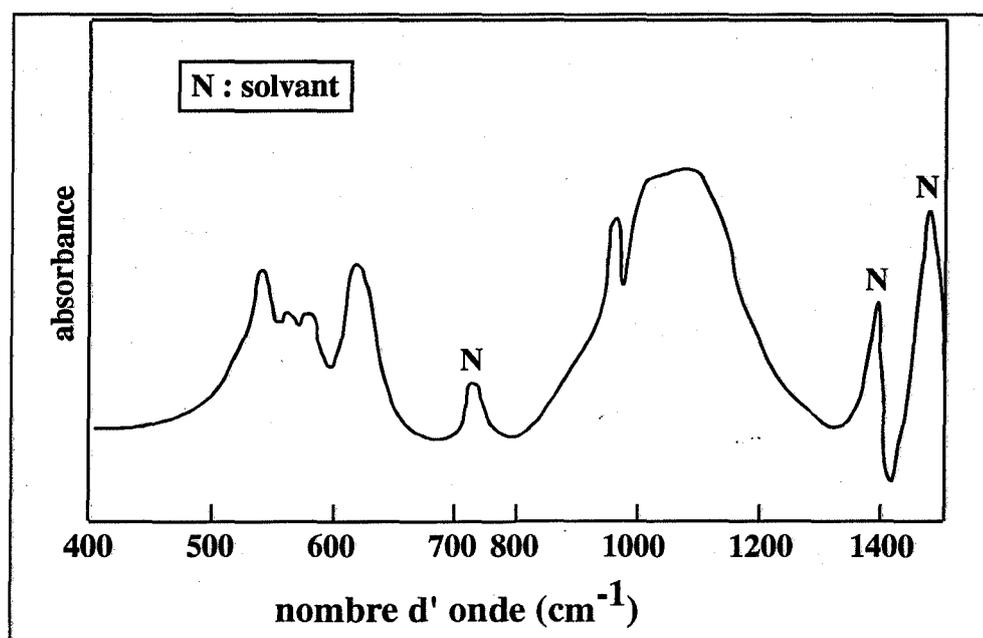


Figure I.3 : Spectres infrarouge de $LaPO_4$ d'après STEGER^[20]

Les fréquences caractéristiques des modes de vibration des différents orthophosphates de structure monoclinique sont données dans le tableau I.1.

	v ₂	v ₄				v ₁	v ₃		
LaPO ₄ [20]		540	565	580	615	955	1000 - 1100		
[21]	487	532	559	575	621	946	980	1010	1025
							1053	1075	1085
CePO ₄ [20]		540	565	580	615	955	1000 - 1100		
[21]	490-460	538	564	576	623	953	994	1014	1058
							1092	1107	
PrPO ₄ [21]	456	538	565	578	625	955	995	1015	1058
							1093	1111	

Tableau I.1: fréquences infrarouge (en cm⁻¹) caractéristiques de différents orthophosphates.

2. Préparation et caractérisation des produits étudiés

Le phosphate de lanthane hydraté (LaPO₄, xH₂O) et le précurseur (La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄, zH₂O) que nous allons étudier sont fournis par Rhône-Poulenc et synthétisés par coprécipitation : les composés sont obtenus sous forme de précipité par réaction entre une solution de nitrate de lanthane respectivement, de nitrate mixte et de dihydrogénophosphate d'ammonium à pH constant fixé par ajout d'une solution d'hydroxyde d'ammonium.

La composition en terre rare du précurseur est donnée dans le tableau I.2 et restera constante tout au long de notre travail. De plus toutes les études, dans ce chapitre et les suivants, seront faites à partir d'un seul et unique lot de précipité pour chacun des deux produits.

Pour des raisons de commodité d'écriture, nous utiliserons dans la suite de ce mémoire la notation LaCeT pour désigner le luminophore. La notation La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄ sera réservée à la désignation plus générale de composés de ce type à composition différentes de notre luminophore.

La	Ce	Tb
1-x-y = 0.57	x = 0.29	y = 0.14

Tableau I.2 : composition de La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄, zH₂O

Le précipité est échantillonné "*non séché*", c'est-à-dire qu'il contient encore de l'eau de synthèse. Nous ne l'analyserons pas directement : nous procéderons d'abord à un séchage à l'étuve à 100°C pendant 12 heures, puis à une désagglomération dans un broyeur de type Danguomeau pendant 7 minutes. Cette opération est rendue nécessaire afin d'obtenir une poudre homogène. Après séchage, le précipité est formé d'agglomérats durs de tailles très variables. Cette opération n'entraîne pas de modification de la taille des grains.

Les 2 composés, LaPO_4 et LaCeT se présentent alors sous forme de poudres blanches constituées d'agglomérats d'une taille de 5 μm eux-mêmes constitués de grains de forme sphérique de taille comprise entre 0,1 et 0,2 μm (photo I.1).

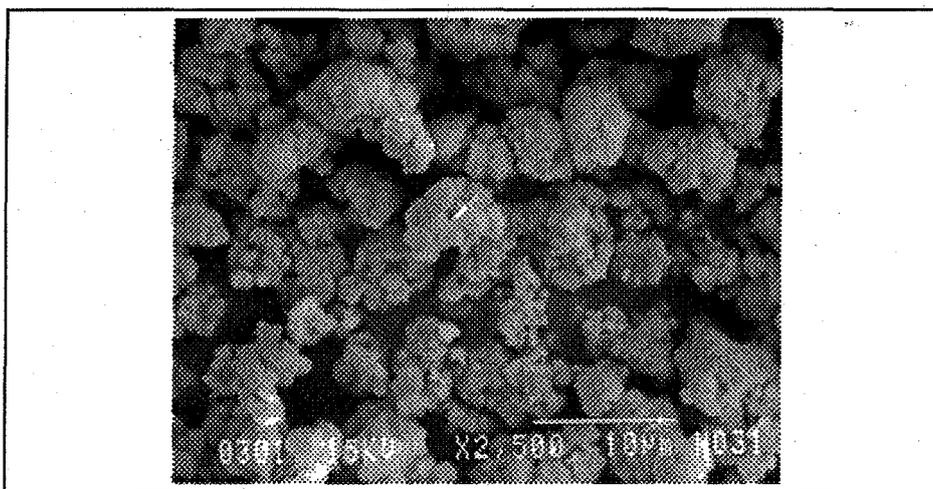


Photo I.1 : M.E.B. de LaCeT , $x\text{H}_2\text{O}$ (précipité de départ séché)

Les diffractogrammes du phosphate de lanthane et du précurseur indiquent qu'ils ont une structure cristallographique hexagonale (figure I.4).

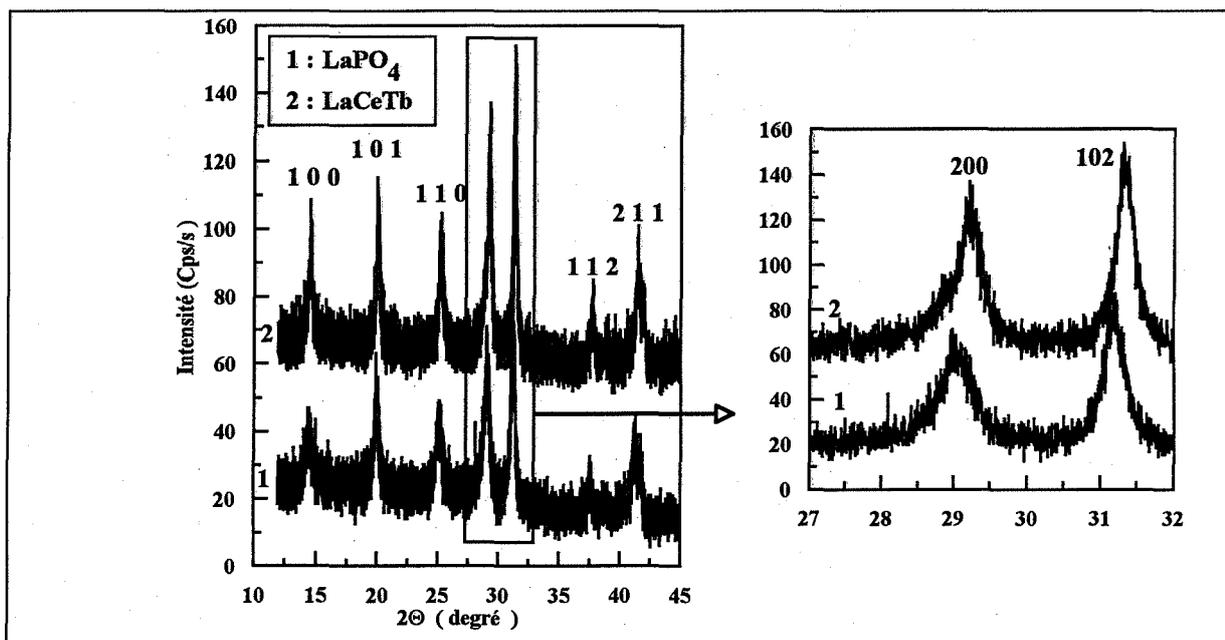


Figure I.4 : Diffractogrammes de LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$, et LaCeT , $x\text{H}_2\text{O}$

Le décalage des raies de diffraction du précurseur par rapport à celles du phosphate de lanthane est dû à des paramètres de maille légèrement différents (tableau I.3) : LaCeT est une solution solide de substitution de La par Ce et Tb.

	a (Å)	c (Å)
LaPO ₄ , x H ₂ O	7.12	6.47
LaCeT, x H ₂ O	7.07	6.46

Tableau I.3 : paramètres de la maille hexagonale de LaPO₄, xH₂O, et LaCeT, xH₂O

3. Résultats expérimentaux

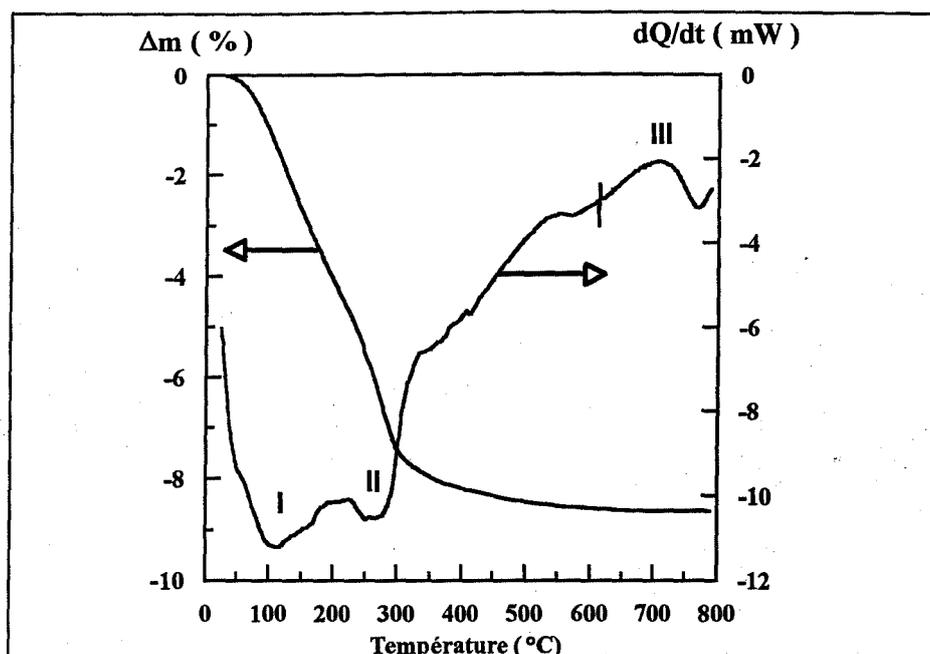
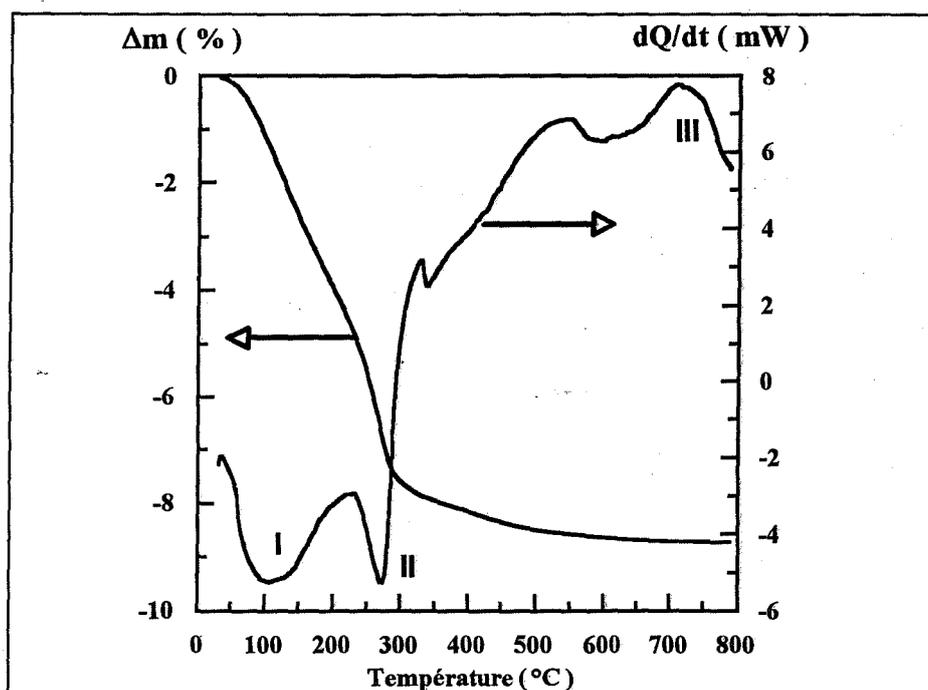
Dans cette partie nous mettrons en évidence les transformations subies entre 0 et 1400°C par LaPO₄, xH₂O et LaCeT, xH₂O au cours du traitement thermique.

3.1. T.G. -D.S.C.

Les analyses par T.G.-D.S.C. (thermogravimétrie couplée à l'analyse calorimétrique différentielle) de LaPO₄, xH₂O, et LaCeT, xH₂O sous balayage d'azote sont représentées sur les figures I.5 et I.6.

Pour chacun des composés nous observons :

- * 2 pics endothermiques à 100 et 260°C, notés I et II, associés chacun à une perte de masse ;
- * 1 pic exothermique à 720°C, noté III, auquel n'est associée aucune perte de masse détectable par l'appareillage de mesure.

Figure I.5: T.G. - D.S.C. de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ Figures I.6 : T.G. - D.S.C. de $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$.

Nous pouvons remarquer que le pic III est plus intense pour $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ que pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$.

La nature du gaz de balayage n'a pas d'influence sur l'allure des courbes obtenues : les résultats sont identiques sous balayage d'oxygène et d'argon.

L'analyse par spectroscopie infrarouge du gaz de balayage en sortie d'appareillage révèle, outre la présence de celui-ci, la présence de vapeur d'eau au cours des transformations I et II. Aucun autre gaz n'est mis en évidence.

Les transformations I et II correspondent donc à des déshydratations.

Remarque

La différence de quantité de chaleur dégagée par $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ au cours de la transformation III peut être directement attribuée à la présence de Tb dans le réseau :

- * l'analyse D.S.C. d'échantillons de $\text{LaCe}, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaTb}, x\text{H}_2\text{O}$, synthétisés selon le même procédé et à concentration en Ce respectivement Tb égale à celle dans $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$, montre que l'intensité du pic III est plus importante pour $\text{LaTb}, x\text{H}_2\text{O}$ que pour $\text{LaCe}, x\text{H}_2\text{O}$;
- * l'intensité de III est comparable pour $\text{LaCe}, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$.

3.2. A.T.D.

L'A.T.D. permet une analyse jusqu'à 1400°C de nos échantillons. Les thermogrammes de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ obtenus sous balayage de N_2 sont représentés sur la figure 7. Nous observons pour les 2 composés :

- * les 3 pics I, II et III mis en évidence au 3.1 ;
- * un pic endothermique supplémentaire, noté IV, à 1230°C pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ respectivement à 1210°C pour $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$.

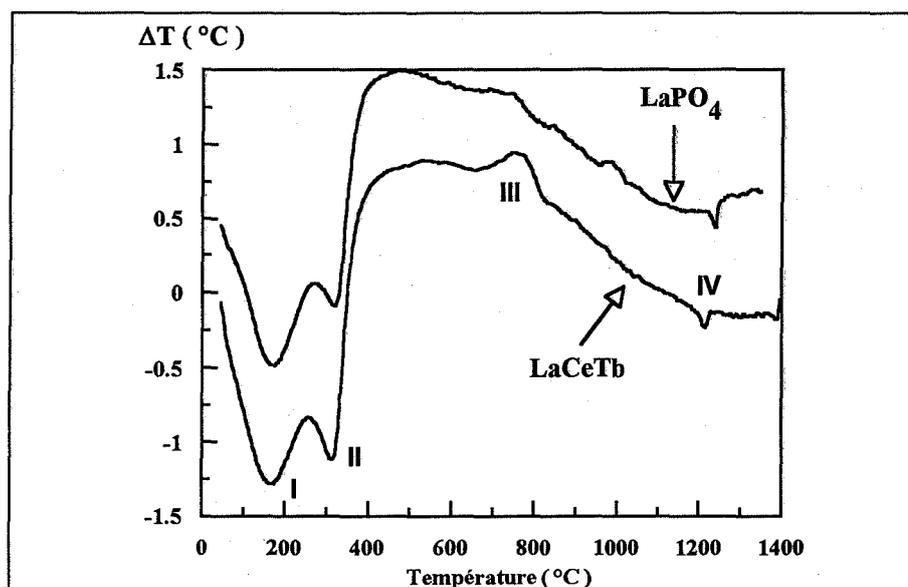


Figure I.7 : A.T.D. de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ sous balayage de N_2 .

L'allure des courbes reste identique lorsque la nature du gaz de balayage change (O_2 et Ar). Nous pouvons également remarquer que les 4 effets sont irréversibles sous balayage de N_2 , d' O_2 et d'Ar.

3.3. T.G. haute température

Par T.G. haute température nous pouvons analyser la perte de masse de nos échantillons jusqu'à $1400^\circ C$. Les courbes obtenues pour $LaPO_4, xH_2O$ et $LaCeT, xH_2O$ sous balayage de N_2 sont représentées sur les figures I.8 et I.9. Nous distinguons pour les 2 composés :

- * les 2 pertes de masse I et II décrites en 3. 1. ;
- * une perte de masse supplémentaire entre $1050^\circ C$ et $1200^\circ C$.

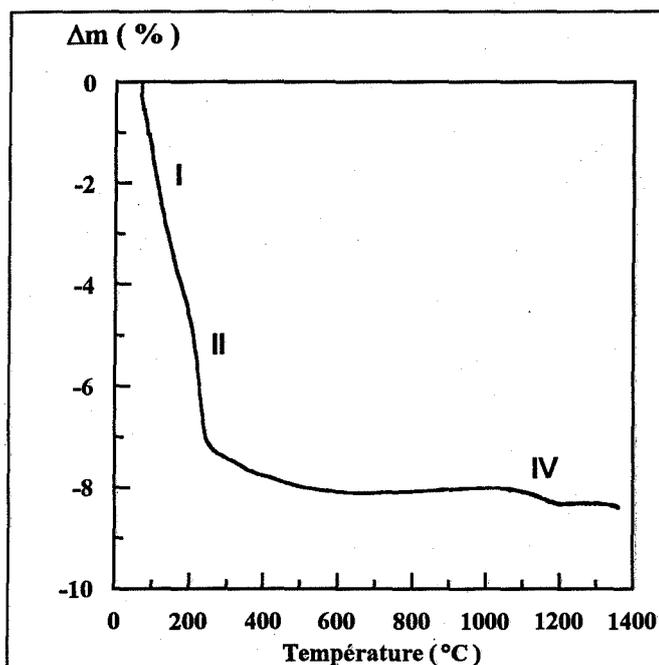


Fig. I.8 : TG de $LaPO_4, xH_2O$

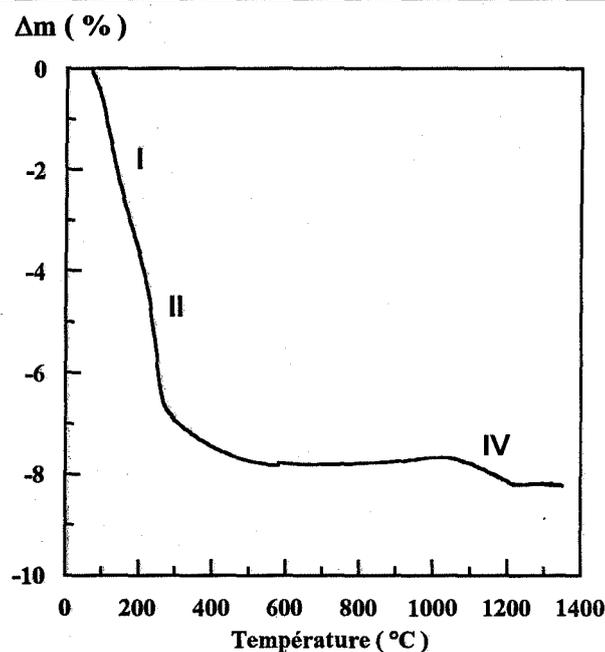


Fig. I.9 : TG de $LaCeT, xH_2O$

Cette perte de masse peut être associée au pic endothermique IV observé en A.T.D.
(3. 2.).

3.4. Analyse par diffraction des rayons X (D.R.X).

Afin de préciser la nature des transformations mises en évidence précédemment nous avons étudié par D.R.X. les échantillons de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ dans chacune des zones de températures correspondantes.

3.4.1. Transformation I et II

L'analyse par D.R.X. en chambre chauffante, entre 100 et 400°C sous balayage de N_2 , des 2 produits ne révèle pas de formation de phase cristallisée nouvelle. Nous n'observons pas non plus de décalage de la position ni de diminution de la surface des raies de diffraction caractéristiques des 2 composés.

3.4.2. Transformation III

Les diffractogrammes d'échantillons de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ calcinés à 570, 635 et 685°C sous air (1 heure) sont représentés sur les figures I.10 et I.11. Nous observons : pour chacun des 2 composés, la disparition de la raie caractéristique de la structure hexagonale (notée H) et l'apparition des raies caractéristiques de la structure monoclinique (notées M).

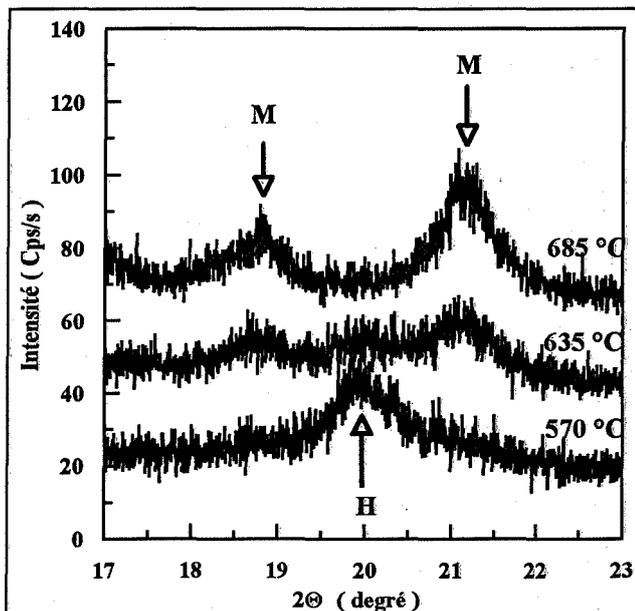


Fig. I.10

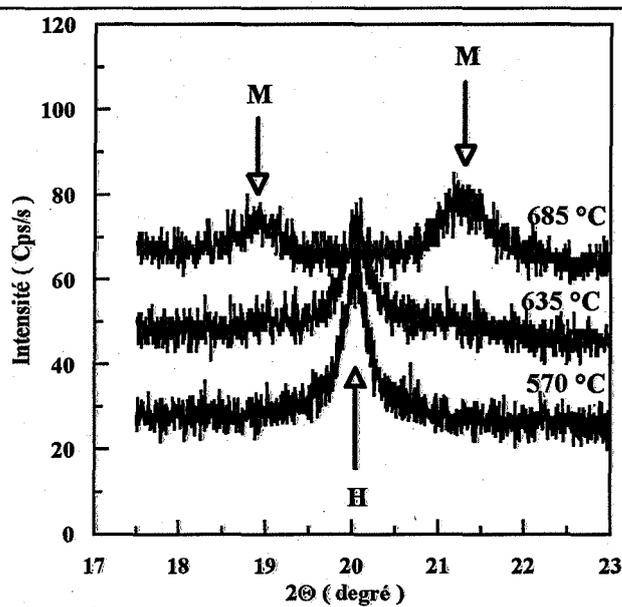


Fig. I.11

Figures I.10 et I.11: D.R.X. de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ (I.10) et de $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ (I.11) calcinés à différentes températures.

Nous pouvons alors interpréter la transformations III : c'est la transformation de LaPO_4 respectivement LaCeT de structure hexagonale en LaPO_4 respectivement LaCeT de structure monoclinique.

D'après les figures I.10 et I.11, nous pouvons remarquer que :

- * cette transformation est progressive,
- * le degré d'avancement de la transformation semble être plus important à temps, température et atmosphère de calcination identique pour LaPO_4 que pour LaCeT .

Remarque

Nous avons représenté les diffractogrammes entre 17 et 23 degrés car en dehors de cette zone les raies de diffraction caractéristiques des structures hexagonale et monoclinique de LaPO_4 sont très proches.

3.4.3. Transformation IV

L'étude par D.R.X d'échantillons de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ calcinés à 1000°C et 1200°C sous air (1 heure) ne permet pas de mettre en évidence l'apparition d'une phase cristallisée ni d'observer une diminution de la surface des raies de diffraction de LaPO_4 respectivement LaCeT .

3.5. Thermodesorption

Cette technique d'analyse permet d'identifier par spectrométrie de masse, en fonction de la température, les gaz désorbés par un composé ou se dégageant en très faible quantité au cours d'une décomposition de celui-ci.

Nous effectuons l'analyse de nos échantillons après que ceux-ci aient été maintenus à 400°C pendant 2 heures sous 10^{-4} mbar dans le dispositif expérimental. L'intensité du signal enregistré pour la masse 18, caractéristique de H_2O , est représentée sur la figure I.12.

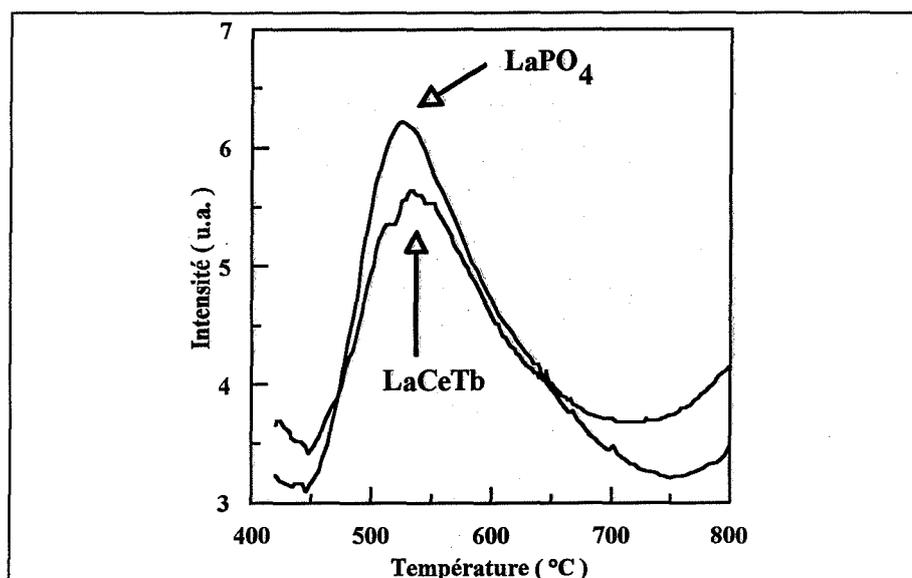


Figure I.12 : thermodesorption de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ (masse 18)

Nous observons : entre 500 et 600°C un dégagement de H₂O avec un maximum à 525°C environ. Pour les autres masses nous ne distinguons pas de variation significative.

Etant donné le traitement préalable des échantillons, le dégagement d'eau observé n'est pas à relier aux transformations I et II mais peut être relié à la transformation III.

Nous pouvons alors en déduire que la transformation de LaPO₄ respectivement LaCeT de structure hexagonale en LaPO₄ respectivement LaCeT de structure monoclinique s'accompagne d'un départ d'eau en très faible quantité (non détectable en T.G.).

Nous pouvons alors la considérer comme une précipitation de la phase monoclinique à partir de la phase hexagonale de LaPO₄ respectivement de LaCeT avec un départ d'eau qui peut jouer le rôle d'impureté stabilisant la structure hexagonale.

3.6. I.R.T.F.

Les spectres I.R.T.F. d'échantillons de LaPO₄, xH₂O calcinés à différentes températures montrent, outre les bandes caractéristiques des phosphates de terres rares (entre 1200 et 900 et entre 700 et 500 cm⁻¹) l'apparition, entre 800 et 1050°C, puis la disparition simultanée, entre 1050 et 1200°C, de 3 bandes à 1277, 811 et 770 cm⁻¹ (figure I.13).

D'après le 1.3., ces bandes ne sont pas caractéristiques des orthophosphates de terres rares. Elles correspondent donc à une (des) substance(s) qui se forme(nt) puis se décompose(nt) au cours du traitement thermique. Cette décomposition a été mise en évidence par A.T.D et TG au § 3.2 et 3.3.

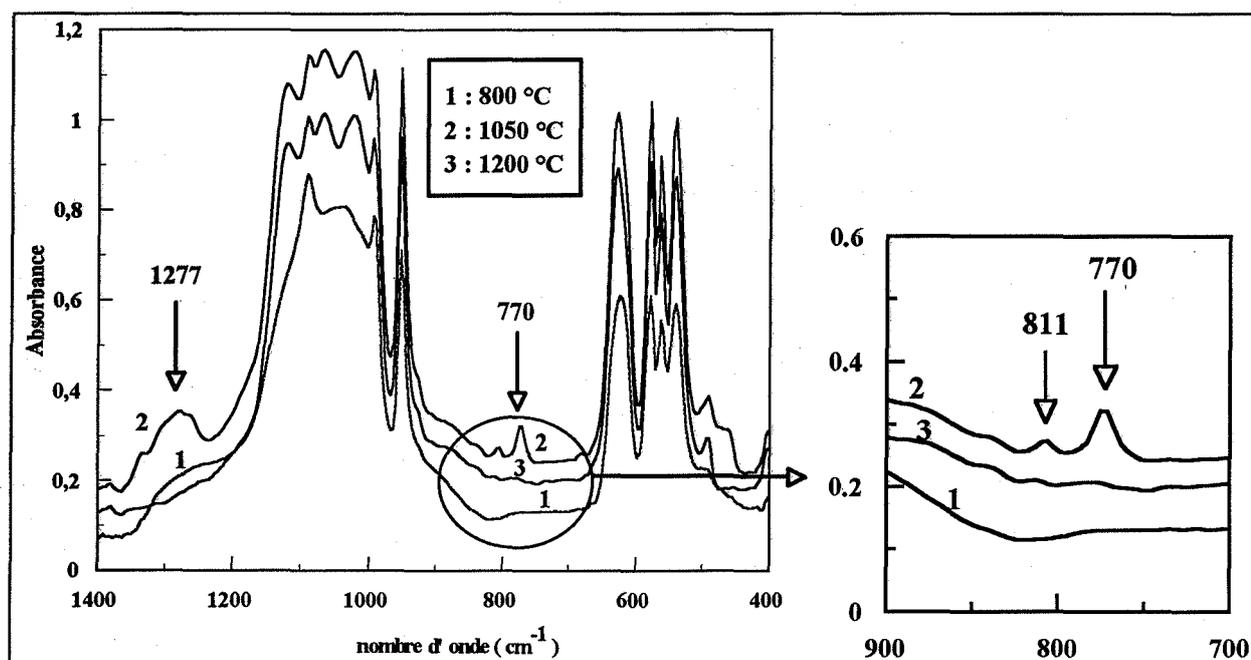


Figure I.13: I.R.T.F. de LaPO₄, xH₂O calciné à différentes températures

Une étude plus détaillée montre que ces 3 bandes apparaissent entre 850 et 900°C pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et entre 900 et 950°C pour $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$. Pour les deux composés elles disparaissent entre 1100 et 1200°C.

3.7. Conclusion

Les résultats expérimentaux exposés dans cette partie nous ont permis de montrer que chacun des 2 composés $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ respectivement $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ subit 3 transformations au cours d'un traitement thermique de 20 à 1400°C :

- * une déshydratation en 2 étapes entre 20 et 300°C ;
- * entre 600 et 700°C, la précipitation de la phase de structure monoclinique à partir de la phase de structure hexagonale accompagnée d'un départ d'eau en faible quantité, cette transformation étant exothermique ;
- * entre 1100°C et 1200°C, la décomposition d'un ou de plusieurs composés qui se forment au cours du traitement thermique (entre 850 et 900°C pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et entre 900 et 950°C pour $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$).

4. Etude et interprétation des phénomènes observés

Dans cette partie nous allons étudier plus en détail chacune des transformations mises en évidence dans la partie précédente afin de mieux les comprendre.

4.1. La déshydratation

Nous présenterons dans cette partie une étude essentiellement qualitative des deux étapes de déshydratation du phosphate de lanthane et du précurseur.

Nous décrirons d'abord quelques résultats préliminaires, puis nous étudierons plus précisément la deuxième étape. Nous pourrions en particulier montrer que le phosphate de lanthane présente, dans un certain domaine de température et de pression, un équilibre divariant avec la vapeur d'eau.

4.1.1. Expériences préliminaires.

4.1.1.1. Réversibilité des deux étapes.

Nous étudierons qualitativement la réversibilité globale des deux étapes de déshydratation pour chacun des produits en procédant comme suit :

- * chaque composé est calciné sous air statique à 300 °C, température à laquelle les deux étapes sont terminées d'après les courbes T.G. - D.S.C. du § 3.1, puis sorti du four;

* les échantillons sont alors mis dans un pilulier ouvert sur une grille à l'intérieur d'une enceinte fermée contenant de l'eau et maintenue à 40 °C afin, de saturer l'atmosphère en vapeur d'eau ;

* après 24 h, les échantillons sont alors analysés une première fois en T.G. - D.S.C. jusqu'à 325 °C puis replacés dans l'enceinte pour 24 h en étant conservés dans les nacelles servant à l'analyse;

* les échantillons sont alors analysés une deuxième fois.

Les pertes de masse correspondant à chacune des deux étapes sont consignées dans le tableau I.3 et comparées à celles des produits bruts (non chauffés à 300 °C).

échantillon	Perte de masse (%)					
	brut (séché)		1 ^{ère} analyse		2 ^{ème} analyse	
	1 ^{ère} perte	2 ^{ème} perte	1 ^{ère} perte	2 ^{ème} perte	1 ^{ère} perte	2 ^{ème} perte
LaPO₄	4.5	3.1	5.2	2.6	8.9	2.3
LaCeT	3.6	3.8	6.4	2.7	7.5	2.6

Tableau I.3: perte de masse (en %) des étapes de déshydratation en fonction du traitement.

Pour chacun des produits nous remarquons que :

* la 1^{ère} perte de masse est significativement plus importante lors de la 2^{ème} analyse que lors de la 1^{ère} et est moins importante sur les produits bruts ;

* la 2^{ème} perte de masse est sensiblement plus faible lors de la 2^{ème} analyse que lors de la 1^{ère} mais reste voisine pour les deux produits;

* la 2^{ème} perte de masse est plus importante sur les produits bruts.

La perte de masse de la 1^{ère} étape de déshydratation semble donc être liée aux conditions de conservation du produit.

Le produit brut est conservé dans une atmosphère dont la teneur en vapeur d'eau est différente de celle de l'atmosphère dans laquelle sont conservés les produits traités.

Les différences de perte de masse lors de la 1^{ère} étape, constatées entre la 1^{ère} et la 2^{ème} analyse, sont également liées aux conditions de conservation par l'intermédiaire des dimensions des récipients dans lesquels les produits sont stockés.

Le produit analysé la 1^{ère} fois est contenu dans un pilulier en contact avec l'atmosphère de l'enceinte fermée, alors que le produit analysé la 2^{ème} fois est contenu dans une nacelle de dimensions beaucoup plus faibles.

L'épaisseur de la couche de produit est dans chaque cas très différente : elle est plus faible pour le produit analysé la 2^{ème} fois. Ceci a pour conséquence d'entraîner des conditions

de réhydratation différentes : la diffusion de la vapeur d'eau dans la couche de produit est plus rapide dans une épaisseur plus faible.

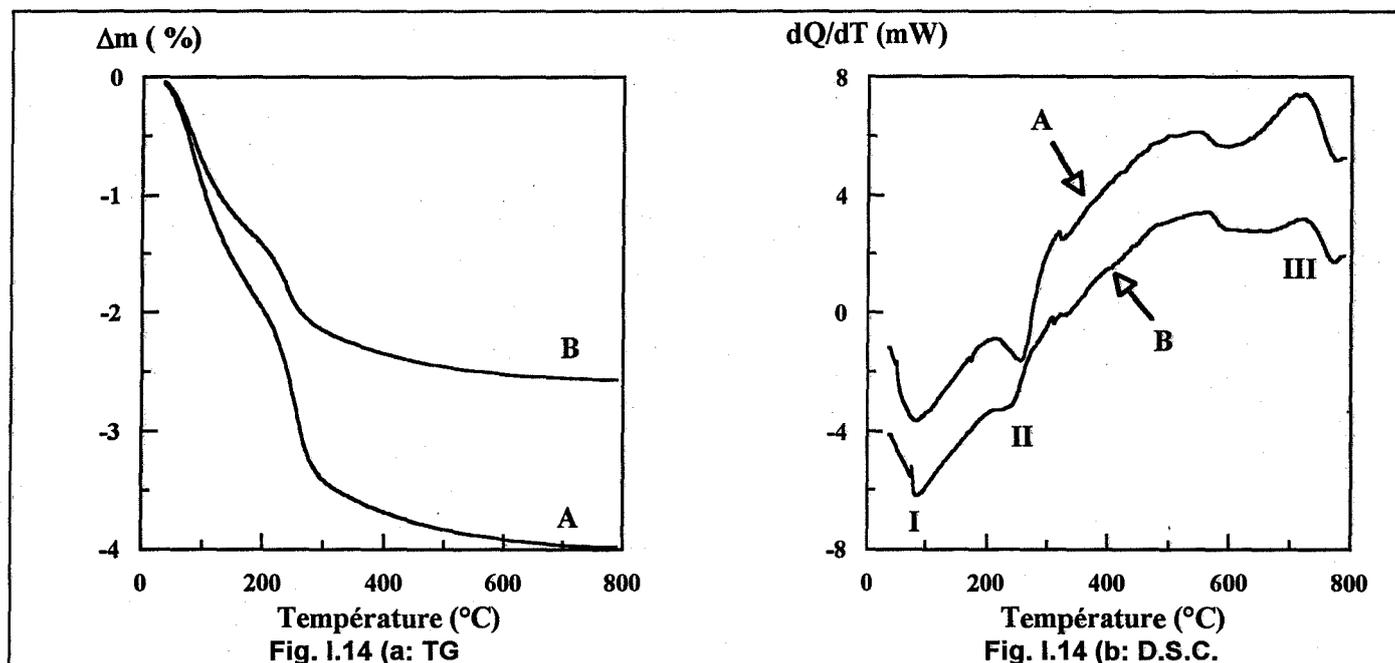
Compte tenu de la température peu élevée à laquelle a lieu la 1^{ère} étape de déshydratation, celle-ci correspond certainement à un départ d'eau physisorbée.

La 2^{ème} étape est moins sensible aux conditions de conservation des produits puisque la perte de masse correspondante varie peu d'une analyse à l'autre. Elle semble être réversible. Toutefois une étude plus détaillée s'impose en particulier sous atmosphère de vapeur d'eau pure à pression contrôlée, ce qui n'était pas le cas pour les analyses que nous venons de présenter (balayage de N₂).

4.1.1.2. Lien entre la 2^{ème} étape de déshydratation et la précipitation de la phase monoclinique

Avant de procéder à une étude plus poussée de la 2^{ème} étape de déshydratation, il nous faut présenter quelques résultats indiquant un lien entre celle-ci et la précipitation de la phase monoclinique.

L'analyse par T.G. - D.S.C. des échantillons de LaPO₄ calcinés à 570 et 635 °C et étudiés par DRX au 3.4.2. montre une diminution de la perte de masse de chacune des deux étapes de déshydratation à mesure que la température de calcination augmente (figure I.14).



Figures I.14 a et b : TG. D.S.C. de LaPO₄ calciné à 570 (A) et 635 °C (B)

Cette observation est à relier avec l'apparition de phosphate de lanthane de structure monoclinique à mesure que la température de calcination augmente.

Ceci explique d'ailleurs la diminution en intensité, avec la température de calcination, du pic de D.S.C. correspondant à cette transformation.

En combinant ce résultat au fait que les deux étapes de déshydratation sont partiellement réversibles, il apparaît que le **phosphate de lanthane n'est hydraté que sous sa forme hexagonale. Le phosphate de lanthane monoclinique est anhydre.** Ce résultat est également valable pour LaCeT.

4.1.2. Etude de la déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure.

Nous avons procédé à une étude plus approfondie de la 2^{ème} étape de la déshydratation par thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau pure et par analyse par DRX des phases en présence.

La pression de vapeur d'eau est fixée à 9.2 torrs par un ballon d'eau réfrigérée à 10°C (méthode du point froid) qui est mis en contact avec l'enceinte de la thermobalance dans laquelle un vide primaire ($1.5 \cdot 10^{-3}$ torr) a été préalablement établi. La pression totale varie de 0.75 torr sur 24 h. Cette durée sera la durée maximale de nos expériences.

Nous présenterons les résultats expérimentaux essentiels que nous interpréterons.

4.1.2.1. Analyse par thermogravimétrie.

Les analyses par thermogravimétrie ont été menées en effectuant des programmations de "paliers" de températures.

Trois types de programmes différents ont été utilisés. Nous les noterons I, II et III. Ils sont décrits par les figures I.15 à I.17.

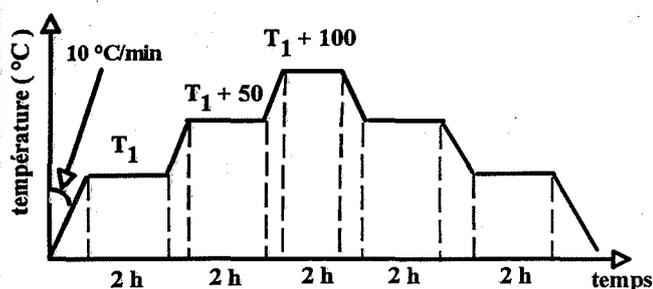


Fig. I.15: programme I

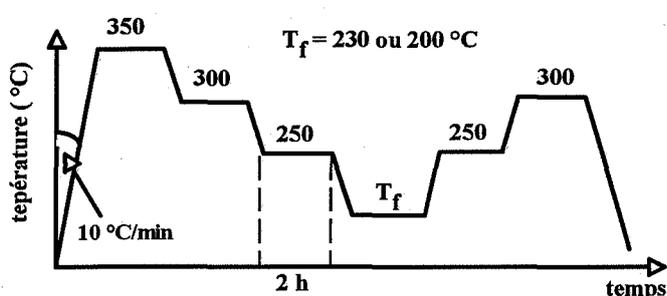


Fig. I.16: programme II

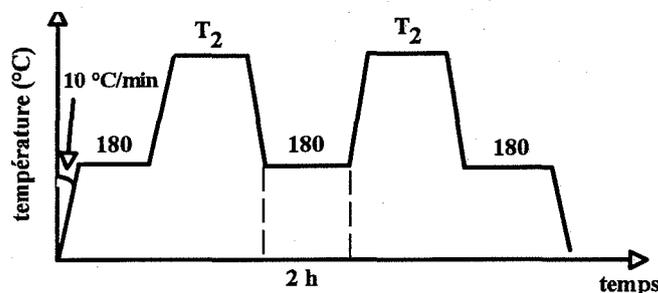


Fig. I.17: programme III

Pour les programmes I et III, nous ferons varier T_1 et T_2 de 150 à 250 °C respectivement de 350 à 500 °C.

Les résultats correspondant aux différents programmes sont représentés sur les figures I.18 à I.20 . Pour chaque programme nous observons une évolution bien caractéristique de la masse de l'échantillon.

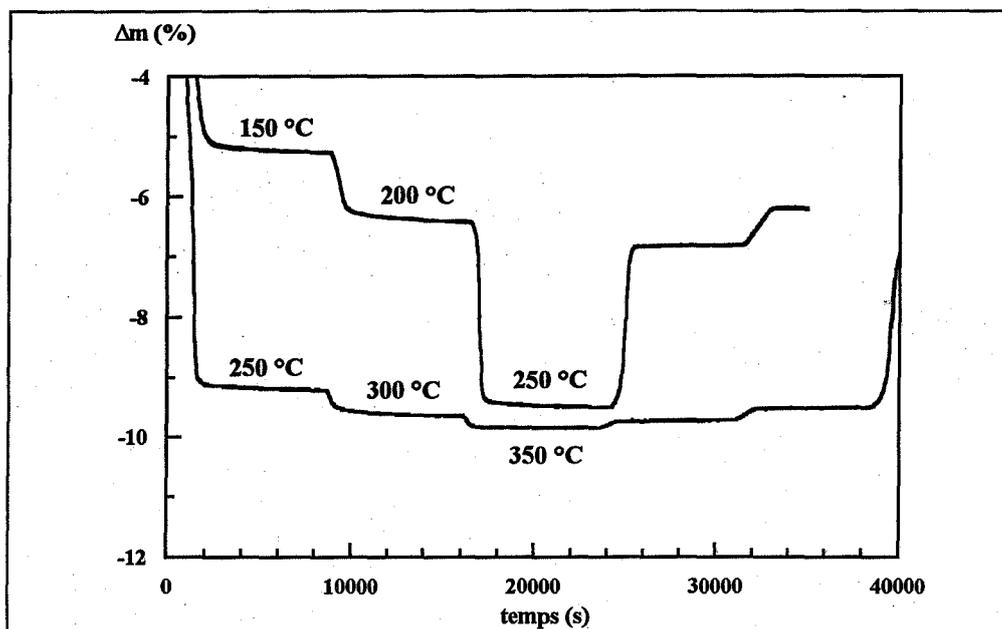


Fig. I.18: programme I

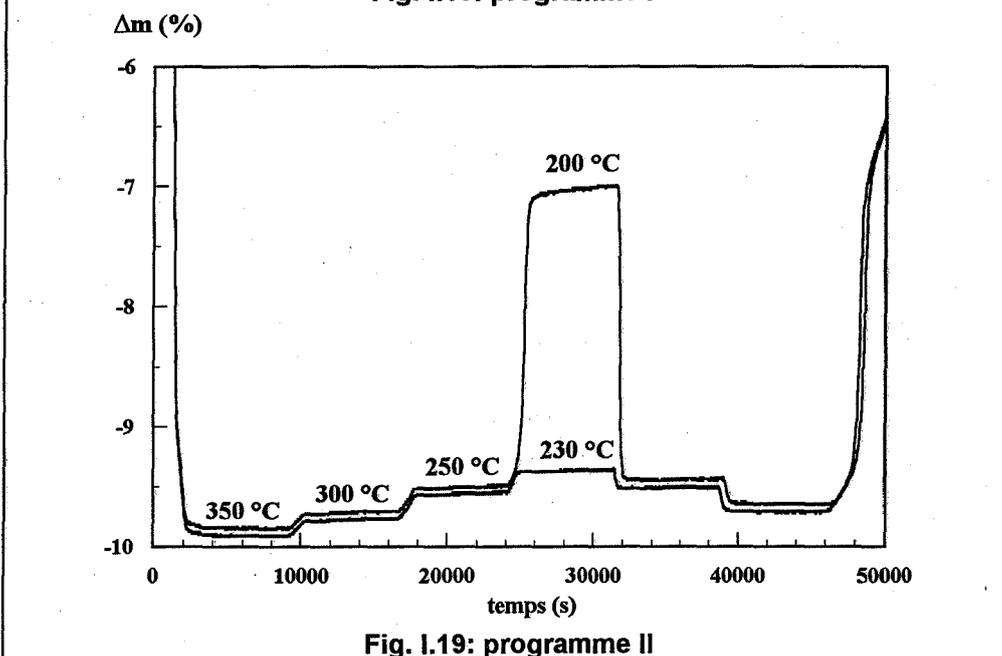
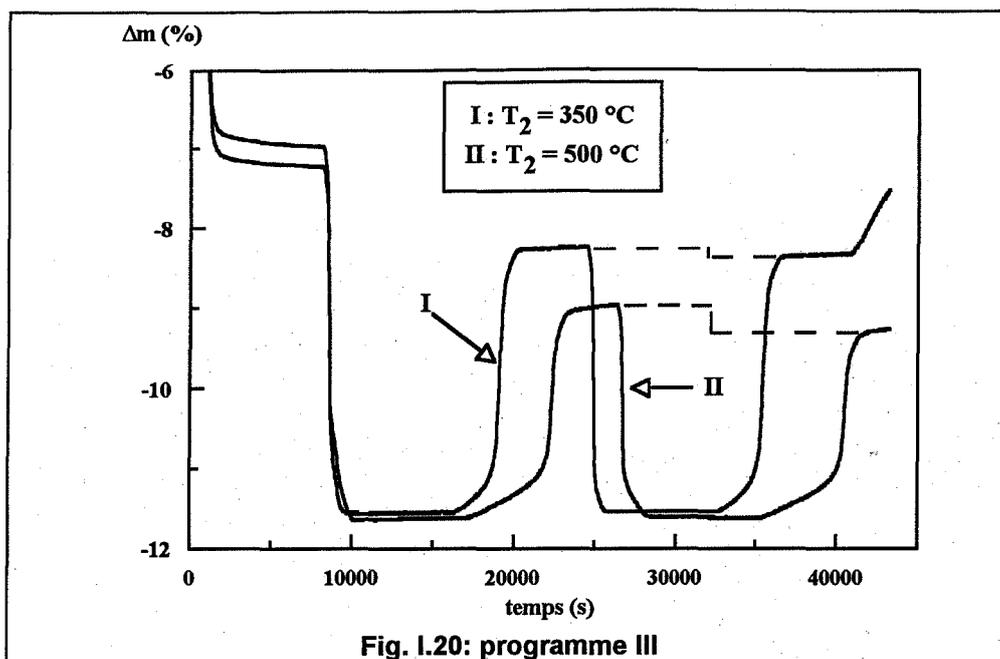


Fig. I.19: programme II



Figures I.18 à I.20: analyse TG de $\text{LaPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ pour les programmes I, II et III sous pression de vapeur d'eau pure (9.2 torrs)

* Programme I.

Durant les paliers de température effectués par élévation successive de celle-ci, nous ne constatons pas d'arrêt de la perte de masse.

En revanche lors de la redescente en température, nous observons pour ces mêmes températures de palier une masse constante. Nous remarquons de plus qu'au palier à 350 °C la masse de l'échantillon reste constante.

Les valeurs des pertes de masse observées sur les divers paliers ne sont pas les mêmes à la montée qu'à la descente en température.

Le palier de 2h en montée n'est pas suffisant pour que le système réactionnel atteigne un équilibre.

Nous avons pu le vérifier expérimentalement en enregistrant la variation de masse d'un échantillon porté à 180 °C dans les mêmes conditions. Sa masse ne se stabilise qu'après une durée de palier de 24 h.

Par contre pour un échantillon porté à 350 °C pendant la même durée, nous n'observons pas de variation de masse sur la durée totale du palier.

* Programme II.

Pour chacun des paliers de température, la masse de l'échantillon reste constante sur toute la durée de l'isotherme.

Les valeurs de la perte de masse de l'échantillon sont identiques pour un même palier à la redescente et à la remontée en température.

Dans la zone de température étudiée (230 - 350 °C), le phosphate de lanthane hydraté a un comportement parfaitement réversible.

Pour une température de dernier palier de 200 °C, la masse de l'échantillon ne se stabilise pas pendant la durée du palier.

* Programme III.

Nous constatons un écart entre la valeur de la perte de masse indiquée lors du premier palier à 180 °C et celle indiquée lors du second palier à 180 °C, ce qui est conforme aux résultats observés pour le programme I. Cet écart augmente à mesure que la température du 2^{ème} palier augmente (celui à plus haute température).

Nous remarquons de plus un faible écart entre les valeurs des pertes de masse correspondant au 2^{ème} et 3^{ème} palier à 180 °C. Cet écart augmente également avec la température du palier le plus élevé.

Remarque

Sur la figure III.20 nous remarquons que la durée du palier à 500 °C est moins longue que celle à 350 °C. Ceci est à relier à l'inertie du four de la thermobalance. La vitesse de refroidissement imposée par le système de régulation est supérieure à la vitesse de refroidissement naturel du four. Ainsi lorsqu'en descente la consigne de température de palier est atteinte par le régulateur la température réelle du four est plus élevée. Le palier débute donc avant que la consigne ne soit atteinte par le four ce qui explique le décalage observé. Ce problème ne se pose pas lors de la montée.

4.1.2.2. Analyse par DRX.

Pour compléter notre étude, nous avons analysé par diffraction des rayons X deux échantillons préparés selon le programme III pour des températures de 2^{ème} palier de 300 et 500 °C respectivement. Nous les noterons a et b.

Nous observons que la surface de la raie de diffraction caractéristique de la forme hexagonale du phosphate de lanthane est plus faible pour b que pour a (figure I.21).

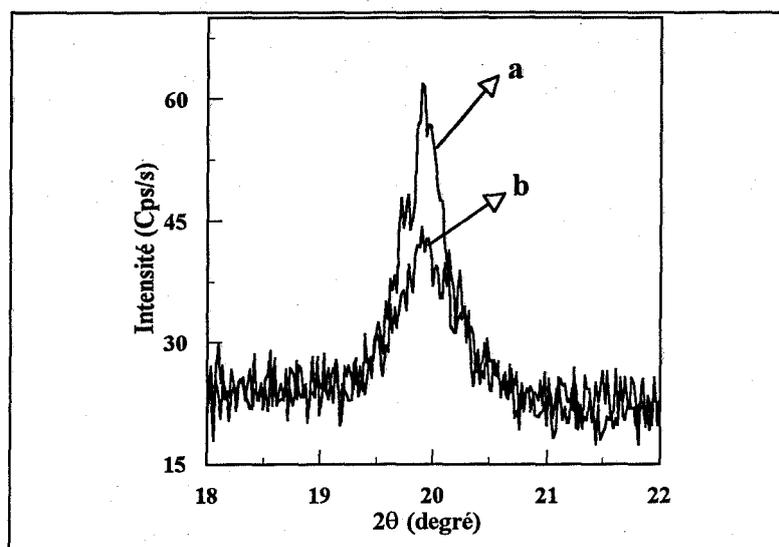


Figure I.21: DRX de a et b

Une faible quantité de phosphate s'est donc transformée. Nous ne distinguons pas les raies caractéristiques du phosphate de lanthane sous sa forme monoclinique. La quantité présente est vraisemblablement trop faible pour être détectée.

4.1.2.3. Interprétation des différences entre les programmes de température.

Nous venons de voir que l'application du programme de température I et III au phosphate de lanthane hydraté indique un comportement irréversible de la déshydratation. Par contre l'application du programme II indique un comportement parfaitement réversible de celle-ci.

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette différence.

Lors de la montée en température, les paliers dans le programme I ne sont pas suffisamment long pour que le système atteigne un état d'équilibre. Au cours de la redescente l'équilibre est atteint plus rapidement. Nous aurons alors une différence entre les "niveaux" de perte de masse en montée et en descente de température.

Nous avons vu qu'à mesure que la température des paliers augmente dans le programme III, une partie du phosphate de lanthane hydraté peut se transformer. D'après les données de la partie 3, il ne peut se transformer qu'en phosphate de structure monoclinique qui est anhydre comme nous l'avons fait remarquer au § 4.1.1.2..

Ainsi lors de la redescente en température, la fraction de phosphate hydratée qui a été transformée ne se réhydrate pas, ce qui contribue à la différence des niveaux de perte de masse à la montée et à la redescente en température dans le programme III.

Il nous faut également tenir compte de la présence de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans le phosphate de lanthane hydraté, comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre. Ce composé est présent en très faible quantité et peut se décomposer lors des élévations de température dans les divers programmes comme l'indique son analyse thermogravimétrique. Ce phénomène peut aussi contribuer à la non réversibilité des paliers de perte de masse dans les programmes I et III.

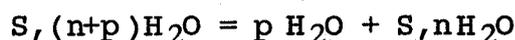
Compte tenu des observations que nous venons de faire, les résultats obtenus pour le programme II montrent que la déshydratation du phosphate de lanthane hydraté est parfaitement réversible entre 230 et 350 °C.

En effet, lors de la redescente puis de la remontée en température selon le programme II, nous observons uniquement l'évolution de la masse de l'échantillon liée à sa déshydratation puis à sa réhydratation. Les évolutions liées à la décomposition de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et à la formation éventuelle de phosphate de structure monoclinique ont déjà eu lieu lors de la montée initiale en température et ne sont donc plus observées à la 2^{ème} remontée.

4.1.2.4. Existence d'un équilibre "divariant" entre le phosphate de lanthane hydraté et la vapeur d'eau.

Le comportement du phosphate de lanthane hydraté entre 230 et 350 °C présente les caractéristiques d'un équilibre "*divariant*". Pour les systèmes "hydrate salin-vapeur d'eau" divariants, la réaction entre l'hydrate et la vapeur d'eau est parfaitement réversible. Cette condition n'est toutefois pas nécessaire et suffisante pour que le système soit divariant [22].

L'équilibre entre un hydrate et la vapeur d'eau peut s'écrire



D'après la règle des phases, la variance du système est donnée par

$$v = c + 2 - \Phi$$

si la pression et la température sont fixées.

$c = 2$: nombre de constituants indépendants

Φ : nombre de phases

Pour que la variance du système soit de 2, le nombre de phases doit être de deux. Ceci signifie que le système ne comporte qu'une seule phase solide.

L'étude thermodynamique de ces équilibres a été effectuée par SOUSTELLE, GUILHOT et GARDET [23-30]. Ils ont d'abord proposé des modèles reposant sur l'existence de solutions solides, puis ont proposé des modèles plus généraux fondés sur la non stoechiométrie des hydrates.

Une étude complète d'un système divariant nécessite le tracé des courbes de composition en molécules d'eau (ε) de l'hydrate en fonction de la pression de vapeur d'eau à température constante. L'allure de ces courbes permet de différencier les divers types d'hydrates (molécules d'eau localisées ou mobiles). Il faut également déterminer les limites supérieures (forte valeur de ε) et inférieures (faibles valeurs de ε) du domaine de divariance dans le diagramme pression-température. Ces limites correspondent généralement à des réactions de précipitation d'une nouvelle phase ou de décomposition de la matrice.

Une telle étude dans le cas du phosphate de lanthane hydraté dépasserait très largement le cadre de notre travail. Nous pouvons toutefois donner quelques précisions sur la limite inférieure du domaine divariant existant éventuellement.

Nous avons signalé que l'augmentation de la température provoque une transformation du phosphate hydraté en phosphate anhydre de structure monoclinique. Cette réaction est accompagnée d'un départ d'eau en très faible quantité non décelable par thermogravimétrie, mais observé par thermodésorption.

L'eau détectée lors de cette transformation correspondrait alors au départ des "dernières" molécules d'eau contenues dans l'hydrate à la limite du domaine de divariance.

Pour le phosphate de lanthane hydraté ce domaine serait donc limité dans sa partie inférieure par la réaction de précipitation du phosphate de lanthane anhydre de structure monoclinique.

Dans la partie précédente, nous avons noté que cette transformation était exothermique. Le phosphate de lanthane hydraté présente ainsi un comportement analogue à celui du sulfate de calcium hémihydraté dont le domaine de divariance, dans sa partie inférieure, est limité par la réaction de précipitation de l'anhydrite insoluble [30].

4.1.3. Conclusion

Le phosphate de lanthane se déshydrate en deux étapes.

La première étape correspond à un départ d'eau de synthèse et physisorbée dont la quantité dépend des conditions de conservation du produit.

La deuxième étape correspond à un départ d'eau plus fortement liée au solide.

L'hydrate formé entre 230 et 350 °C présente les caractéristiques d'un équilibre divariant avec la vapeur d'eau.

La limite inférieure du domaine de divariance correspond à la précipitation de la forme anhydre du phosphate de lanthane de structure monoclinique.

Ces conclusions s'appliquent également à LaCeT pour lequel les résultats expérimentaux ne diffèrent pas par rapport au phosphate de lanthane.

4.2. La précipitation de la phase monoclinique

Après présentation des courbes cinétiques de cette transformation, nous en donnerons une interprétation grâce à un modèle géométrique de germination-croissance.

4.2.1. Etude cinétique

Comme le montrent les diffractogrammes présentés en 3. 4., la précipitation de la phase monoclinique suit une cinétique. Nous avons étudié cette cinétique d'abord sous air statique puis sous azote saturée en vapeur d'eau.

4.2.1.1. Détermination du degré d'avancement de la transformation hexagonale-monoclinique

Le degré d'avancement de la transformation est déterminé par dosage par diffraction des rayons X des phases en présence (hexagonale et monoclinique) en procédant comme suit :

- * à partir de mélanges de phase hexagonale et monoclinique de LaPO_4 respectivement LaCeT à différents % massiques, nous établissons pour chacun des 2 composés une courbe d'étalonnage en reportant en fonction du % massique de la phase monoclinique le rapport :

$$\frac{S_M[\bar{1}11]}{S_H[101] + S_M[\bar{1}11]}$$

avec : $S_M[\bar{1}11]$: surface de la raie $[\bar{1}11]$ caractéristique de la phase monoclinique.

$S_H[101]$: surface de la raie $[101]$ caractéristique de la phase hexagonale.

- * pour obtenir le degré d'avancement de la transformation, nous nous reportons à ces courbes d'étalonnage après avoir déterminé les surfaces des raies caractéristiques de chacune des phases.

Etant donné la position relativement proche des 2 raies, nous devons d'abord procéder à une désomation de celles-ci pour pouvoir déterminer précisément leur surface. Cette opération est effectuée à l'aide du logiciel de traitement des données EVA en adoptant un profil de VOIGT pour chacune des raies (profil rendant le mieux compte de la forme de celles-ci).

Comme substance référence nous utiliserons du $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ hexagonal (calciné à 500 °C, 1h) et monoclinique (calciné à 700 °C, 1h) respectivement du $\text{LaCeTb}, x\text{H}_2\text{O}$ hexagonal (calciné à 500 °C, 1h) et monoclinique (calciné à 750 °C, 1h). En effet, ces produits auront des caractéristiques morphologiques et cristallographiques proches des phases hexagonales et monocliniques que nous obtiendrons entre 550°C et 700°C lors de notre étude cinétique. Nous pourrions alors considérer que, dans le domaine de température étudié, les produits calcinés seront un mélange des produits de référence.

Le mélange des références est effectué dans un mortier sur une quantité totale de 300 mg de produit (monoclinique + hexagonal). Cette méthode est reproductible de 3 à 4 % près sur les surfaces des raies de diffraction pour les mélanges d'une teneur de 10 à 80 % massique en phase monoclinique. En dehors de ce domaine de pourcentage, il faudra procéder à un ajout de phase monoclinique ou hexagonale pour se ramener dans celui-ci.

4.2.1.2. Calcination sous air statique

L'étude est effectuée dans un four à moufles : les échantillons sont directement introduits dans le four porté à la température de travail et retirés directement après calcination d'une durée variable.

Les courbes cinétiques obtenues pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ sont reportés sur les figures I.22 et I.23.

Nous remarquons que pour chacun des 2 produits les courbes ont une allure sigmoïde, c'est-à-dire avec un point d'inflexion.

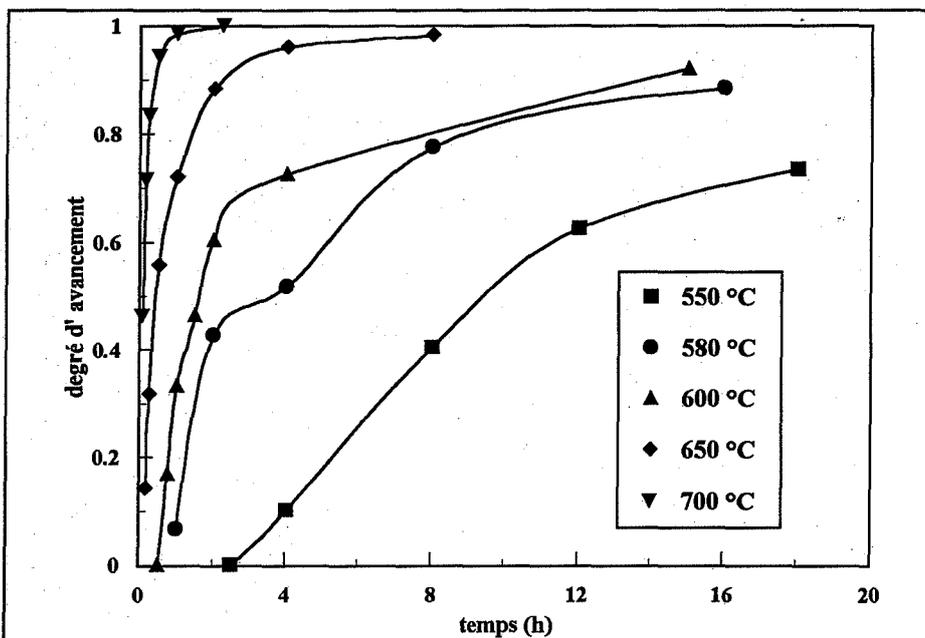


Fig. I.22: LaPO_4

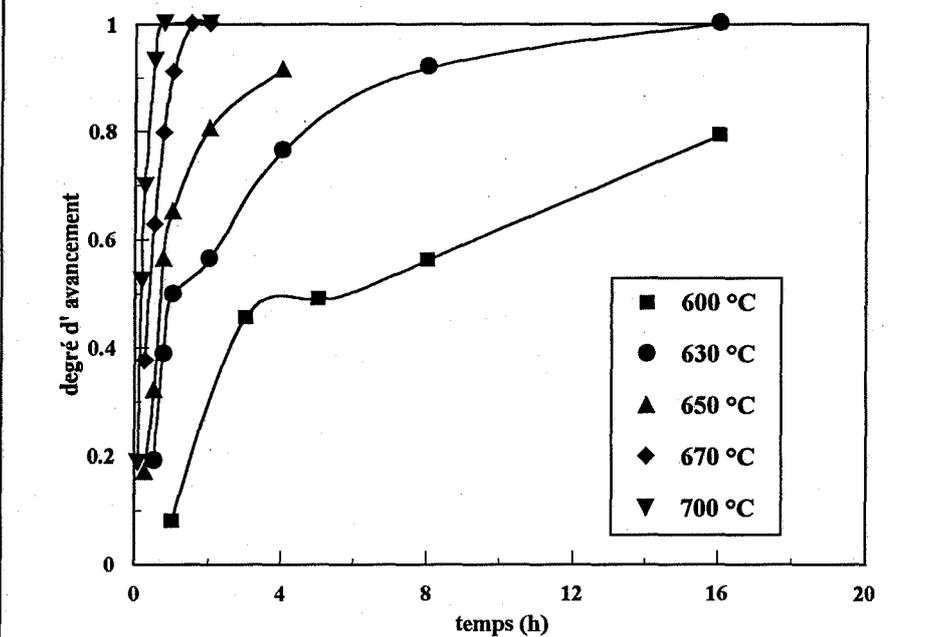


Fig. I.23: LaCeTb

Figures I.22 et I.23: courbes cinétiques de la précipitation de la phase monoclinique de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ sous air statique

4.2.1.3. Influence de la vapeur d'eau

Afin d'apprécier qualitativement l'influence de la vapeur d'eau, nous avons calciné des échantillons de $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans un four tubulaire sous balayage d'atmosphère d'azote respectivement d'azote saturée en vapeur d'eau. La saturation en vapeur d'eau est obtenue par passage du courant d'azote dans un ballon d'eau thermostaté (20°C dans nos conditions opératoires).

Nous constatons alors, pour une même température de calcination (550°C), un très net effet accélérateur lié à la présence de vapeur d'eau (figure I.24).

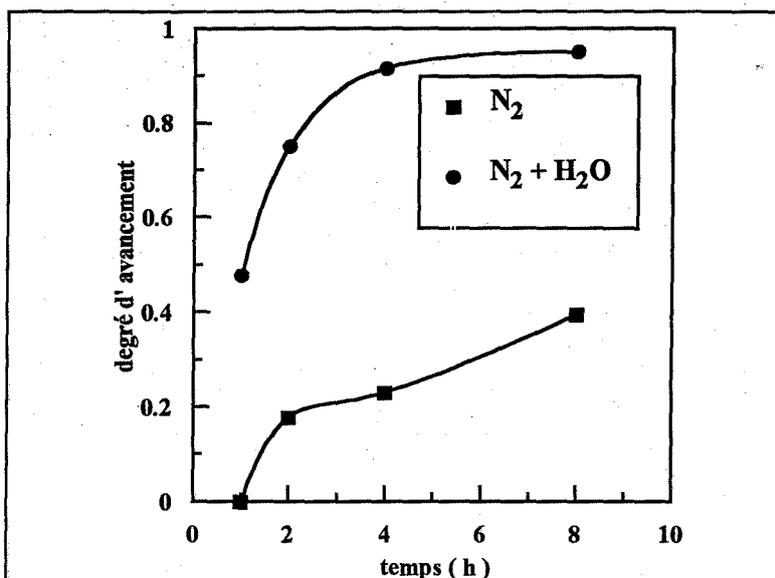


Figure I.24: influence de la vapeur d'eau sur la précipitation de la phase monoclinique.

Remarque

Compte tenu de l'effet (influence) accélérateur de la vapeur d'eau, nous avons vérifié que les résultats obtenus sous air statique (teneur en vapeur d'eau non contrôlée et variable d'une expérience à l'autre) étaient reproductibles à 3-4 % près pour une même température et durée de calcination. Ceci est de l'ordre de grandeur de l'incertitude liée à la méthode de mesure du degré d'avancement de la transformation. Nous pouvons donc considérer que la teneur en vapeur d'eau dans le four ne varie pas significativement d'une expérience à l'autre et n'influence donc pas le résultat final.

4.2.2. Interprétation : modélisation géométrique

Dans cette partie nous allons interpréter et exploiter les courbes cinétiques expérimentales précédemment exposées en proposant un modèle géométrique de la précipitation de la phase monoclinique à partir de la phase hexagonale.

4.2.2.1. Rappel sur les processus de germination-croissance

Il est généralement admis que la transformation d'un solide en une autre phase solide fait intervenir 2 processus de natures différentes : la germination et la croissance.

La germination peut être définie comme l'apparition à partir de la phase initiale de petites étendues de la phase finale à la surface du solide initial.

La croissance est la progression de l'interface entre les germes formés et la surface initiale par destruction progressive de celle-ci.

Ces deux processus correspondent à la même écriture chimique, mais leurs mécanismes sont de nature différente.

La vitesse globale de transformation peut alors s'écrire comme étant la somme des vitesses absolues de germination et de croissance :

$$\frac{d\xi}{dt} = \underbrace{\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_g}_{\text{germination}} + \underbrace{\left(\frac{d\xi}{dt}\right)}_{\text{croissance}}$$

Les vitesses spécifiques de germination et de croissance sont alors :

$$v_g = \frac{1}{S_L} \left(\frac{d\xi}{dt}\right) \quad \text{vitesse spécifique de germination}$$

$$v = \frac{1}{S_I} \left(\frac{d\xi}{dt}\right) \quad \text{vitesse spécifique de croissance}$$

avec : S_I : surface interphase

S_L : surface libre externe non transformée par la germination.

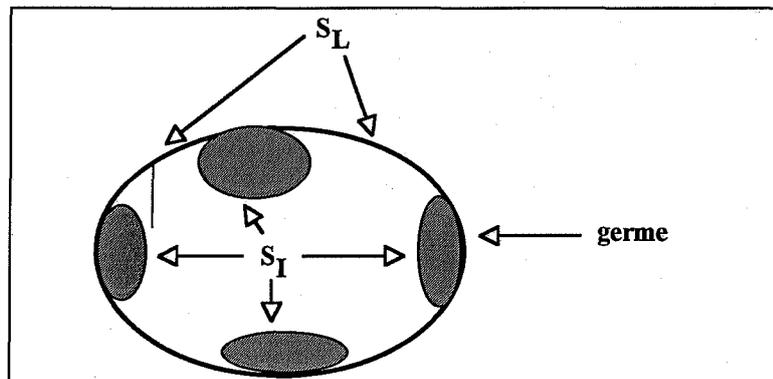


Figure I.25 : surfaces de germination et de croissance.

Etant donné la très petite dimension des germes formés, la vitesse absolue du processus de germination est négligeable devant celle de croissance et donc on aura :

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right) = v S$$

Pour caractériser le phénomène de germination, on utilise plus généralement la vitesse spécifique numérique de germination ou fréquence de germination donnée par :

$$\gamma = \frac{N}{n_c} m_0 v$$

n_c : nombre de molécules par germe critique

N : nombre d'Avogadro

m_0 : masse molaire du produit

La loi globale de transformation peut être obtenue en tenant compte des deux processus, c'est-à-dire des variations des surfaces S_I et S_L : il s'agit là de la modélisation géométrique de la transformation.

C'est sous cet aspect que nous modéliserons la transformation. En effet, l'objet de notre étude n'est pas la modélisation globale de la transformation qui nécessiterait en plus la détermination des lois donnant les vitesses spécifiques de croissance et de germination en fonction du temps et des variables physico-chimiques. Nous supposerons donc connues les expressions de v et γ en fonction de ces variables et du temps.

4.2.2.2. Les modèles géométriques de germination-croissance

Les modèles de germination-croissance peuvent être globalement divisés en deux grandes catégories :

- * les modèles limites dans lesquels l'une des deux vitesses spécifiques est négligeable devant l'autre,
- * les modèles complexes pour lesquels les vitesses spécifiques de croissance et de germination sont comparables.

Les cas complexes qui peuvent être envisagés sont successivement :

* Le modèle à vitesse de croissance anisotrope :

Dans ce modèle, dès qu'un germe se forme sur un grain, la surface de celui-ci est immédiatement recouverte d'une mince couche de produit. Le grain croîtra ensuite selon le modèle en coquille. Tous les grains ne sont pas attaqués en même temps puisque la germination n'est pas instantanée, c'est la croissance tangentielle qui est très rapide (figure I.26)[31].

* Le modèle de Mampel :

Dans ce cas, tous les grains peuvent donner naissance à plusieurs germes à partir desquels il y aura croissance de la nouvelle phase. Tous les grains ont un comportement identique dans le temps (figure I.26).

* Le modèle de Mampel généralisé :

Ce modèle se différencie de celui de Mampel par le fait que tous les grains ne se comportent pas de façon identique : les germes peuvent se former de manière aléatoire.

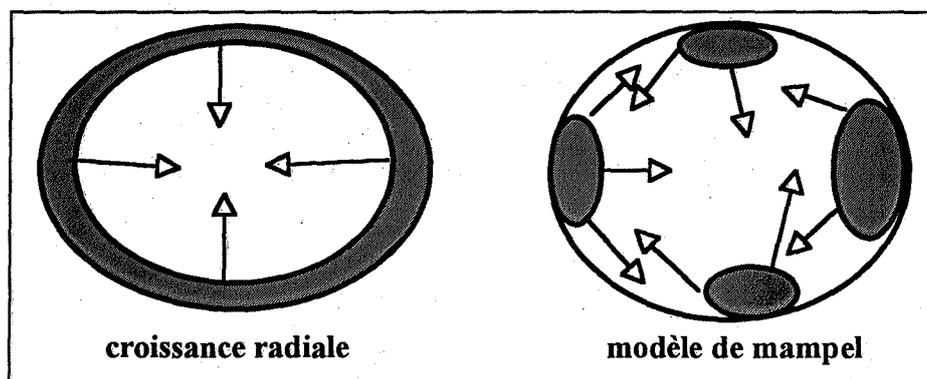


Figure I.26 : modèles complexes de germination croissance

4.2.2.3. Choix du modèle : discussion et interprétation des résultats

Avant de retenir un modèle géométrique précis de la transformation pour chacun des deux composés, nous pouvons déjà affirmer que nous nous trouvons dans le cas d'un modèle complexe de germination-croissance en géométrie sphérique :

- * les courbes cinétiques présentées en 4.2.1.2. présentent un point d'inflexion, c'est-à-dire un maximum de vitesse, ce qui n'est pas le cas pour les modèles limites ;
- * les observations au M.E.B. indiquent pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ une forme sphérique des grains.

Il nous reste à définir un critère de sélection qui nous permettra de retenir un modèle donné plutôt qu'un autre.

4.2.2.3.1. Choix d'un critère de sélection

Il s'agit de choisir un critère qui rende le mieux compte de la concordance expérience-théorie.

Les expressions des lois de vitesse et intégrales pour chacun des modèles ont été déterminées par SOUSTELLE [31]. Afin de simplifier leur écriture, elles peuvent être exprimées en fonction des grandeurs sans dimension Θ et A_S :

$$\Theta = \frac{V_{m_A} v}{r_0} t \quad \text{est un temps réduit}$$

$$A_S = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A} v} \quad \text{est la constante caractéristique du modèle}$$

La méthode classique[32] d'exploitation des résultats consiste à comparer les courbes de vitesses réduites théoriques et expérimentales ($W_{\text{theor}} = f(\lambda)$ et $W_{\text{exp}} = f(\lambda)$) pour chacun des modèles en faisant varier A_S avec :

$$W_{\text{theor}} = \frac{\left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right)}{\left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right)_{\text{ref}} / \text{théorique}} \quad \text{et} \quad W_{\text{exp}} = \frac{\left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right)}{\left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right)_{\text{ref}} / \text{expérimental}}$$

ref : valeur de référence du degré d'avancement, on choisi souvent 0,5.

Or dans notre cas, nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de points expérimentaux, en particulier dans la zone du point d'inflexion, pour pouvoir utiliser cette méthode : les points ne sont pas assez rapprochés pour pouvoir considérer comme égale la pente de la droite reliant chaque point et la vitesse en chacun des points. La précision des valeurs de la vitesse obtenues par cette méthode n'est pas bonne. Ceci rend une comparaison expérience - théorie difficile tout particulièrement dans le domaine du point d'inflexion.

Nous utiliserons une méthode différente en procédant dans l'ordre suivant:

- * nous tracerons, pour une même valeur du degré d'avancement, $\theta_{\text{théorique}}$ (pour une valeur de A_S) en fonction de $t_{\text{expérimental}}$ pour chaque température ;

- * la valeur de A_S retenue pour chaque modèle sera celle qui donnera le meilleur coefficient de corrélation (le plus proche de 1) entre $\theta_{\text{théorique}}$ et $t_{\text{expérimental}}$ pour la fonction $\theta_{\text{théorique}} = C t_{\text{exp}}$; (C : constante) ;
- * le modèle retenu sera celui qui présentera les meilleurs coefficients de corrélation pour l'ensemble des températures étudiées.

Dans un premier temps, nous déterminerons approximativement la valeur du degré d'avancement au point d'inflexion : en nous référant à des tableaux de valeurs^[32], nous aurons un domaine de valeurs pour A_S dans lequel nous effectuerons nos recherches.

Nous obtenons pour A_S 2 domaines de valeurs possibles pour chaque modèle : A_S "faible" et A_S "fort".

4.2.2.3.2. Modèles retenus

Les valeurs de A_S , de C (constante de proportionnalité) et de R (coefficient de corrélation) obtenues pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ aux différentes températures de calcination et pour chaque modèle sont reportées en Annexe I.1.

Dans ces tableaux figurent également les valeurs obtenues lorsque nous supprimons le dernier et/ou les 2 derniers points expérimentaux de chaque courbe.

4.2.2.3.2.1. *LaPO₄, xH₂O*

Pour $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ nous avons retenu : **le modèle à vitesse de croissance anisotrope interne en géométrie sphérique limité par une réaction d'interface interne.**

Nous pouvons remarquer que pour chaque température aux durées élevées de la réaction, c'est-à-dire correspondant à des degrés d'avancement proche de 1, la concordance entre théorie et expérience est moins bonne : les courbes théoriques intégrales $\lambda = f(t)$ se situent au-dessus des points expérimentaux (figure I.27).

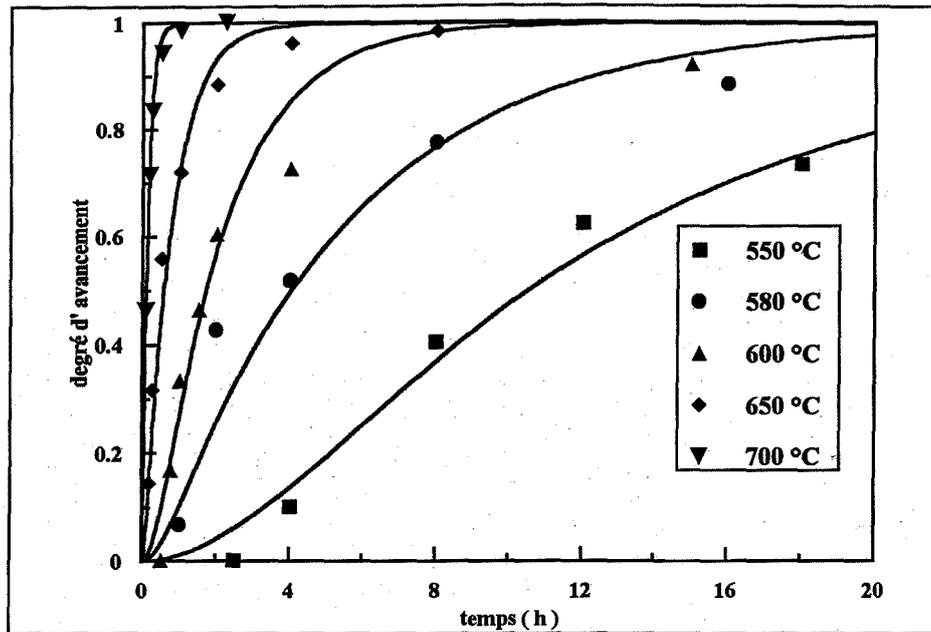


Figure I.27: courbes intégrales théoriques et points expérimentaux pour $\text{LaPO}_4, x \text{H}_2\text{O}$

Ceci peut s'interpréter par le fait que tous les grains n'ont pas le même rayon comme le suppose le modèle : il y a vraisemblablement une distribution de rayon de grain. Nous pouvons alors expliquer la différence théorie-expérience pour les derniers points expérimentaux de chaque courbe : les grains de taille plus importante vont se transformer moins "rapidement" que les grains de taille plus faible, c'est-à-dire que les degrés d'avancement importants (voisins de 1) sont atteints au bout d'un temps plus long pour les grains ayant des rayons plus élevés.

Pour vérifier ce que nous venons d'affirmer, nous pouvons déterminer les valeurs de A et de C (constante multiplicative reliant θ à t) qui correspondent aux courbes théoriques passant par les 2 derniers points expérimentaux des courbes à 600, 650 et 700°C et les comparer à celles des courbes théoriques obtenues en supprimant ces 2 derniers points pour les mêmes températures.

Compte tenu des expressions de A et C, nous pouvons alors déterminer les rapports des rayons des grains correspondant à chacune de ces courbes. Les valeurs de A et C sont consignées dans le tableau I.6.

T (°C)	600 (1)	600 (2)	650 (1)	650 (2)	700 (1)	700 (2)
A	0,68	0,8	0,62	0,7	0,85	0,95
C (h ⁻¹)	0,771	0,35	2,01	1,2	7,92	6

(1) : courbe théorique ne passant pas par les 2 derniers points

(2) : courbe théorique passant par les 2 derniers points.

Tableau I.6 : valeurs de A et C pour les courbes théoriques.

Nous pouvons déterminer le rapport (r_1/r_2) des rayons des grains à partir des rapports C_2/C_1 et A_1/A_2 :

T (°C)	600	650	700
r_1/r_2 à partir de C_2/C_1	0,45	0,6	0,76
r_1/r_2 à partir de A_1/A_2	0,95	0,96	0,96

Tableau I.7 : valeurs des rapports en fonction de la température et du mode de calcul

Nous remarquons que les rayons des grains correspondant aux courbes (2) sont sensiblement plus élevés que ceux correspondant aux courbes (1), ce qui semble confirmer notre interprétation de la différence théorie-expérience pour les degrés d'avancement proche de 1.

4.2.2.3.2.2. LaCeT, xH₂O

Pour LaCeT, xH₂O, nous pouvons distinguer 2 zones de températures :

- * entre 600 et 650°C, les meilleurs coefficients sont obtenus pour le modèle radial avec A faible ;
- * pour 650 et 700°C, tous les modèles donnent des bons coefficients de corrélation sauf le modèle de Mampel avec A faible qui peut être écarté.

D'après le critère de sélection que nous avons choisi au § 4.2.2.3.1. (meilleures corrélations pour l'ensemble des températures étudiées), le modèle retenu sera alors : **le modèle à croissance anisotrope interne en géométrie sphérique limitée par une réaction d'interface interne.**

Comme dans le cas de LaPO₄, xH₂O, nous constatons une moins bonne concordance entre le modèle et l'expérience pour les degrés d'avancement proches de 1 (figure I.28). Elle peut être expliquée de la même façon, à savoir l'existence d'une distribution de taille de grains.

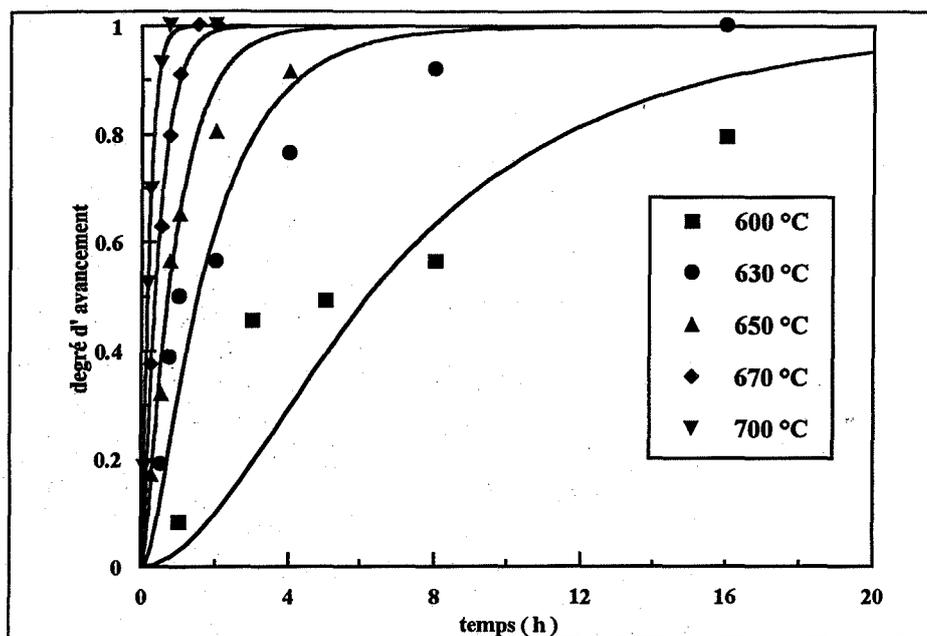


Figure I.28: courbes intégrales théoriques et points expérimentaux pour $\text{LaCeTb}, x\text{H}_2\text{O}$

4.2.2.3.3. Discussion

Nous pouvons, à partir des valeurs de C et A données pour chaque courbe théorique, calculer v et γ pour chacune des températures expérimentales. Nous prendrons comme valeur du volume molaire de LaPO_4 sous sa forme hexagonale $56,8 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ^[4].

Pour LaCeT , nous prendrons la même valeur puisque le volume molaire des phosphates de terre rare varie peu avec la nature de l'élément terre rare^[4]. Les valeurs de v et γ en fonction de la température pour chaque produit sont consignées dans les tableaux I.8 et I.9.

T (°C)	v (mole/m ² .s)	γ (nombre germe/m ² .s)
550	$4,21 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^8$
580	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$4,63 \cdot 10^8$
600	$3,77 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^9$
650	$9,83 \cdot 10^{-7}$	$2,75 \cdot 10^9$
700	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{10}$

Tableau I.8 :
 v et γ en fonction de T pour LaPO_4

T (°C)	v (mole/m ² .s)	γ (nombre germe/m ² .s)
600	$7,82 \cdot 10^{-8}$	$2,65 \cdot 10^8$
630	$3,52 \cdot 10^{-7}$	$7,96 \cdot 10^8$
650	$8,95 \cdot 10^{-7}$	$2,18 \cdot 10^9$
670	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$5,39 \cdot 10^9$
700	$5,14 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{10}$

Tableau I.9 :
 v et γ en fonction de T pour LaCeT

Nous pouvons alors tracer $\ln(v)$ et $\ln(\gamma)$ pour chacun des composés en fonction de $1/T$ (figures I.29 et I.30).

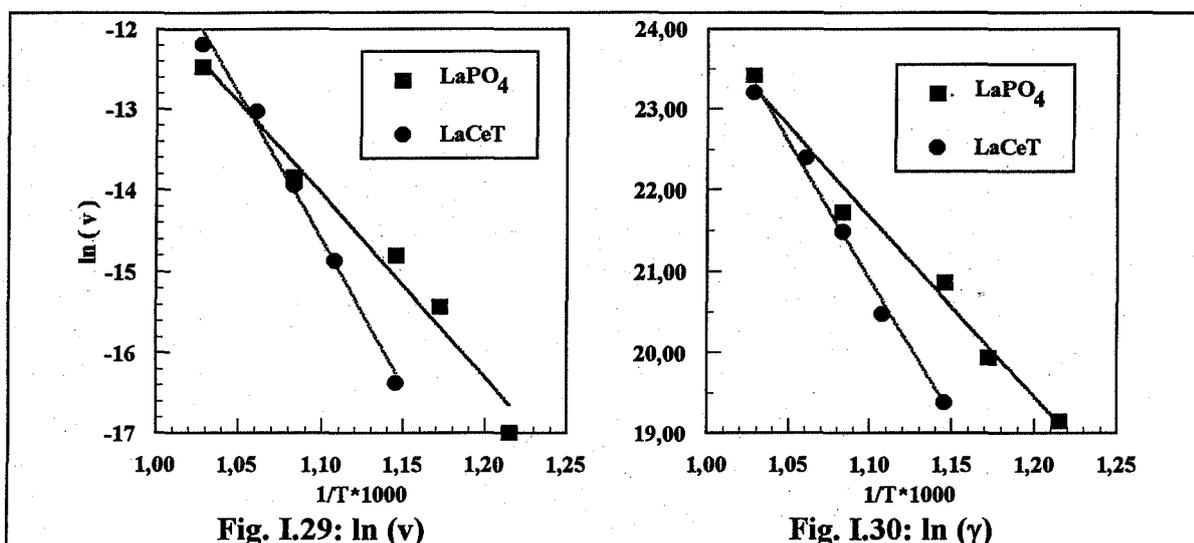


Figure I.29 et I.30 : $\ln(v)$ et $\ln(\gamma)$ en fonction de $1/T$.

Nous remarquons alors que nous obtenons dans chacun des cas des droites avec de bons coefficients de corrélation.

	LaPO ₄	LaCeT
$\ln(v)$	0,975	0,993
$\ln(\gamma)$	0,984	0,992

Tableau I.10 : Coefficients de corrélation pour $\ln(v)$ et $\ln(\gamma)$ exprimés sous la forme $y = a.1/T + b$

Nous en déduisons que dans le domaine de température étudié, pour chacun des produits, l'étape limitante du processus de germination respectivement de croissance ne change pas et suit une loi d'ARRHENIUS. Nous pouvons alors calculer les énergies d'activation du processus de croissance et de germination pour les deux composés.

	$(E_a)_v$ (kJ/mole)	$(E_a)_\gamma$ (kJ/mole)
LaPO ₄	188	184
LaCeT	300	279

Tableau I.11: énergies d'activation des étapes limitantes de croissance et de germination $((E_a)_v$ et $(E_a)_\gamma$) pour LaPO₄ et LaCeTb

Nous constatons que les valeurs des énergies d'activation de l'étape limitante du processus de croissance et de germination, dans le domaine de température étudié, ont des valeurs très proches pour chaque composé.

4.2.2.3.4. Interprétation de l'effet accélérateur de la vapeur d'eau

Nous pouvons à présent déterminer A_S et C pour les courbes théoriques rendant compte des expériences effectuées sous N_2 et N_2 saturé en vapeur d'eau à 570°C (tableau I.12). A partir de ces valeurs nous comparerons les vitesses spécifiques de croissance et fréquences de germination sous chaque atmosphère en effectuant leur rapport.

Atmosphère	C (h^{-1})	A_S
N_2	0,447	0,1576
$N_2 + H_2O$	0,521	1,735

Tableau I.12: valeurs de C et A sous N_2 et $N_2 + H_2O$ à 570°C .

Les rapports $v_{N_2 + H_2O}/v_{N_2}$ et $\gamma_{N_2 + H_2O}/\gamma_{N_2}$ se déduisent alors directement et sont :

$$\frac{v_{N_2 + H_2O}}{v_{N_2}} = 1,2 \quad \text{et} \quad \frac{\gamma_{N_2 + H_2O}}{\gamma_{N_2}} = 13$$

Nous remarquons que la vitesse spécifique de croissance ne varie pratiquement pas avec l'atmosphère de calcination alors que la fréquence de germination est multipliée par un facteur 13 environ.

La présence de vapeur d'eau favorise donc le processus de germination mais ne modifie pratiquement pas celui de croissance.

4.2.2.4. Conclusion

La transformation du phosphate de lanthane et du précurseur de structure cristallographique hexagonale en phosphate respectivement en luminophore s'effectue selon un processus de germination-croissance qui peut être décrit par un modèle géométrique sphéro-sphérique à croissance radiale avec développement interne limité par l'interface interne.

La cinétique de la transformation est accélérée par la présence de vapeur d'eau. Ceci peut s'interpréter par une augmentation de la fréquence numérique de germination sans modification de la vitesse spécifique de croissance.

4.3. Décomposition IV

Dans cette partie, nous identifierons le ou les composés dont la formation a été mise en évidence par I.R.T.F. au 3.6. Nous en donnerons une interprétation ainsi que de sa ou de leur disparition.

4.3.1. Interprétation des bandes infrarouge

Le ou les composés que nous cherchons à caractériser ont 3 bandes d'absorption à 1277, 811 et 770 cm^{-1} .

Les bandes à 1277 et 770 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes de vibration des liaisons P-O dans le groupement trimétaphosphate^[33-38] : $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. Elles sont présentes autour de 1290-1280 et 780-770 cm^{-1} sur les spectres infrarouge des composés contenant ces groupements et figurent parmi les plus intenses.

La bande à 811 cm^{-1} n'est pas répertoriée sur les spectres infrarouge des composés étudiés dans les références précédemment citées.

Nous ne pouvons, cependant, pas donner précisément la nature du trimétaphosphate qui se forme pour deux raisons essentielles :

- * le composé n'est présent qu'en très faible quantité (faible absorbance des bandes infrarouge les plus intenses et non détection par diffraction des rayons X) de sorte que les autres bandes caractéristiques entre 800 et 700 cm^{-1} n'apparaissent pas sur les spectres infrarouge ;
- * les principales bandes caractéristiques des trimétaphosphates se situent entre 1200-900 et 700-500 cm^{-1} , c'est-à-dire exactement dans le domaine des bandes du groupement PO_4^{3-} , ce qui contribue à "masquer" les bandes du trimétaphosphate.

4.3.2. Origine du trimétaphosphate

Nous expliquerons maintenant l'origine du trimétaphosphate, ce qui nous permettra d'en préciser la nature.

L'idée qui nous guidera dans ce paragraphe est la suivante : **la formation, au cours du traitement thermique, du composé contenant les groupements $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ est due à la présence dans le précipité (produit de départ) d'espèces provenant de l'étape de synthèse et non éliminées après celle-ci.**

Nous disposons d'une preuve expérimentale qualitative de la présence de telles espèces :

- * le pH de l'eau surnageante dans le précipité de départ est de l'ordre de 2 ;
- * la mise en suspension dans de l'eau du précipité séché entraîne une diminution du pH de celle-ci.

Le produit de départ contient donc des espèces "acides". Or, les seules espèces provenant de la synthèse et pouvant convenir sont $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Nous allons donc montrer que ce sont ces espèces qui sont responsables de la formation du trimétaphosphate.

Nous mettrons tout d'abord en oeuvre une méthode nous permettant de les éliminer du précipité de départ.

4.3.2.1. Lavage avec du dodécylsulfate de sodium

Nous pouvons supposer que les espèces que nous voulons "éliminer" se situent à la surface des grains de nos produits de départ, ceux-ci constituant des agglomérats. Il paraît alors intéressant d'effectuer une mise en suspension des précipités séchés dans une solution eau-tensio actif pour deux raisons :

- * la diminution de la tension superficielle à l'interface eau-solide permettra d'éliminer plus facilement les espèces fixées de la surface des grains ;
- * la taille des agglomérats pourra éventuellement être réduite par dispersion des grains, ce qui entraînera une augmentation de la surface de contact avec le milieu liquide et donc facilitera également l'élimination des espèces de la surface.

La méthode de "lavage" que nous avons mise au point est décrite par l'organigramme de la figure I.31.

Nous utilisons la centrifugation car cette technique est plus rapide que la filtration en raison de la très faible taille des grains.

L'étape de lavage à l'eau consiste à remélanger dans de l'eau pure, sous agitation, le précipité centrifugé afin d'éliminer le tensioactif.

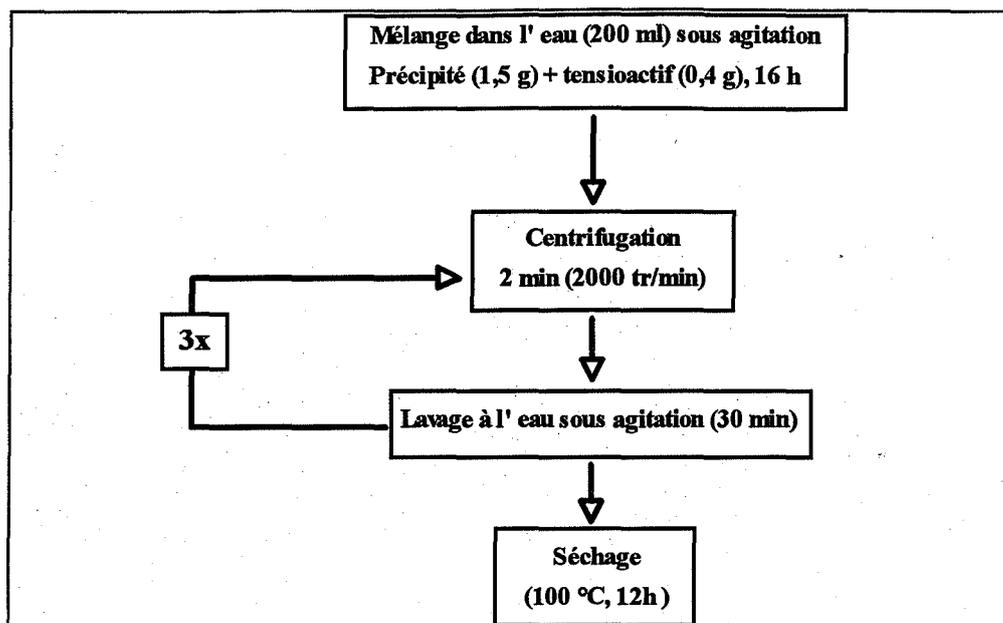


Figure I.31: organigramme de la méthode de lavage avec un tensioactif

Nous avons choisi comme tensioactif le **dodecylsulfate de sodium** qui est un tensioactif anionique courant utilisé dans de nombreux détergents commerciaux.

Nous pouvons alors observer l'effet du lavage avec le tensioactif.

La figure I.32 représente les spectres infrarouge de trois échantillons de précipité préparés différemment puis calcinés à 1050°C. Nous les avons noté 1, 2 et 3.

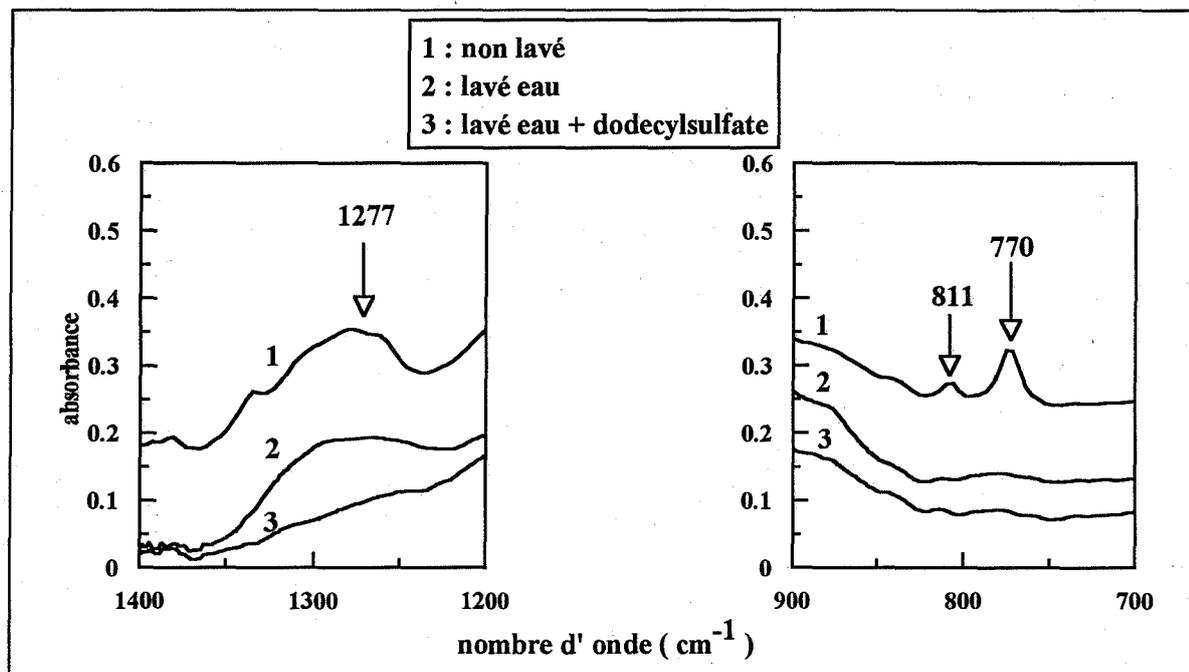


Figure I.32 : spectres IR de LaPO_4 traité différemment et calcinés à 1050°C.

Nous remarquons que l'échantillon de phosphate de lanthane lavé avec le tensioactif ne présente plus les bandes à 1277, 811 et 770 cm^{-1} alors que celui lavé à l'eau en présente encore une à 1277 cm^{-1} .

La méthode de lavage avec tensioactif nous permet donc d'éliminer en totalité ou presque les espèces responsables de la formation du trimétaphosphate.

A partir d'une analyse par chromatographie ionique, il est possible de doser les phosphates indistinctement sous leurs formes PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et/ou H_2PO_4^- dans les eaux des lavages principaux des échantillons 2 et 3.

Nous trouvons, par cette technique, une concentration en phosphates 1,5 fois supérieure dans l'eau de lavage de l'échantillon 3 que dans celle de 2.

Sachant que le phosphate de lanthane est insoluble dans l'eau, les phosphates détectés ne peuvent être présents que sous leur forme HPO_4^{2-} et/ou H_2PO_4^- .

Nous savons également que le pH de l'eau du précipité est de 2 environ. Or, les constantes de dissociation de H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} ont des pK_a de 7,1 respectivement de 12^[37]. Les phosphates que nous détectons sont donc présents sous la forme H_2PO_4^- . Ils ne peuvent provenir que de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ non éliminé après synthèse du précipité.

Ainsi, l'utilisation du dodécylsulfate de sodium au cours du lavage facilite "l'élimination" de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ du précipité.

Pour preuve, nous avons ajouté une quantité de 1 % massique de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à un échantillon lavé avec du tensioactif. Le mélange est effectué sous agitation constante dans l'éthanol anhydre qui est éliminé par évaporation. Le produit ainsi obtenu est alors calciné à 1050°C et 1200°C puis analysé par I.R.T.F. (figure I.33).

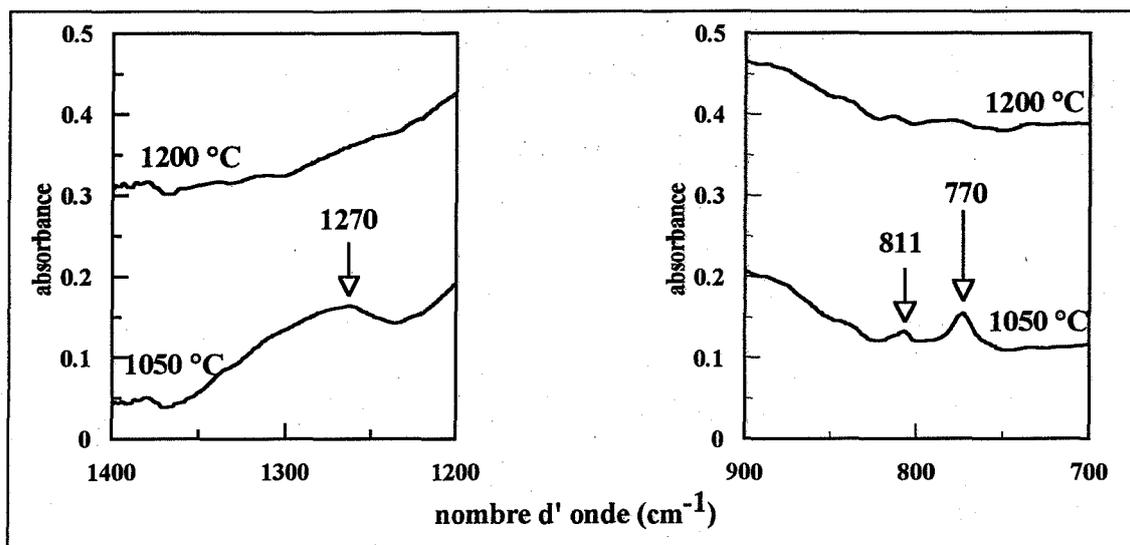


Figure I.33: IR du mélange LaPO_4 lavé dodécylsulfate / $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1 % (massique) calciné à différentes températures.

Nous constatons que le comportement thermique du mélange est identique à celui du précipité non lavé et séché : les bandes à 1277, 811 et 770 cm^{-1} sont présentes sur l'échantillon calciné à 1050°C et disparaissent sur celui calciné à 1200°C.

Tous les éléments qui viennent d'être présentés nous permettent alors d'affirmer que : l'hydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) présent dans le précipité de phosphate de lanthane respectivement dans le précurseur est "responsable" de la formation de trimétaphosphate au cours du traitement thermique.

4.3.2.2. Réaction entre $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et LaPO_4 : identification et caractérisation du composé formé

Nous venons de montrer que $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ intervenait dans la formation d'un trimétaphosphate.

Cette intervention peut se faire:

- * par décomposition ou par réaction solide-solide de ces espèces entre elles ;
- * par réaction solide-solide avec le phosphate de lanthane puis respectivement avec le précurseur.

Nous pouvons écarter la première interprétation car la calcination à 1000°C de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ne permet pas d'identifier par spectrométrie infrarouge les bandes caractéristiques du groupement trimétaphosphate.

Il ne reste alors plus que la deuxième solution : la réaction solide-solide entre $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et LaPO_4 .

D'après les données de la littérature, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ peut réagir avec les phosphates de terres rares pour donner des trimétaphosphates de terres rares selon^[38,40-41] :



Ln : lanthanide

Nous avons vérifié expérimentalement que cette réaction se produisait entre LaPO_4 , $x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: la calcination à 1000°C pendant 12 h d'un mélange $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{LaPO}_4$, en proportion stoechiométrique, conduit à du trimétaphosphate de lanthane caractérisé par diffraction de rayons X (figure I.34).

Dans le cas de la réaction entre le précurseur et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, nous obtenons un trimétaphosphate mixte caractérisé par un décalage des raies de diffraction par rapport à celles du trimétaphosphate de lanthane pur (figure I.35).

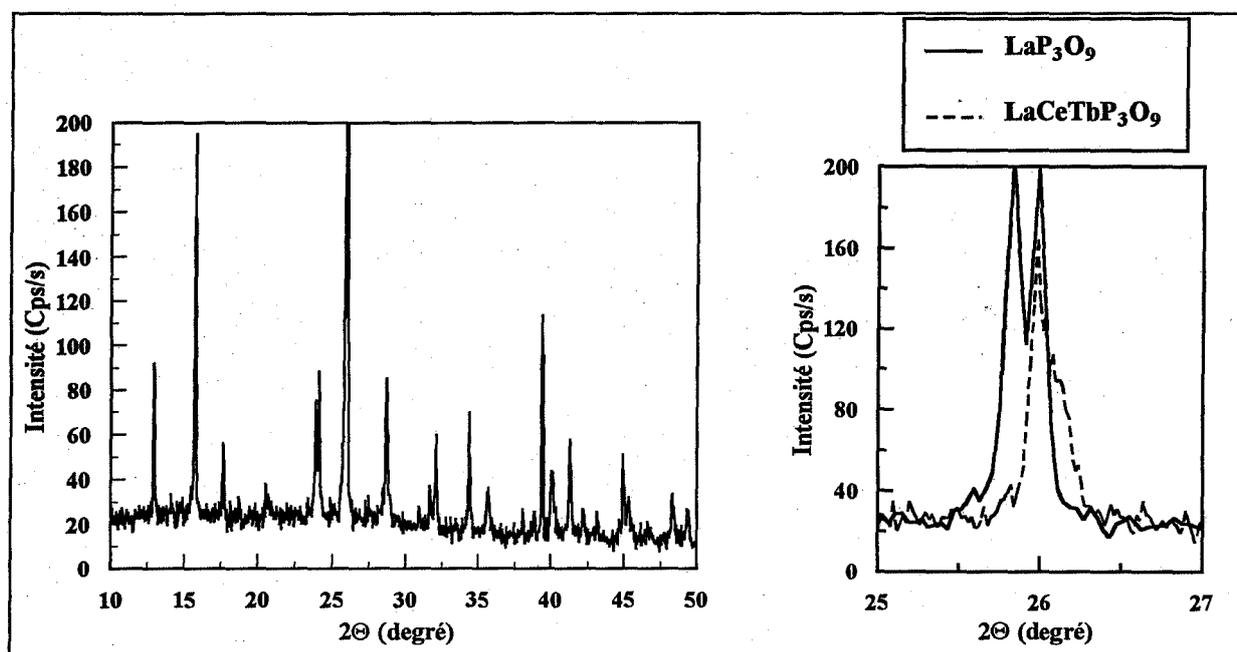


Figure I.34: DRX de LaP_3O_9

Fig. I.35: DRX de LaP_3O_9 et $\text{LaCeTbP}_3\text{O}_9$

Le spectre infrarouge du trimétaphosphate de lanthane est représenté sur la figure I.36.

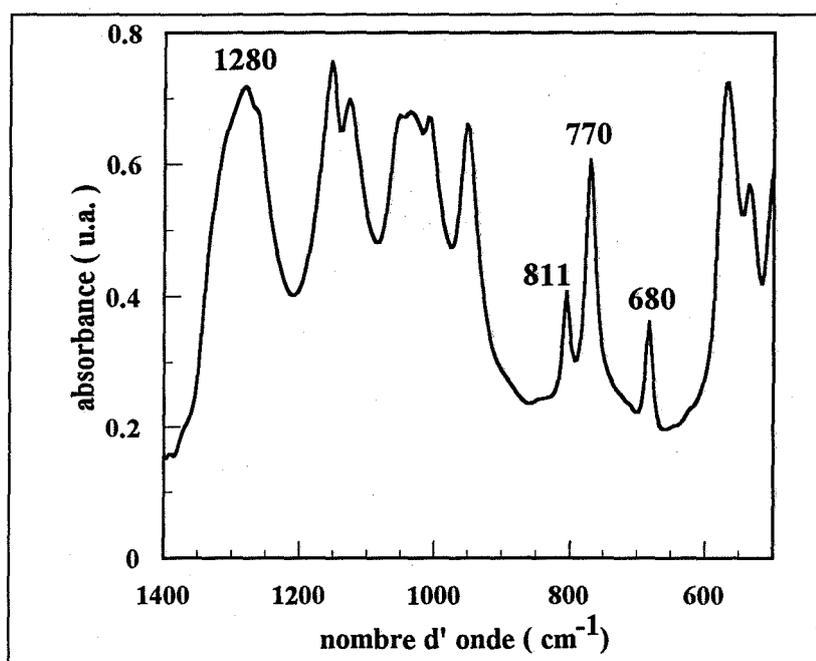


Figure I.36: spectre I.R.T.F. de LaP_3O_9 .

Nous distinguons sur ce spectre les nombreuses bandes caractéristiques du groupement trimétaphosphate et en particulier celles à 1277, 811 et 770 cm^{-1} .

Nous pouvons donc dire que le composé qui se forme au cours du traitement thermique du phosphate de lanthane ou du précurseur est très certainement du trimétaphosphate de lanthane, dans le cas de LaPO_4 , ou du trimétaphosphate mixte, dans le cas de LaCeTb .

Pour le confirmer nous allons étudier le comportement thermique du trimétaphosphate de lanthane et le comparer à celui du composé formé dans $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ au cours du traitement thermique

4.3.2.3. Comportement thermique du trimétaphosphate de lanthane

L'analyse thermique différentielle du trimétaphosphate est représentée sur la figure I.37.

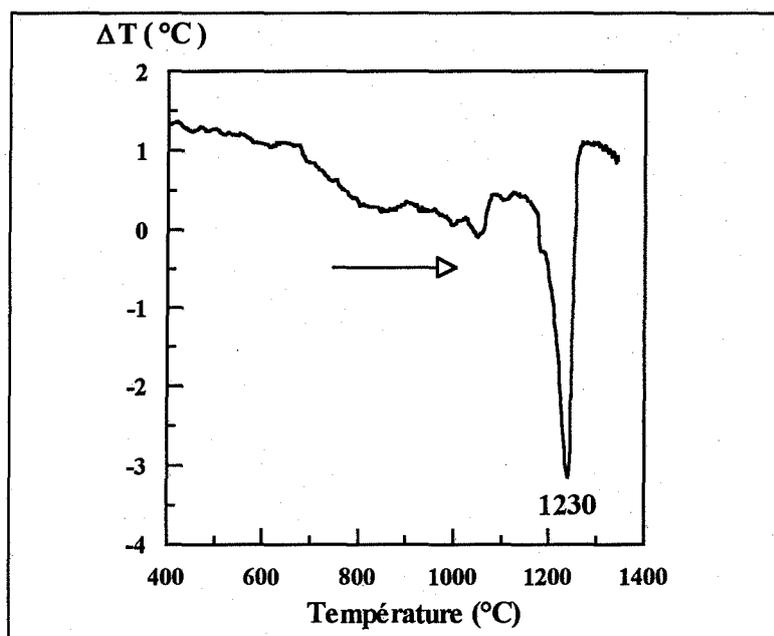


Figure I.37 : A.T.D. de LaP_3O_9 .

Le thermogramme est caractérisé par un intense effet endothermique irréversible à 1230°C. Cette température est exactement celle de l'effet IV observé au 3.2.

Le diffractogramme du résidu de la calcination de LaP_3O_9 à 1200°C pendant 1 h ne présente que les raies caractéristiques du phosphate de lanthane de structure monoclinique (figure I.38).

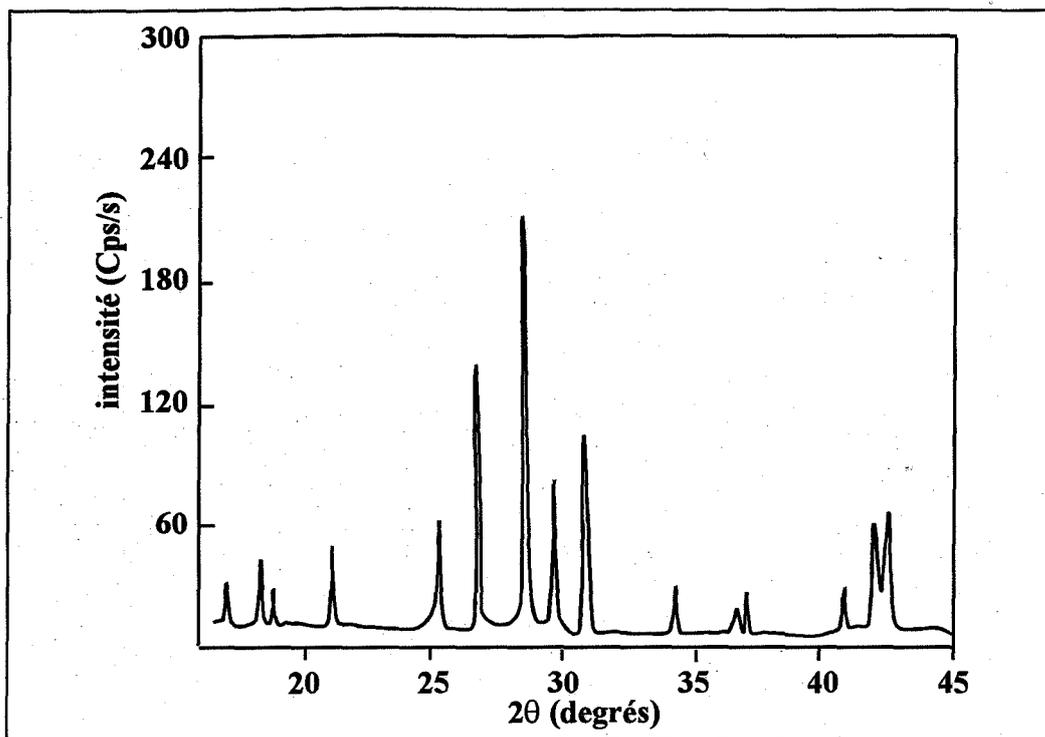


Figure I.38 : diffractogramme de LaP_3O_9 calciné à 1200°C , 1h.

L'analyse I.R.T.F. de ce même résidu montre qu'il présente outre les bandes caractéristiques du phosphate de lanthane une large bande à 1250 cm^{-1} (figure I.39). Cette bande pourrait être attribuée à un mode de vibration de la liaison P-O dans une structure de type verre de phosphate^[42-43].

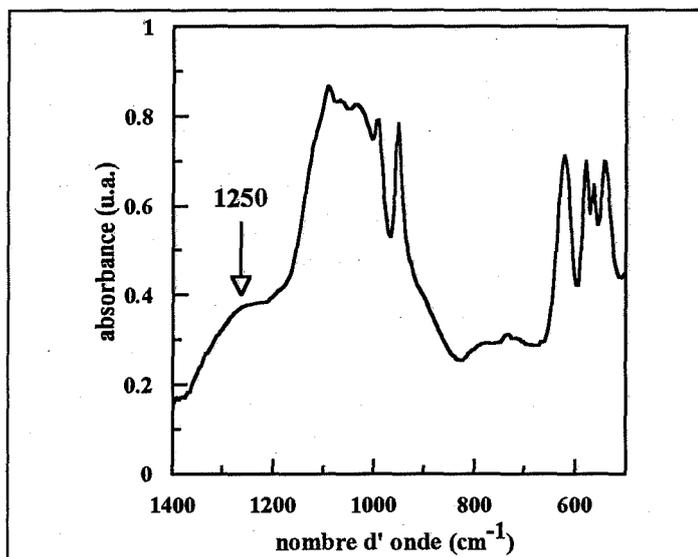


Figure I.39: I.R.T.F. du résidu de la calcination de LaP_3O_9 à 1200°C , 1 h.

D'après les données de la littérature, la transformation subie par le trimétaphosphate de lanthane à cette température serait une fusion non congruante selon^[44-45] :



Ceci nous permet alors d'interpréter la perte de masse associée et l'effet endothermique à 1230 °C, mis en évidence au § 3.3, comme étant la décomposition du trimétaphosphate de lanthane.

4.3.3. Conclusion

Le précipité de départ de phosphate de lanthane ou de précurseur contient un excès de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ provenant de la synthèse et n'ayant pas réagi.

Cet excès réagit au cours du traitement thermique avec le phosphate de lanthane ou le précurseur pour former du trimétaphosphate de lanthane ou du trimétaphosphate de lanthane mixte.

Celui-ci se décompose à 1230°C environ en donnant du phosphate de lanthane ou du phosphate mixte.

5. Conclusion

Au cours d'un traitement thermique entre 20 et 1300 °C, le phosphate de lanthane hydraté synthétisé par coprécipitation subit 3 transformations dont nous avons déterminé la nature.

Il se déshydrate entre 20 et 350 °C en deux étapes. La première étape correspond à un départ d'eau de synthèse ou d'eau physisorbée, alors que la deuxième est due à un départ d'eau plus fortement liée.

Au cours de cette deuxième étape de déshydratation, le phosphate de lanthane peut former, entre 230 et 350 °C, avec la vapeur d'eau un système divariant qui est limité dans sa partie inférieure par la précipitation de la forme anhydre de structure monoclinique du phosphate de lanthane.

La précipitation de la forme monoclinique a lieu entre 550 et 700 °C environ. Elle est le résultat d'un processus de germination-croissance selon un modèle géométrique sphérico-sphérique à croissance radiale limitée par une réaction d'interface interne.

La vapeur d'eau a un effet accélérateur sur cette transformation en favorisant la germination sans modifier la croissance.

Entre 850 et 1000 °C, il se forme dans le phosphate de lanthane du trimétaphosphate de lanthane (LaP_3O_9).

Ce composé est produit par la réaction entre LaPO_4 , $x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ présent en excès dans le phosphate de lanthane et qui provient de la synthèse.

Le trimétaphosphate se décompose à 1230 °C en formant du phosphate de lanthane et un verre dont il ne nous a pas été possible de déterminer avec précision la nature.

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ peut être éliminé en quasi totalité par un lavage du précipité de LaPO_4 , $x \text{H}_2\text{O}$ dans une solution eau-dodécylsulfate selon un protocole que nous avons mis au point.

Ces résultats sont également valables pour le comportement thermique du précurseur. Le trimétaphosphate formé dans ce cas est un trimétaphosphate mixte, c'est à dire que le lanthane y est substitué par du cérium et du terbium.

Bibliographie (Chapitre I et Annexe I)

- [1] L. NIINISTÖ, M. LESKELA
Handbook on the physics and chemistry of rare earths, chapter 59, Elsevier Science Publishers, BV, (1987)
- [2] K. BYRAPPA
Prog. Crystal Growth and Caract., 13, 163-196, (1986)
- [3] Y. HIKICHI
Mineralog J., 15, 6, 268-275, (1991)
- [4] R.C.L. MOONEY
J. Chem. Phys., 16, 1003, (1948)
- [5] I.A. BONDAR, A.I. DOMANSKII
Russ. J. Inorg. Chem., 21, 8, 1126-1129, (1976)
- [6] W.O. MILLIGAN, D.F. MULLICA
Inorganica Chimica Acta, 70, 133-136, (1983)
- [7] I.R. KRISTANOVIC
Bull. Acad. Ser. Sci. Arts, 10, 51-55, (1964)
- [8] G.W. BEALL, L.A. BOATNER, D.F. MULLICA, W.O. MILLIGAN
J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 101-105, (1981)
- [9] D.F. MULLICA, W.O. MILLIGAN, D.A. GROSSIE, G.W. BEALL, L.A. BOATNER
Inorg. Chim. Acta, 95, 231-236, (1984)
- [10] A. HEZEL, S.D. ROSS
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2085-2089, (1967)
- [11] F. WEIGEL, V. SCHERRER, H. HENSCHEL
Radiochim. Acta, 4, 18, (1965)
- [12] H. SCHWARZ
Z. Anorg. Allg. Chem., 323, 44, (1963)
- [13] I. KRISTANOVIC
Acta Crystallogr., 11, 896, (1958)
- [14] R.C.L. MOONEY
Acta Cryst., 3, 337-340, (1950)
- [15] A. ROUANET, J.J. SERRA, K. ALLAF, J. COUTURES, H. DEXPERT

- Rev. Int. Hautes Temper. Refract. Fr., 16, 437-443, (1979)
- [16] I.A. BONDAR
Thermchim. Acta, 92, 512-520, (1984)
- [17] I. HORVATH, L.P. MEZENTSEVA, V. FIGUS CH
Chem. Zvesti, 35, (3), 333-338, (1981)
- [18] T.F. TENISHEVA, T.M. PAVLYUKEVICH, A.N. LAZAREV
Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 10, 1771-1778, (1965)
- [19] K.I. PETROV, Yu B. KIRILLON, S.M. PETUSHKOVA
Russ. J. Inorg. Chem., 16, 7, 970-973, (1971)
- [20] E. STEGER, W. SCHMIDT
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 68, 102-109, (1964)
- [21] A. HEZEL, S.D. ROSS
Spectrodiium Acta, 22, 1949-1961, (1966)
- [22] J.C. MUTIN
Thèse d'Etat, Dijon (1974)
- [23] M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT
C.R. Acad. Sc. Paris, 270 C, 212-215 (1970)
- [24] M. SOUSTELLE, B. GUILHOT, J.J. GARDET, M G. WATELLE - MARION,
J.C. MUTIN
Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 4509-4514 (1972)
- [25] J.J. GARDET, B.GUILHOT, M. SOUSTELLE
Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 3377-3382 (1970)
- [26] B. GUILHOT
Thèse d'Université, Grenoble (1970)
- [27] M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT
C.R. Acad. Sc. Paris, 274, 2066-2069 (1972)
- [28] M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT
Journées de Thermochimie, Société chimique de France, Nice (octobre 1971)
- [29] B. GUILHOT
Thèse d'Etat, Lyon (1972)
- [30] M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT

- C.R. Acad. Sc. Paris, 271 C, 834 (1970)
- [31] M. SOUSTELLE
Cours de cinétique hétérogène (D.E.A.), E.M.S.E. (1993)
- [32] J.P. VIRICELLE
Thèse, Saint - Etienne (1994)
- [33] W. BUES, H.W. GEHRKE
Z Anorg. All Chem., 255, 307-323, (1956)
- [34] E. STEGER,
Z Anorg. All Chem., 296, 305-312, (1958)
- [35] W.P. GRIFFITH
J. Chem. Soc. (A), 905-908, (1967)
- [36] Y. GUSHIKEM, E. GIESBRECHT and O. SERRA
J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 2179-2187, (1972)
- [37] O.A. SERRA, E. GIESBRECHT
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 793-799, (1968)
- [38] G.M. BEGUN, C.E. BAMBERGER
J. Reman. Spectrosc., 13, 3, 284-289, (1982)
- [39] Handbook of Chemistry and Physics, 68th Edition, CRC Press (1988)
- [40] K. BYRRAPA
Prog. Crystal Growth and Charact., 13, 163-196, (1986)
- [41] L. NIINISTÖ
Chapter 59, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earts, Elsevier Science
Publisher (1988)
- [42] C. GARRIGOU-LAGRANGE, M. OUCHETTO, B. ELOUADI
Can. J. Chem., 63, 1436-1446, (1985)
- [43] K.P. MÜLLER
Glastchn. Ber., 42, 3, 83-89, (1969)
- [44] H.D. PARK, E.R. KREIDLER
J. Am. Cer. Soc., 67, 1, 23-26, (1984)
- [45] J.J. SERRA, J. COUTURES, A. ROUANET
High Temp. High Press., 8, 337-341, (1976)

CHAPITRE II

Chapitre II: les propriétés optiques de $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$. Rappels bibliographiques et résultats expérimentaux

$\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ est un luminophore utilisé dans les lampes trichromatiques comme composante verte (émission à 544 nm). Son intensité d'émission et son efficacité, caractérisée par son rendement de transfert, doivent être les plus élevées possible. Etant donné que nous l'obtenons par calcination d'un précurseur, nous devons déterminer et comprendre l'influence du traitement thermique (température, atmosphère et durée de calcination) sur ces grandeurs. Cette étude sera l'objet de ce Chapitre.

Nous effectuerons, dans un premier temps, un rappel bibliographique sur les propriétés de $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ et sur les grandeurs qui nous seront utiles à l'interprétation de nos résultats. Ensuite, nous caractériserons nos échantillons par différentes techniques telles que la thermoluminescence, la fluorescence et la spectrophotométrie en réflexion diffuse. Nous interpréterons alors qualitativement nos résultats expérimentaux.

1. Rappels bibliographiques

1.1. Introduction : généralités

Avant de présenter plus en détail les propriétés du luminophore que nous étudions, nous devons rappeler brièvement quelques généralités sur la luminescence et les luminophores, ce qui nous permettra d'introduire la terminologie spécifique à ce domaine. Le cas particulier des terres rares sera alors abordé.

1.1.1. La luminescence

On désigne sous le nom général de luminescence, une émission lumineuse qui n'est pas purement thermique^[1]. Cette émission représente de manière simplifiée, la restitution d'une fraction d'énergie absorbée issue d'une source indépendante. On distingue selon le mode d'excitation :

- * la photoluminescence, provoquée par l'absorption de radiations lumineuses (en général ultra-violettes) ;
- * la luminescence excitée par particules accélérées (luminescence cathodique ou cathodoluminescence s'il s'agit d'électrons) ou plus généralement par rayonnements de hautes énergies, rayons X ou γ aussi bien que particules α , β , protons, fragments de fission, etc ... (radioluminescence) ;
- * l'électroluminescence, provoquée par l'application d'un champ électrique ;

- * les phénomènes de triboluminescence, dans lesquels il y a émission de radiations pour une substance soumise à des actions mécaniques, par exemple : broyage ;
- * les phénomènes de chimiluminescence et de bioluminescence, dans lesquels l'émission des radiations lumineuses accompagne une réaction chimique ou biologique (ver luisant : oxydation de la "luciférine").

D'autre part, l'émission engendrée au cours d'une luminescence peut être répartie en deux catégories :

- * la fluorescence ;
- * la phosphorescence.

La figure II.1 représente le schéma énergétique typique d'une fluorescence :

- * excitation depuis le niveau fondamental (f) sur le niveau excité (e) ;
- * retour du système du niveau excité sur le niveau f avec émission de lumière.

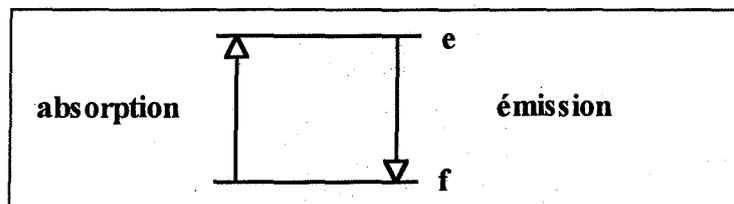


Figure II.1 : schéma énergétique d'une fluorescence.

Cette émission a lieu un temps τ après l'excitation, τ étant la durée de vie sur le niveau excité.

Le schéma de la figure II.2, faisant intervenir en plus un niveau métastable ou piège, décrit une phosphorescence : le système, d'abord excité sur le niveau e peut tomber sur le niveau m ; celui-ci étant métastable, la transition $m \rightarrow f$ est interdite et le système ne peut sortir du niveau m que s'il reçoit une énergie d'activation E l'amenant à nouveau sur le niveau émetteur e. Il y aura alors émission lumineuse de phosphorescence (sauf si le système subit une recapture dans le piège), généralement identique à celle de fluorescence, mais retardée par rapport à l'excitation d'un temps τ égal à la durée de séjour sur le niveau métastable m. L'énergie E est souvent appelée "*profondeur de piège*".

Dans le cas d'une fluorescence, τ est inférieure ou égale à 10^{-8} s : la transition peut être considérée comme spontanée. Dans le cas d'une phosphorescence τ est supérieure à 10^{-8} s. Cette limite de 10^{-8} s est un ordre de grandeur. La vraie distinction entre les deux mécanismes est la présence ou non du niveau métastable.

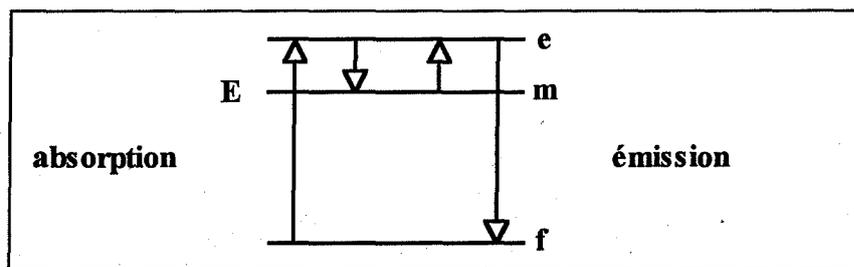


Figure II.2 : schéma énergétique d'une phosphorescence.

1.1.2. Les luminophores

La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de matière, condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe. On réserve habituellement le nom de "*luminophores*" aux solides luminescents minéraux.

Dans les luminophores, le siège de l'émission est un défaut (défaut physique du réseau) ou une impureté, dite "*activateur*" (A) ou "*donneur*", dans le réseau du matériau ou "*matrice*" (M). L'activateur est alors appelé "*centre luminogène*". Dans certains cas, d'autres centres dits "*sensibilisateurs*" (S) ou "*accepteur*" interviennent également dans le phénomène de luminescence. Schématiquement, la catégorie la plus importante des luminophores peut être représentée par la formule : M : S, A.

La figure II.3 donne une représentation des modes d'excitation de l'activateur et du sensibilisateur S dans le processus de luminescence. Habituellement, tout le rayonnement émis a son origine dans les centres A et résulte de transitions d'électrons entre états d'énergie caractéristiques de l'activateur. Deux voies sont possibles pour porter l'activateur A à l'état excité :

- * le centre A absorbe directement l'énergie d'excitation (a) et le retour à l'état stable se traduit par une luminescence et une dissipation de chaleur ;
- * l'activateur A est excité directement par le sensibilisateur S et/ou la matrice M ; dans ce cas, S et/ou M absorbent l'énergie d'excitation et la transfèrent à A par des mécanismes d'interactions divers (b) ; une luminescence et/ou une désexcitation non radiative de S et/ou M sont aussi possibles (b').

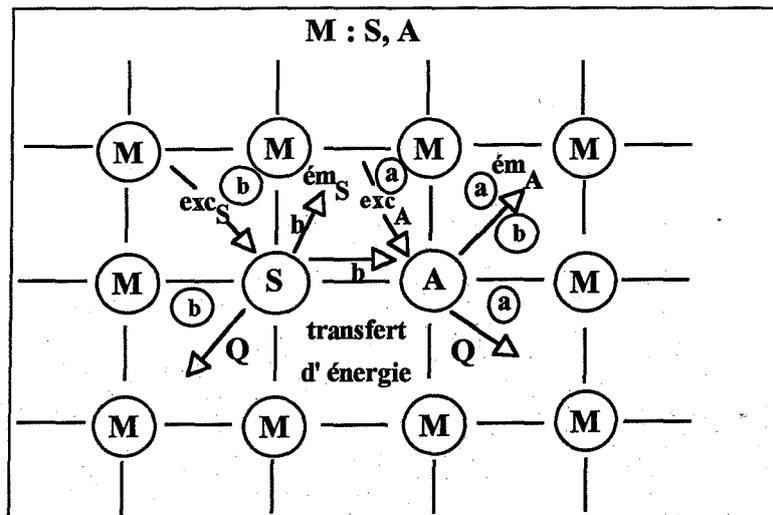


Figure II.3 : mécanismes de l'émission lumineuse au sein d'une matrice M contenant un activateur A et un sensibilisateur S[2].

Quel que soit le mode d'excitation (direct ou indirect), l'activateur retourne à l'état stable en émettant un rayonnement caractéristique des transitions électroniques mises en jeu. Un luminophore est donc caractérisé par :

- * son spectre d'excitation qui traduit l'efficacité avec laquelle l'énergie incidente est convertie en énergie lumineuse émise qui est habituellement exprimée par un rendement de conversion, soit énergétique ($\eta_E = E_{\text{émise}}/E_{\text{incidente}}$), soit quantique ($\eta = \text{nombre de photons émis}/\text{nombre de photons absorbés}$) ;
- * son spectre d'émission est décalé par rapport au précédent vers les longueurs d'ondes plus grandes. Ce phénomène est connu sous le nom de "*déplacement de STOKES*" et signifie que, généralement, l'énergie émise est inférieure à l'énergie d'excitation ($h\nu_{\text{ém}} < h\nu_{\text{exc}}$).

Il existe cependant des mécanismes permettant par addition de photons (effet Auzel) d'observer le contraire d'où le nom "d'anti-Stokes" donné aux luminophores qui en sont le siège[3].

Comme pour la majeure partie des propriétés à l'état solide, les caractéristiques d'un luminophore dépendent de la composition du matériau, de la teneur en activateur et en sensibilisateur, du degré de pureté et de la température.

On peut retenir les aspects suivants :

- * il existe un optimum de concentration en centres actifs (< 10 % atomique) au-delà duquel l'intensité d'émission décroît par effet d'extinction par concentration

("concentration quenching") ; il existe cependant des luminophores conservant une émission intense à des teneurs en centres actifs du niveau de celles du constituant de la matière^[4];

- * les luminophores sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés (autres que S et A) dites "poisons" de la luminescence ("*killers of luminescence*")^[4].
- * les luminophores sont caractérisés par une température critique d'extinction thermique ("*temperature quenching*").

Les luminophores trouvent des débouchés dans des applications très diverses: imagerie médicale (radiographie), éclairage fluorescent, lasers, T.V. couleur, scintillateurs, écrans pour avionique, tubes cathodiques, films électroluminescents^[2, 4, 5].

Les matrices des luminophores sont typiquement des oxydes, des oxysulfures, des sulfures, ... et les activateurs les éléments de transition et les terres rares.

Il est à noter que l'utilisation des terres rares dans les luminophores s'est considérablement développée ces dernières années. Elles permettent d'obtenir des composés à forte intensité d'émission monochromatique qui répondent à des critères d'utilisation très pointus que les luminophores traditionnels à "*émission de bande*" ne pouvaient satisfaire.

A titre d'exemple, le tableau II.1 présente quelques luminophores avec leur couleur d'émission et leur domaine d'application. Les luminophores utilisés dans l'éclairage seront présentés plus en détail dans la partie suivante (partie 1.2.).

Composition : matrice, activateur, sensibilisateur	Couleur d'émission	Application
YVO ₄ ; Dy ³⁺ ; ZnS : Ag (Zn, Cd)S : Ag (Ca, Mg) SiO ₃ : Ti CaSiO ₃ : Pb	jaune blanc blanc blanc blanc	T.V. noir et blanc T.V. noir et blanc T.V. noir et blanc T.V. noir et blanc T.V. noir et blanc
Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺ Gd ₂ O ₂ S : Eu ³⁺ Y ₂ O ₂ S : Eu ³⁺ Zn ₃ (PO ₄) ₂ : Mn La ₂ O ₂ S : Tb ³⁺ Gd ₂ O ₂ S : Tb ³⁺ LaOBr : Tb ³⁺ SrGa ₂ S ₄ : Eu ²⁺ (Zn, Cd)S : Ag Si ₅ (PO ₄) ₃ Cl : Eu ²⁺ ZnS : Ag	rouge rouge rouge rouge vert vert vert vert vert bleu bleu	T.V. couleurs T.V. couleurs
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce ³⁺ ZnO : Zn (Ca, Mg) SiO ₃ : Ce	vert bleu-vert rose	Tubes flying spot Analyseurs d'images Analyseurs d'images
ZnS : Ag (Zn, Cd)S : Ce (Zn, Mg) F ₂ : Mn K MgF ₃ : Mn MgF ₂ : Mn	bleu jaune rouge-orange orange orange	Radar Radar Radar Radar Radar
CaWO ₄	bleu	Oscilloscope
Gd ₂ O ₂ S non dopé	blanc	Tubes à post déflexion

Tableau II.2: exemples de luminophores et de leurs applications.

1.1.3. La luminescence des terres rares

C'est dans le rôle d'activateur que les terres rares présentent leur spécificité.

Leurs propriétés optiques s'expliquent par leur structure électronique : leur couche 4f incomplète se remplit progressivement du lanthane ($4f^0$) au lutécium ($4f^{14}$).

La figure II.4 donne les niveaux d'énergie d'ions terres rares trivalents d'après DIEKE[6].

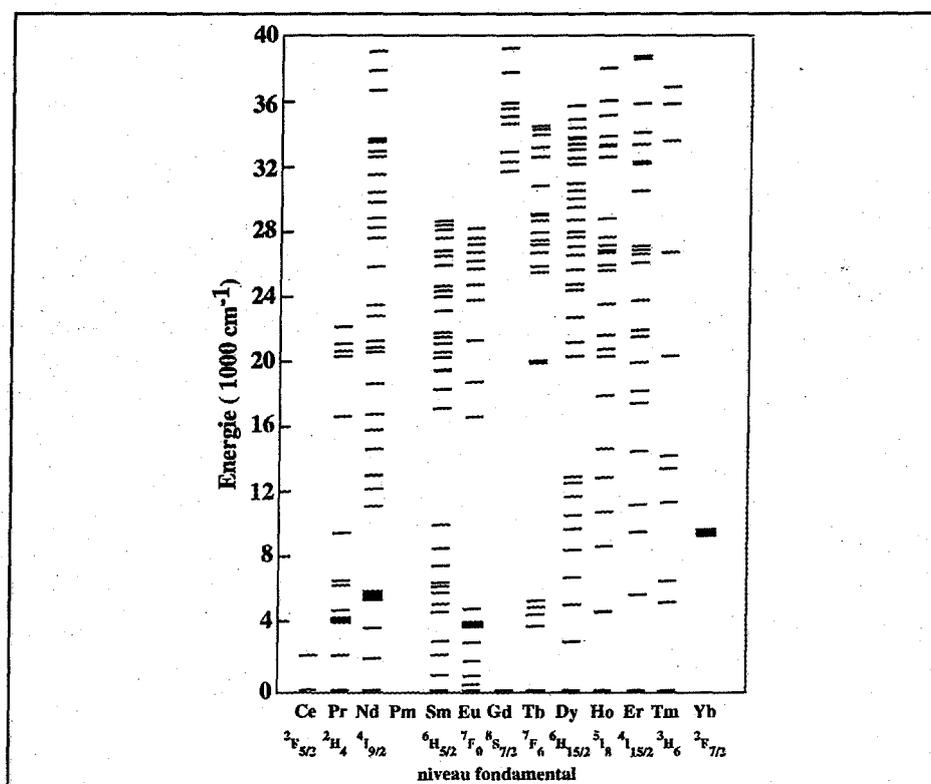


Figure II.4 : niveaux d'énergie d'ions terres rares d' après DIEKE[6] dans LaCl_3 .

Ils sont définis par les diverses perturbations intervenant au niveau de l'ion libre (interactions coulombiennes, couplage spin-orbite) et de l'ion incorporé dans le réseau (champ cristallin).

Il existe 2 types de transitions: les spectres de raies et les bandes larges.

Les spectres de raies correspondent aux électrons $4f^i$ protégés de l'environnement de l'ion par des couches électroniques externes (5s et 5p).

Les bandes larges correspondent soit à des états $4f^{i-1}5d$, un électron 4f étant porté au niveau 5d ($\text{Tb}^{3+} : 4f^8 \rightarrow 4f^55d$), soit à des états de transfert de charge, l'un des électrons des anions environnants du réseau passant sur l'orbite 4f de l'ion central terre rare ($\text{Eu}^{3+} : 4f^6 \rightarrow 4f^72p^5$). La bande de transfert de charge correspond à un transfert d'électron entre l'ion et les ligands. Son énergie est liée aux processus d'oxydoréduction photochimique. Les spectres de transfert de charge sont surtout observés dans Tb^{4+} , Pr^{4+} et Ce^{4+} .

Par conséquent, 2 groupes de transitions peuvent contribuer à la luminescence : les transitions $f \rightarrow f$ d'une part et les transitions de transfert de charge et $d \rightarrow f$ d'autre part. Elles se différencient par les considérations indiquées dans le tableau II.2 .

$f \rightarrow f$	$d \rightarrow f$ et transfert de charge
Transitions interdites forcées Energie indépendante de l'environnement	Transitions permises Energie dépendante de l'environnement

Tableau II.2: caractéristiques des transitions.

D'après les règles de sélection, la parité de la fonction d'onde des électrons doit varier au cours de la transition (règle de Laporte) ; il en résulte que les transitions $d \rightarrow f$ sont permises et les transitions $f \rightarrow f$, en principe, strictement interdites. L'interdiction peut cependant être levée sous l'influence du réseau cristallin (effet du champ cristallin) : par exemple lorsque l'ion terre rare n'est pas dans un site centrosymétrique^[7].

La position en énergie des niveaux $4f$ n'est que faiblement influencée par l'environnement cristallin (effet d'écran des couches électroniques externes), de sorte que les énergies des transitions $f \rightarrow f$ pour un ion incorporé dans un réseau sont approximativement celles de l'ion libre. Par contre, la position énergétique des bandes de transfert de charge et $4f \rightarrow 5d$ dépend largement de la structure du réseau hôte.

Les probabilités de transition varient comme l'inverse des durées de vie des niveaux excités.

L'allure de la répartition spectrale de l'émission est caractéristique des transitions mises en jeu : on aura parmi les luminophores terres rares des émetteurs de raies et des émetteurs de bandes selon qu'il s'agisse respectivement de transitions $f \rightarrow f$ ou $d \rightarrow f$.

Tous les ions Ln^{3+} , sauf Ce^{3+} , sont des émetteurs de raies caractéristiques de l'élément et dont les énergies sont pratiquement indépendantes de la matrice.

1.1.4. Application de $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$

Les propriétés émissives d'ions terres rares tels que Ce^{3+} , Tb^{3+} et Eu^{3+} dans des matrices de type orthophosphates de terres rares ont été largement étudiées, ce qui a conduit à envisager l'emploi de ces composés comme luminophores^[8-9].

$\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ est utilisé pour l'émission verte à 544 nm qu'il produit lorsqu'il est excité par un rayonnement U.V. à 254 nm. Elle est due à la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de Tb^{3+} ^[10] qui est le résultat d'un processus de transfert de l'énergie excitatrice de Ce^{3+} vers Tb^{3+} . Nous décrirons avec plus de précision ce processus dans la suite de notre mémoire.

Il a trouvé son application récente comme une des composantes des lampes trichromatiques à mercure basse pression.

Le principe de ces lampes repose sur les travaux de KOEDAM et OPSTELTEN qui ont montré qu'il est possible de reconstituer une lumière "blanche", proche des conditions

standard de chromaticité, en combinant trois émissions centrées à 450 nm (bleue), 540 nm (verte) et 610 nm (rouge) [11].

Par la suite OPSTELTEN et WANMAKER ont proposé l'utilisation de luminophores à base de Eu^{2+} , de Tb^{3+} et de Eu^{3+} pour leurs émissions dans le bleu, le vert et le rouge respectivement [12].

Une lampe utilisant trois luminophores émettant dans chacune des trois couleurs a alors été réalisée et testée pour la première fois par VERSTEGEN [13].

De façon générale ces lampes sont constituées d'un tube de verre contenant un mélange gazeux de Ne, Ar, Kr et Hg à basse pression (10^{-3} mbar) et dont l'intérieur est recouvert par un dépôt contenant les trois luminophores. Leur excitation est provoquée principalement (85 %) par la raie de fluorescence du mercure à 253.7 nm [4] (figure II.5)

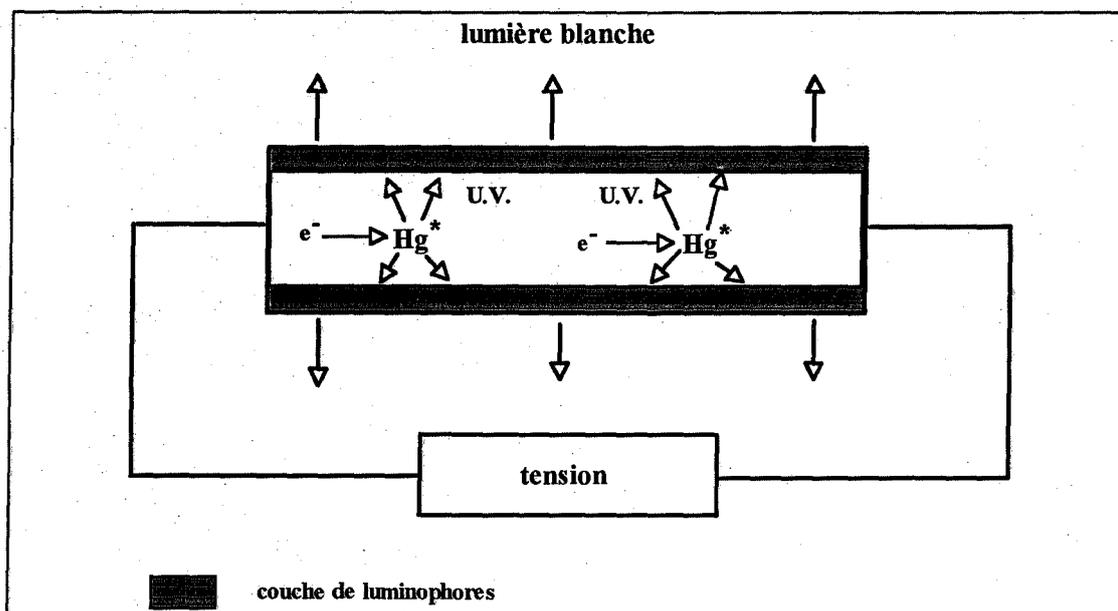


Figure II.5: schéma de principe d'une lampe trichromatique.

L'utilisation de ce type de lampes offre plusieurs avantages [14]:

- * le mélange de luminophores permet d'obtenir le meilleur compromis entre l'intensité d'émission et le rendu des couleurs en se rapprochant des conditions standards d'efficacité lumineuse ;
- * le rendement énergétique est plus élevé que dans les systèmes classiques à incandescence (22 % contre 8 %).

Le tableau II.3 reprend quelques luminophores utilisés dans ces lampes.

Luminophore	Emission
$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$	bleu (450 nm)
$(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{MgAl}_{11}\text{O}_9$	vert (540 nm)
$\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$	vert (540 nm)
$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	rouge (610 nm)

Tableau II.3: exemples de luminophores utilisés dans les lampes trichromatiques [12].

Le type de lampes que nous venons de décrire remplace progressivement des systèmes semblables mais plus anciens et n'employant qu'un seul luminophore : l'halosphosphate de calcium ($\text{Ca}_5\text{F}_1\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$) dopé au manganèse et à l'antimoine. Le principal inconvénient de ce composé, par rapport à ceux précédemment présentés, étant un rendu des couleurs médiocre du fait de son émission trop décalée vers le rouge.

Nous pouvons, compte tenu de son domaine d'application et de ses conditions d'utilisation, dès à présent faire remarquer que $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ devra présenter une intensité d'émission et une efficacité, c'est-à-dire un rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés, les plus élevées possible.

1.2. La luminescence dans $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$

1.2.1. Rappel sur les transferts d'énergie

Lorsqu'un ion absorbe de l'énergie, il se trouve porté à un niveau excité et peut revenir à l'état fondamental par 3 mécanismes décrits sur la figure II.6 :

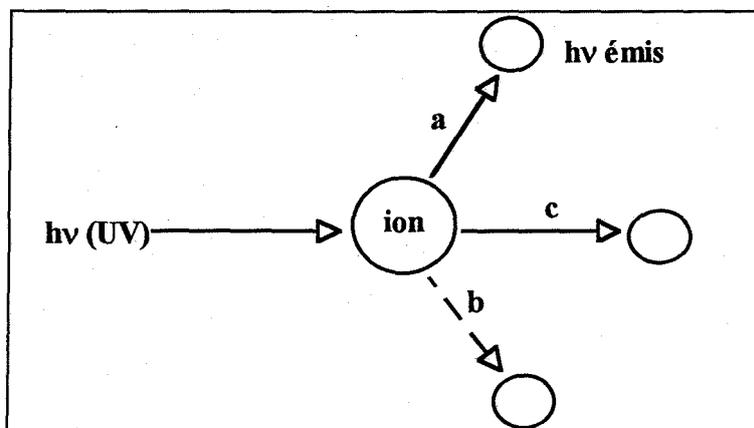


Figure II.6 : mécanismes de retour à l'état fondamental d'un ion.

- a) émission propre
- b) désexcitation non radiative
- c) transfert d'énergie à un autre ion pouvant être :- soit identique (transfert donneur-donneur: S - S)
- soit différent (transfert donneur-accepteur: S - A).

C'est à ce dernier mode de désexcitation que nous allons essentiellement nous intéresser. Il peut se décomposer en (figure II.7) :

- * l'absorption d'un photon d'énergie E_0 par le donneur (1) ;
- * la relaxation du réseau autour du donneur faisant passer celui-ci à une énergie $E_1 < E_0$ (2),
- * le transfert de l'énergie E_1 à l'accepteur (3),
- * la relaxation du réseau autour de l'accepteur faisant passer celui-ci à un niveau émetteur $E_2 < E_1$ (4a) et retour du donneur à l'état initial 4b,
- * l'émission de l'énergie E_2 ou transfert à un autre ion.

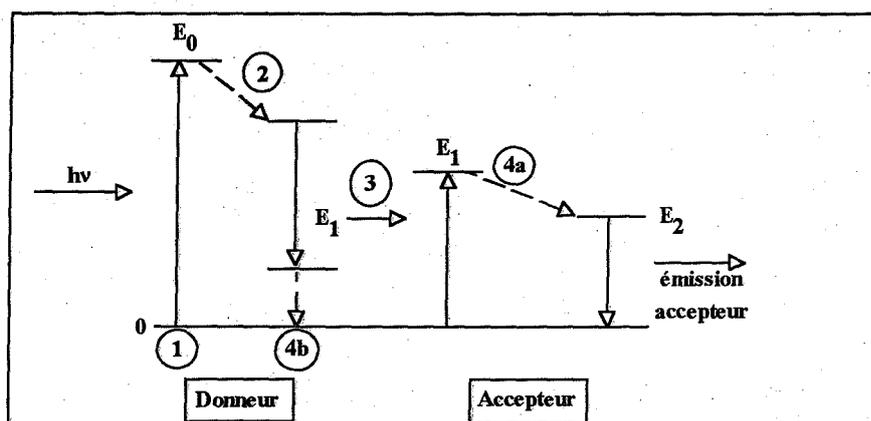


Figure II.7 : désexcitation de 2 ions par un mécanisme de transfert.

Le transfert d'énergie entre les deux ions peut se produire suivant 3 mécanismes.

* Transfert radiatif

Les photons émis par le donneur sont directement absorbés par l'accepteur. Ceci exige un rendement de fluorescence important du donneur spécialement dans le domaine spectral où l'accepteur absorbe. Un tel processus nécessite donc un recouvrement important des spectres d'émission du donneur et d'excitation de l'accepteur.

Le détail des calculs menant à l'expression finale de la probabilité de transfert étant présenté dans de nombreux ouvrages, nous ne donnerons que le résultat final^[18].

La probabilité de transfert s'écrit alors :

$$P_{da} = \frac{3h^4 c^4 Q^4}{4\pi n^4} \left(\frac{E_0}{\epsilon^{1/2} E} \right)^4 \frac{1}{\tau} \frac{1}{R^a} \int \frac{f_d F_a(E) dE}{E^4}$$

- C : vitesse de la lumière
- n : indice de réfraction du milieu
- τ : durée de vie du donneur en présence d'accepteur ou encore appelée constante de déclin
- ϵ : constante diélectrique du milieu
- E : champ électrique dans le milieu
- E_0 : champ électrique dans le vide
- Q_a : section efficace d'absorption.
- a = 6, 8 ou 10 selon que le transfert est de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle ou quadrupôle-quadrupôle respectivement.

Le type de transfert dépend de la nature des transitions électroniques du donneur et de l'accepteur (dipolaire électrique ou quadrupolaire électrique).

Q_a est donnée par^[1] :

$$Q_a = \frac{\pi e^2}{9 m c} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right)^2$$

- avec : f : force d'oscillateur
- n : indice de réfraction du milieu.

L'intégrale $\int (f_d(E) F_a(E) dE) / (E^4)$ est fonction du recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. On constate donc que s'il n'existe pas de recouvrement entre les 2 spectres, le transfert ne peut avoir lieu.

Pour caractériser un transfert d'énergie entre 2 ions, on introduit la distance critique de transfert R_0 qui est la distance à laquelle doivent se trouver le donneur et l'accepteur pour que la probabilité de transfert soit égale à la probabilité de désexcitation totale du donneur en l'absence d'accepteur, c'est-à-dire :

$$P_{da} = \frac{1}{\tau_{d0}}$$

τ_{d0} : durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence d'accepteur.

Nous n'avons pour l'instant envisagé que le cas d'un transfert entre deux ions de nature différente. Un transfert entre ions de même nature est également possible : on parle alors de "*diffusion de l'énergie*".

Au cours d'un tel processus, l'énergie peut diffuser d'un ion donneur à un autre et ainsi parvenir au voisinage d'un ion accepteur à l'état fondamental ou un transfert direct donneur-accepteur peut alors se produire. La vitesse de la diffusion dépend de la concentration en donneur.

Pour une concentration élevée, la distance entre ces ions est très courte et la diffusion rapide. Ainsi, la distance donneur-accepteur n'intervient plus dans la probabilité de transfert. Ce type de phénomène a été observé par GRANDRUD et MOOS dans LaCl_3 , GdCl_3 et YCl_3 dopés à Pr^{3+} ou Nd^{3+} [19].

Pour une concentration plus faible, la probabilité de diffusion (probabilité de transfert donneur-donneur) est voisine de la probabilité de transfert directe (donneur-accepteur). Les ions accepteurs proches des ions donneurs excités subissent un transfert direct, par contre, les ions accepteurs éloignés d'ions donneurs excités, reçoivent l'énergie excitatrice après plusieurs diffusions.

Une étude effectuée par WATTS et RICHTER sur YF_3 , Yb, Ho (Yb : donneur, Ho : accepteur) montre qu'en faisant varier la concentration en donneur, il est possible de passer par trois cas différents : diffusion rapide, diffusion lente et diffusion quasi-inexistante [20].

La vitesse du processus de diffusion dépend également de la température ainsi que l'atteste une étude menée par WEBER [21] sur $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ dopé par Ce^{3+} (Eu^{3+} : accepteur, Ce^{3+} : donneur). Cette influence peut s'expliquer par le peuplement, avec l'augmentation de la température, de niveaux énergétiques plus élevés pouvant intervenir dans un transfert $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ par résonance.

Dans la pratique, l'étude des phénomènes de transfert d'énergie passe par l'étude des courbes de déclin de l'émission du donneur, c'est-à-dire l'étude de la variation au cours du temps de l'intensité d'émission du donneur après une excitation très brève.

Les expressions des lois de déclin dans le cas d'un transfert de type dipôle-dipôle ou dans le cas d'un transfert par échange électronique ont été données par INOKUTI et HIRAYAMA [22]. Dans l'hypothèse d'un transfert par diffusion (lente ou rapide), ces lois ont été calculées par YOKOTA et TANIMOTO [23].

1.2.3. Caractéristiques spectrales de Ce^{3+} et Tb^{3+}

Avant de présenter plus en détail les mécanismes du transfert $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ dans $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$, il nous paraît utile de rappeler les caractéristiques spectrales des ions Ce^{3+} et Tb^{3+} .

1.2.3.1. Caractéristiques spectrales de Ce^{3+}

Le cérium possède la configuration électronique indiquée dans le tableau II.4 . Il se caractérise par l'existence d'une couche 4f incomplète, alors que les sous-couches 5s et 5p sont saturées. L'atome de cérium comprend 2 électrons 4f tandis que l'ion Ce^{3+} , qui est la forme la plus courante sous laquelle on rencontre le cérium ionisé, possède un seul électron 4f.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2
Ce^{3+}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6			0

Tableau II.4 : configuration électronique de l'atome de cérium et de l'ion Ce^{3+} .

Puisque la couche 4f de l'ion Ce^{3+} est définie par les nombres quantiques $L = 3$ et $S = 1/2$, l'état fondamental est constitué d'un doublet $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. Le premier niveau excité de l'ion Ce^{3+} correspond au passage de l'électron 4f dans la couche 5d. Ainsi, le spectre d'émission de l'ion Ce^{3+} est dû aux transitions $5d \rightarrow 4f$, le niveau 5d étant lui-même décomposé en 2 sous-niveaux $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$ [10, 24]. Ces transitions électriques sont de type dipolaires électriques, c'est à dire à forte probabilité. La durée de vie de l'état excité de Ce^{3+} est de 18.6 ns dans $La_{1-x}Ce_xPO_4$ avec $x = 0,6$. [25]. On a porté sur la figure II.8 les positions des sous-niveaux des couches 4f et 5d dans l'ion libre.

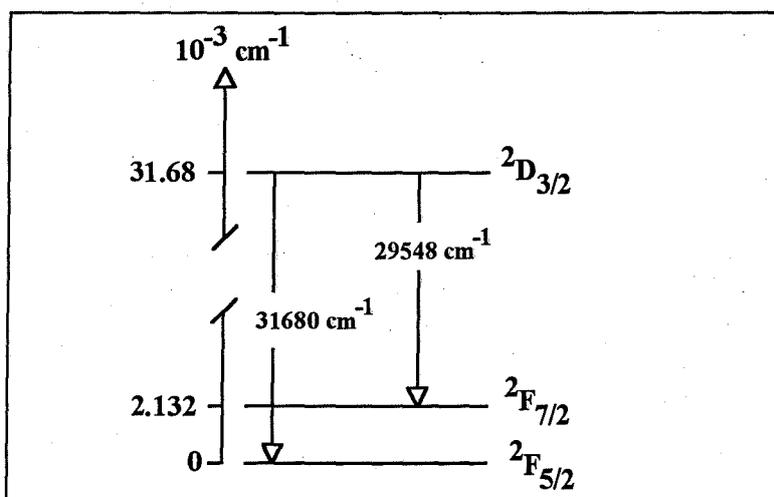


Figure II.8: niveaux de l'ion libre Ce^{3+} .

Nous avons reproduit à titre d'exemple sur la figure II.9 le spectre de luminescence de l'ion Ce^{3+} d'après BOURCET[25] dans $La_{1-x}Ce_xPO_4$ avec $x = 0,6$. La forme du spectre d'émission, qui est constitué de deux bandes, peut être considérée comme indépendante de la longueur d'onde d'excitation et de la concentration.

L'influence de la température, lorsqu'elle augmente, se manifeste par un élargissement des 2 bandes d'intensité d'émission ainsi que par la diminution relative de la première bande par rapport à la deuxième[25].

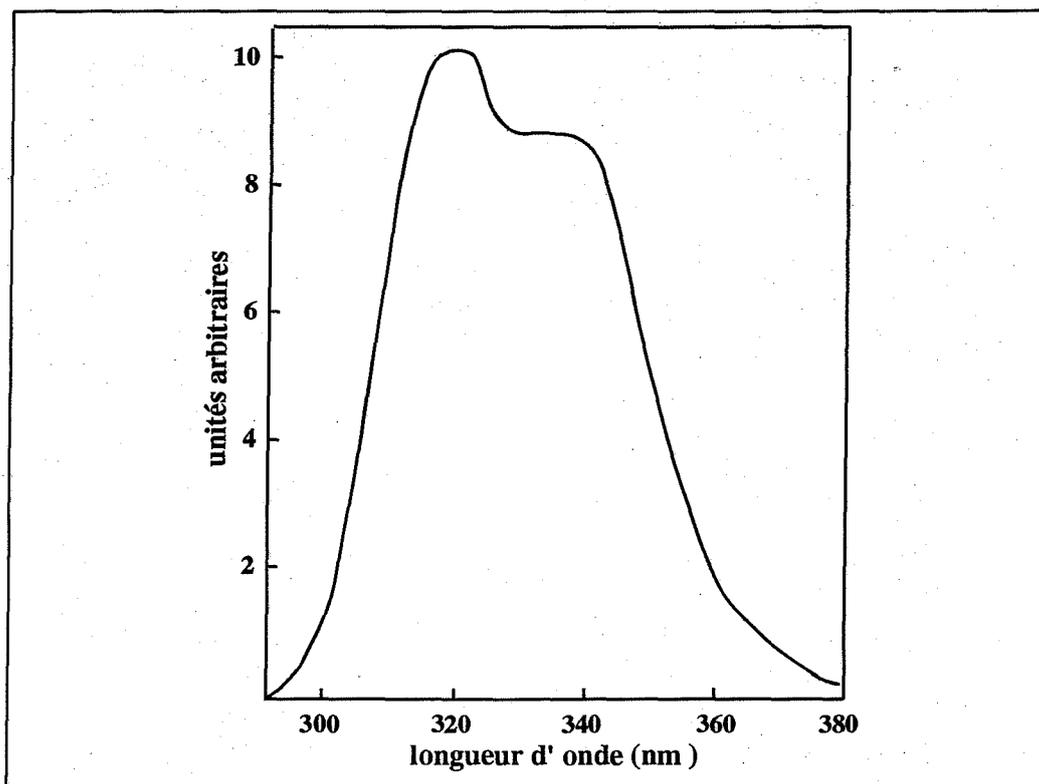


Figure II.9 : spectre d'émission de Ce^{3+} dans $La_{1-x}Ce_xPO_4$ ($x = 0,6$)[25].

1.2.3.2. Caractéristiques spectrales de Tb^{3+}

L'atome de terbium possède 9 électrons 4f, tandis que l'ion Tb^{3+} n'en possède que 8 (tableau II.5).

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2
Tb^{3+}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6			0

Tableau II.5 : configuration électronique de l'atome de terbium et de l'ion Tb^{3+} .

Les niveaux les plus bas de la configuration $4f^8$ ont été identifiés par K.S. THOMAS, S. SINGH et G.H. DIEKE[26].

Sous l'influence du couplage spin-orbite, le niveau fondamental 7F se décompose en 7 sous-niveaux dont l'ordre énergétique croissant est, d'après la règle de Hund : 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 , 7F_3 , 7F_2 , 7F_1 et 7F_0 . L'excitation de l'ion Tb^{3+} conduit à une configuration $4f^75d$. Bien que les transitions dipolaires électriques entre les configurations $4f^n$ soient interdites dans les ions terres rares libres, les transitions correspondantes peuvent néanmoins avoir lieu lorsque ces ions se trouvent introduits dans la matrice, par suite du mélange entre les états des configurations $4f^n$ et des états présentant une parité différente. La fluorescence de l'ion Tb^{3+} est due aux transitions provenant des niveaux supérieurs 5D_3 et 5D_4 vers les niveaux 7F_J (figure II.10).

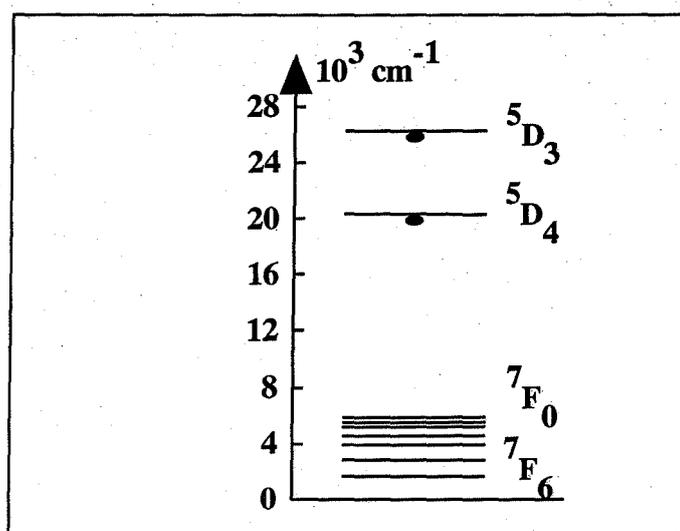


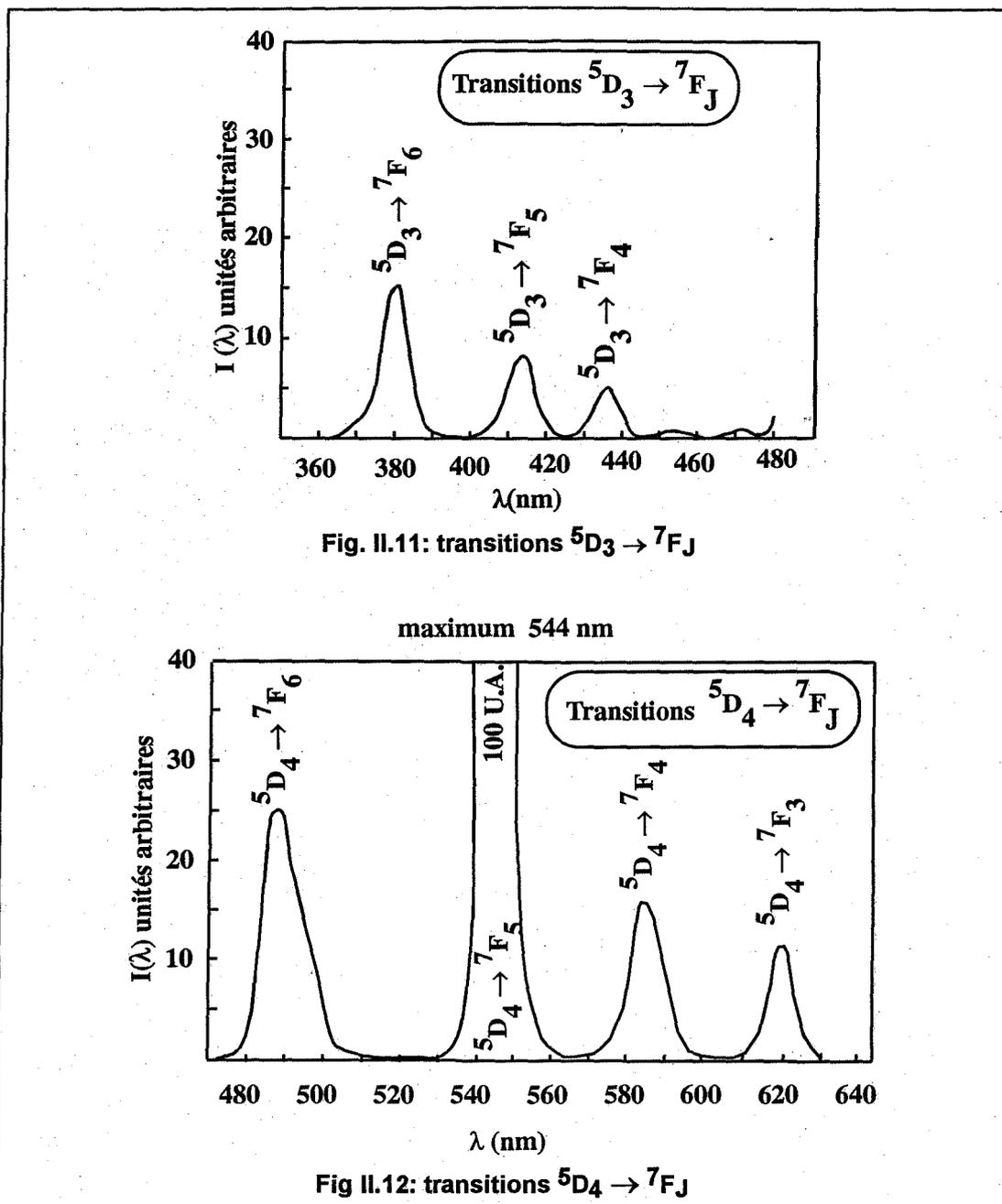
Figure II.10 : niveaux mis en jeu dans l'émission de Tb^{3+} (niveaux émetteurs)

La durée de vie des niveaux excités de Tb^{3+} (3.2 ms pour le niveau 5D_4) est plus élevée que celle de Ce^{3+} et rend plus délicate la détermination du caractère des transitions entre les niveaux 7F_J .

Il a été montré par CARNALL, FIELDS et RAJNAK[27], en comparant les valeurs des intensités d'émission de Tb^{3+} mesurées à celles calculées à l'aide des expressions de JUDD [28] et OFFELT[29], que la nature de ces transitions est de type dipolaire électrique. Ces résultats ont été confirmés par d'autres travaux[30-31].

Le spectre de luminescence de l'ion Tb^{3+} à température ambiante est représenté d'après BOURCET sur les figures II.11 et II.12. Ces figures représentent la répartition spectrale énergétique des différentes transitions ($^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$).

L'intensité de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, qui est la plus intense, est normalisée à 100.



Figures II.11 et II.12 : répartition spectrale énergétique des différentes transitions de Tb^{3+} .

L'auteur^[25] a constaté que lorsque la concentration en terbium augmente, les intensités relatives des transitions provenant du niveau 5D_3 diminuent par rapport à celles prenant naissance sur le niveau 5D_4 . Par contre, à l'intérieur de chacun des deux groupes de transitions (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$, ou ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$), la répartition spectrale énergétique ne se trouve pas modifiée par la variation de concentration en terbium.

Des résultats similaires ont été signalés pour l'ion Tb^{3+} dans d'autres matrices^[32-34]. Les auteurs attribuent cet effet de concentration à un transfert d'énergie par résonance entre les niveaux ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ et ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ qui présentent la même différence d'énergie^[35].

1.2.4. Mécanismes intervenant dans le transfert $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ dans $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$

Le transfert d'énergie $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ a été observé au cours des années 1960 dans bon nombre de matrices différentes [36-38]. Le processus selon lequel a lieu ce transfert a été décrit dans de nombreux travaux [37-40].

L'étude détaillée de ce transfert dans la matrice $LaPO_4$ a été réalisée par BOURCET [25,41]. La figure II.13 représente l'ensemble des transitions mises en jeu au cours du transfert. Ce transfert se décompose de la manière suivante:

- * excitation de l'ion Ce^{3+} par un photon incident, puis désexcitation non radiative vers le niveau émetteur $^2D_{3/2}$, suivi d'un transfert par diffusion vers d'autres ions Ce^{3+} ;
- * transfert de l'énergie de l'ion Ce^{3+} vers l'ion Tb^{3+} par excitation de celui-ci dans le niveau 5D_2 , suivi de transitions non radiatives à fortes probabilités vers les niveaux émetteurs 5D_3 et 5D_4 , puis désexcitation radiative de Tb^{3+} par retour à un niveau 7F_J ($0 < J < 6$).

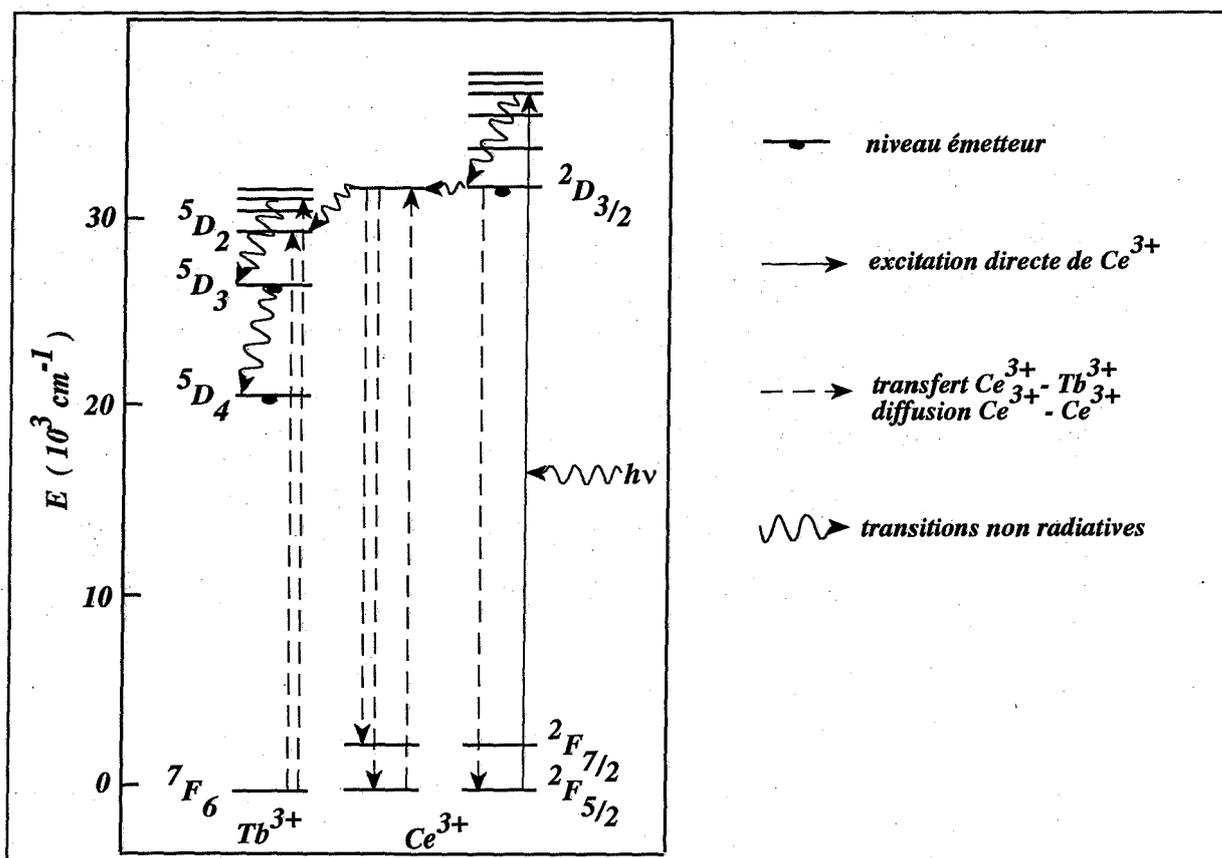


Figure II.13 : transitions mises en jeu dans le transfert d'énergie $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ dans $LeCeT$ [25].

Compte tenu de la nature des transitions, ce transfert est de type dipolaire électrique.

Une influence de la température sur la vitesse du processus de diffusion a été constatée comme dans le cas de WEBER[21]. Elle peut s'interpréter en considérant la décomposition par effet du champ cristallin du niveau fondamental $^2F_{5/2}$ de Ce^{3+} , les différents niveaux étant alors plus ou moins peuplés en fonction de la température.

1.3. Rendement quantique de transfert d' énergie: rappel et principe de mesure

Les transferts d'énergie donneur-accepteur sont caractérisés par une grandeur appelée rendement quantique de transfert. Cette grandeur représente l'efficacité avec laquelle s'effectue ce transfert et est donnée par le rapport :

$$\frac{\text{nombre de photons de fluorescence émis par l'accepteur}}{\text{nombre de photons excitateurs absorbés par le donneur}}$$

En général, l'objectif recherché dans l'application des luminophores est l'obtention d'un composé présentant un rendement de transfert le plus élevé possible. Une partie de notre travail consistera donc à déterminer ce rendement pour LaCeT et en particulier à étudier l'influence du traitement thermique (atmosphère, température et durée de calcination) du précurseur sur ce rendement.

Il existe deux méthodes différentes pour déterminer cette grandeur.

La première méthode consiste à étudier les constantes de déclin d'émission du donneur et permet d'obtenir directement le rendement de transfert par la formule[42] :

$$\eta_T = \frac{\tau_d}{\tau_{d_0}}$$

avec : η_T : rendement quantique de transfert
 τ_d : durée de vie du donneur en présence de l'accepteur
 τ_{d_0} : durée de vie du donneur en l'absence d'accepteur

La deuxième méthode, qui est celle que nous allons utiliser, et nous le justifierons, repose sur la mesure des intensités d'émission de fluorescence du donneur.

Nous désignerons par I_{d_0} et I_d les intensités des photocourants (courants délivrés par un photomultiplicateur recevant l'émission de fluorescence du donneur) fournies par un composé contenant le donneur seul, à concentration égale à celle dans le luminophore, et par le luminophore.

Nous pouvons alors écrire :

$$I_{d_0} = k_d n_d \eta_{d_0} \left(\frac{1 + R_{d_0}}{2} \right) \lambda_{\text{émission donneur}}$$

et :

$$I_d = k_d n_d \eta_{d_0} \left(1 - \eta_{Tl} \right) \left(\frac{1 + R_d}{2} \right) \lambda_{\text{émission donneur}}$$

avec : k_d :

rapport entre le nombre de photons de fluorescence du cérium reçu par le photomultiplicateur et le nombre total de photons émis par le cérium en présence dans la couche de luminophore multiplié par le photocourant correspondant à un flux égal à 1 photon par seconde

η_{d_0} :

rendement quantique du cérium (donneur)

n_{d_0} :

nombre de photons absorbés par seconde par le cérium dans le composé contenant le cérium seul à concentration égale à celle dans le luminophore

n_d :

nombre de photons absorbés par seconde par le cérium en présence de terbium

$((1 + R_{\infty})/2)_{\lambda_{340}}$:

rapport qui exprime la fraction de photons émis par le cérium dans la couche de luminophore et effectivement reçu par le photomultiplicateur, puisqu'une partie des photons émis peuvent être réabsorbé à l'intérieur même du luminophore. Il a été déterminé par BRILL et KLASSENS^[43]

R_{∞} :

coefficient de reflexion diffuse d'une couche épaisse de produit pour la longueur d'onde d'émission du cérium (340 nm)

R_d et R_{d_0}

coefficient de réflexion diffuse à 340 nm du luminophore et du composé contenant le cérium seul.

Le rendement de transfert est alors donné par :

$$\eta_r = 1 - \frac{I_d n_{d_0}}{I_{d_0} n_d} \left(\frac{1 + R_{d_0}}{1 + R_d} \right)_{\lambda_{340}}$$

Nous utiliserons cette méthode pour déterminer le rendement du transfert Ce^{3+} - Tb^{3+} dans nos échantillons. Notre choix s'est orienté vers cette méthode pour deux raisons :

- * elle ne nécessite pas la mise en oeuvre d'un dispositif complexe de mesure de durée de vie tel qu'il est décrit par GUIDONI^[44], les durées de vie du cérium étant très faibles ($\tau_{d_0} = 18$ ns) ;
- * elle donne les mêmes résultats que la première méthode lorsque le donneur est excité dans un domaine spectral dans lequel l'accepteur n'absorbe pas^[25, 45].

En effet, nous procédons à une excitation par une radiation monochromatique à 253,7 nm, longueur d'onde à laquelle le terbium n'absorbe pas.

Le rendement de transfert est alors :

$$\eta_r = 1 - \frac{I_d}{I_{d_0}} \left(\frac{1 + R_{d_0}}{1 + R_d} \right)_{\lambda_{340}}$$

puisque $n_{d_0}/n_d = 1$ dans ce cas.

Nous déterminerons les intensités et les coefficients de réflexion diffuse pour une longueur d'onde de 340 nm qui est la longueur d'onde du maximum de la bande d'émission la plus intense du cérium.

Nous utiliserons 2 types de composés :

- le luminophore pour déterminer I_d et R_d
- un phosphate mixte de lanthane et de cérium, synthétisée par coprécipitation (méthode décrite dans le Chapitre 1), à concentration en cérium égale à celle dans le luminophore.

Chaque composé subira le même traitement thermique.

Les intensités d'émission de fluorescence sont mesurées à l'aide d'un dispositif mis au point au L.P.E.S. - CRESA par IACCONI et LAPRAZ.

Les coefficients de réflexion diffuse sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian CARY 5E équipé d'une sphère d'intégration.

2. Résultats expérimentaux

2.1. Thermoluminescence

La thermoluminescence est une technique de choix pour la détection de défauts (lacunes, impuretés chimiques...) dans un solide cristallisé. C'est pourquoi nous l'utiliserons dans un premier temps pour caractériser le luminophore.

Il est important de savoir si de tels défauts existent dans le composé que nous étudions. En effet, la présence de défauts dans le luminophore peut avoir comme conséquence la diminution du rendement de transfert et de l'intensité d'émission, ces défauts pouvant agir de plusieurs façons :

- * en absorbant une partie du rayonnement excitateur incident qui ne contribue alors plus au processus de transfert;
- * en absorbant, à l'intérieur même du matériau, une partie du rayonnement émis, ce qui peut contribuer à diminuer l'intensité d'émission;
- * en jouant le rôle de poisons en "cassant" la "chaîne" de diffusion de l'énergie entre atomes donneurs;
- * en intervenant sur les concentrations en donneur et en accepteur, ce qui modifie alors le rendement de transfert qui en dépend^[25].

D'autre part, la connaissance de la thermoluminescence de LaCeT nous sera utile par la suite lorsque nous étudierons l'influence d'un ajout au précurseur (Chapître III) : nous pourrons alors déterminer si l'addition de cet ajout modifie la nature et le nombre de défauts dans le luminophore après traitement thermique.

Cette étude nous permettra de plus de combler un vide dans la littérature : il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude de la thermoluminescence des composés du type $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ obtenu après calcination d'un précurseur synthétisé par coprécipitation.

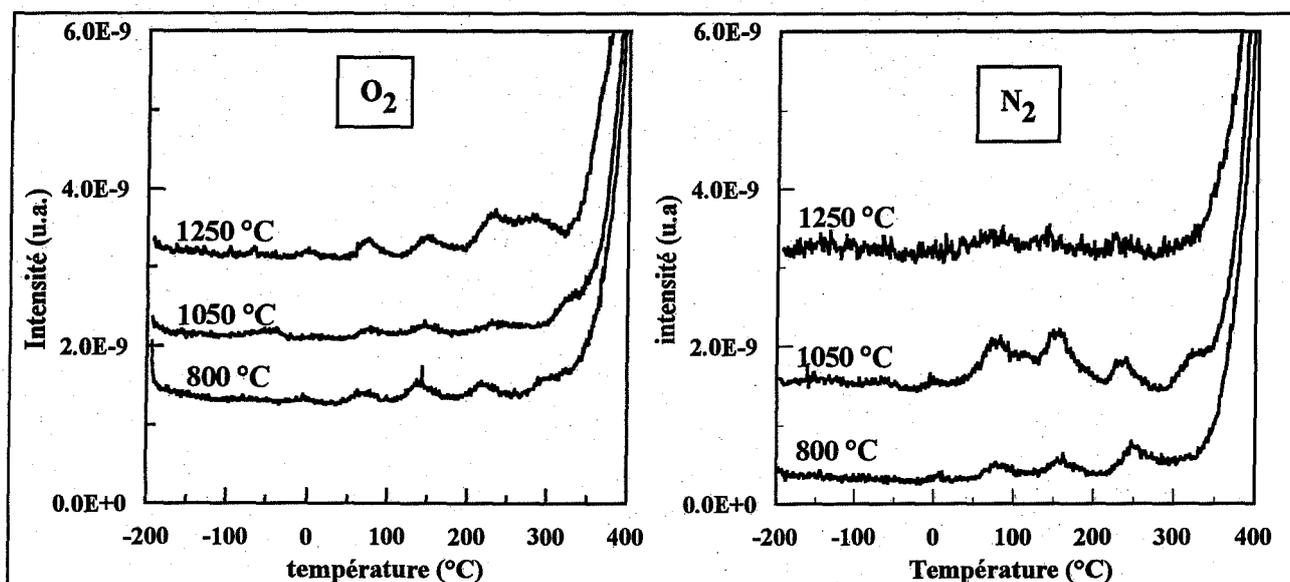
Le dispositif expérimental de thermoluminescence utilisé est celui mis au point par IACONNI^[46] et LAPRAZ^[47] au L.P.E.S.- CRESA.

Nous étudierons la thermoluminescence basse température (entre -77 et 400 K) obtenue après irradiation par U.V. et rayons X de nos échantillons et effectuerons l'analyse spectrale des émissions de thermoluminescence suivant le protocole opératoire décrit par

DAVILLER^[48]. L' étude spectrale est faite au moyen de filtres interférentiels de largeur de bande à mi - hauteur comprise entre 10 et 20 nm.

2.1.1. Thermoluminescence après excitation U.V.

Nous avons analysé la thermoluminescence , après excitation par un rayonnement U.V. à 254 nm, de LaCeT calciné à 3 températures différentes (800, 1050 et 1250°C pendant 1 h) sous 2 atmosphères distinctes (N₂ et O₂) pour 2 temps d'irradiation (10 et 30 min). Les courbes de thermoluminescence obtenues pour une irradiation U.V. de 10 min sont représentées sur les figures II.14 et II.15.



Figures II.14 à II.15: courbes de thermoluminescence (irradiation UV 10 min) de LaCeT calciné à différentes températures sous N₂ et O₂.

Il en ressort que :

- * pour tous les échantillons, la thermoluminescence après irradiation U.V. est très faible voir quasi-nulle (intensité du photocourant mesurée inférieure à $2 \cdot 10^{-9}$ A) même après une durée d'irradiation plus longue (30 min);
- * les échantillons calcinés sous N₂ à 1050°C et sous O₂ à 1250°C présentent toutefois une très faible thermoluminescence entre 100 et 300°C respectivement à 250°C, celle-ci ne peut toutefois pas être considérée comme très significative compte tenu de la faible intensité du signal par rapport au bruit de fond ;
- * la présence (échantillon à 1050°C) ou non (échantillon à 800 et 1250°C) de trimétaphosphate dans nos échantillons ne semble pas avoir d'influence sur la thermoluminescence du luminophore sauf pour l'échantillon calciné à 1050°C sous

N₂, mais il faut émettre des réserves quant à ce résultat compte tenu de la remarque précédente.

Nous pouvons alors en déduire que : la thermoluminescence après irradiation U.V. ne permet pas de façon nette de mettre en évidence des défauts dans nos échantillons.

Nous utiliserons par la suite une autre source d'irradiation : les rayons X.

Remarque

La brutale remontée du signal à partir de 350 °C correspond à l'émission du corps noir..

2.1.2. Thermoluminescence après excitation par rayons X

Nous avons étudié la thermoluminescence des échantillons décrits précédemment après une irradiation de 10 min par rayons X (anticathode de tungstène 45 kV, 0.035 Gy min⁻¹)

2.1.2.1. Emissions de thermoluminescence

L'ensemble des produits analysés présente la même thermoluminescence : les intensités, ramenées à la masse de produit irradié, et la position des émissions sont identiques. Nous avons représenté, à titre d'exemple, sur la figure II.16, la courbe de thermoluminescence observée pour LaCeT calciné à 1250°C sous N₂. Elle est caractérisée par :

- * 2 pics larges se chevauchant et correspondant à 2 émissions ayant un maximum d'intensité à -115 et -80°C ;
- * 1 léger épaulement à -35°C, visible si l'on opère un agrandissement (figure II.16), à la base du pic à -80°C.

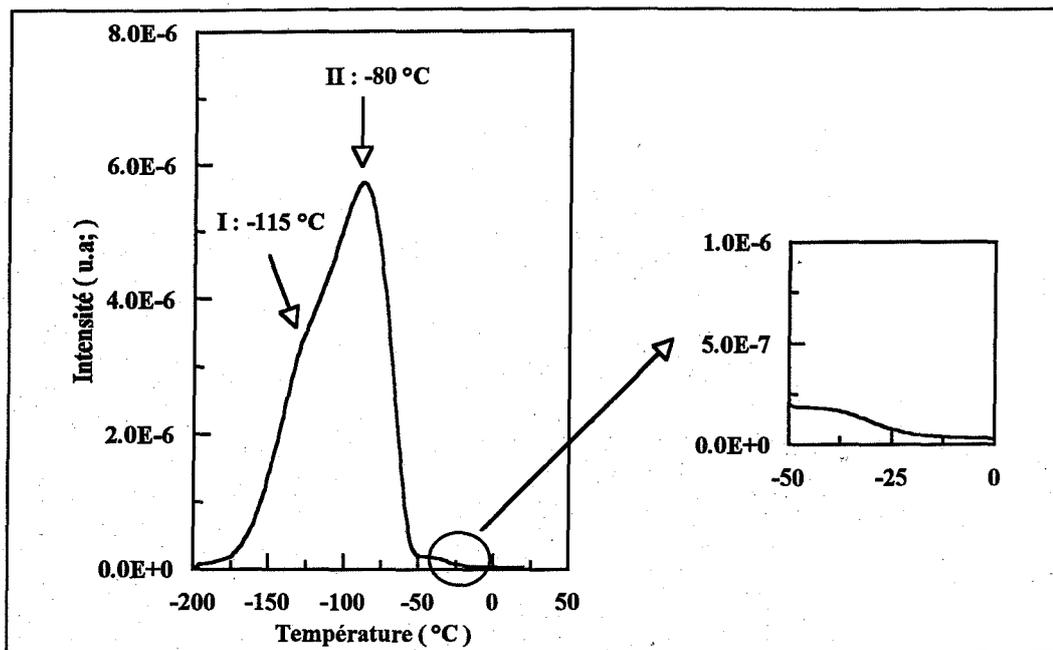


Figure II.16: thermoluminescence (RX 10 min) de LaCeT (1250°C, N₂, 1h).

Le composé possède donc trois "*niveaux piège*"* distincts.

Nous allons maintenant préciser la nature des "*centres de recombinaison*"* par l'intermédiaire de l'analyse spectrale des émissions de thermoluminescence.

* La signification de ces expressions est expliquée dans la référence bibliographique [30].

2.1.2.2. Analyse spectrale des émissions thermoluminescence

L'analyse spectrale des émissions de thermoluminescence consiste à donner en fonction de la longueur d'onde l'intensité du rayonnement émis. Elle est caractéristique des éléments chimiques ou des défauts qui interviennent dans les processus de recombinaison ayant lieu lorsque le solide retourne à son état d'équilibre.

Les analyses spectrales de chacune des émissions de thermoluminescence obtenues après irradiation par rayons X de LaCeT sont représentées sur la figure II.17.

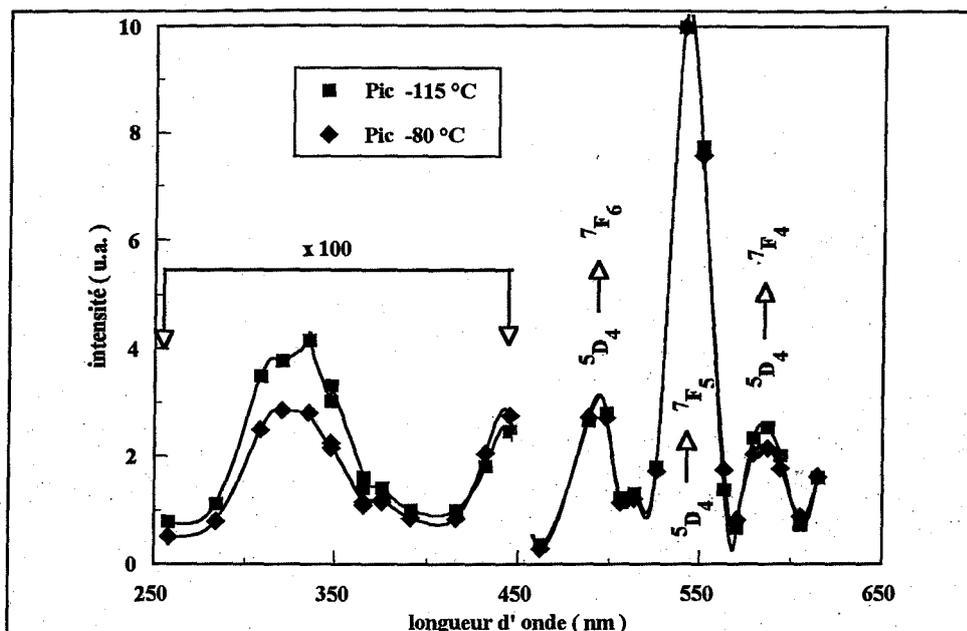


Figure II.17: analyse spectrale des émissions de thermoluminescence de LaCeT.

Chaque émission à -115 et -80°C est caractérisée par :

- * 3 émissions intenses avec un maximum à 490, 540 et 585 nm respectivement ;
- * 1 émission entre 300 et 400 nm beaucoup moins intense que les précédentes, inférieure d'un facteur 100 environ, avec un maximum aux alentours de 320-340 nm.

D'après le paragraphe 1.2.3.2., les trois émissions intenses sont caractéristiques des transitions ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ et ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ de l'ion Tb^{3+} .

Nous pouvons remarquer que nous ne distinguons pas les transitions de Tb^{3+} issues du niveau ${}^5\text{D}_3$. Ceci est certainement à relier à l'effet d'extinction par concentration décrit au paragraphe 1.2.3.2.

L'émission entre 300 et 400 nm peut être due :

- * soit à l'émission du cérium, présent dans le composé, et qui possède des caractéristiques spectrales semblables (voir § 1.2.3.1.) ;
- * soit à une "émission de réseau" courante à ces longueurs d'onde dans les phosphates, ce type d'émission étant en général plus large^[47].

2.1.2.3. Mesures complémentaires: thermoluminescence de LaCe, LaTb et LaPO₄

Afin de lever l'indétermination sur l'origine de l'émission à 320-340 nm dans la thermoluminescence après irradiation par rayons X de LaCeT, nous avons procédé à l'étude complémentaire de la thermoluminescence après irradiation dans les mêmes conditions de La_{1-x}Ce_xPO₄ (noté LaCe), La_{1-y}Tb_yPO₄ (noté LaTb) et LaPO₄.

Chacun de ces produits a été obtenu selon le même procédé que le luminophore : synthèse par coprécipitation puis calcination à 1250°C pendant 1 h sous atmosphère d'azote. Les teneurs en cérium respectivement en terbium dans chacun des composés sont les mêmes que dans le luminophore.

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur les figures II.18 à II.23.

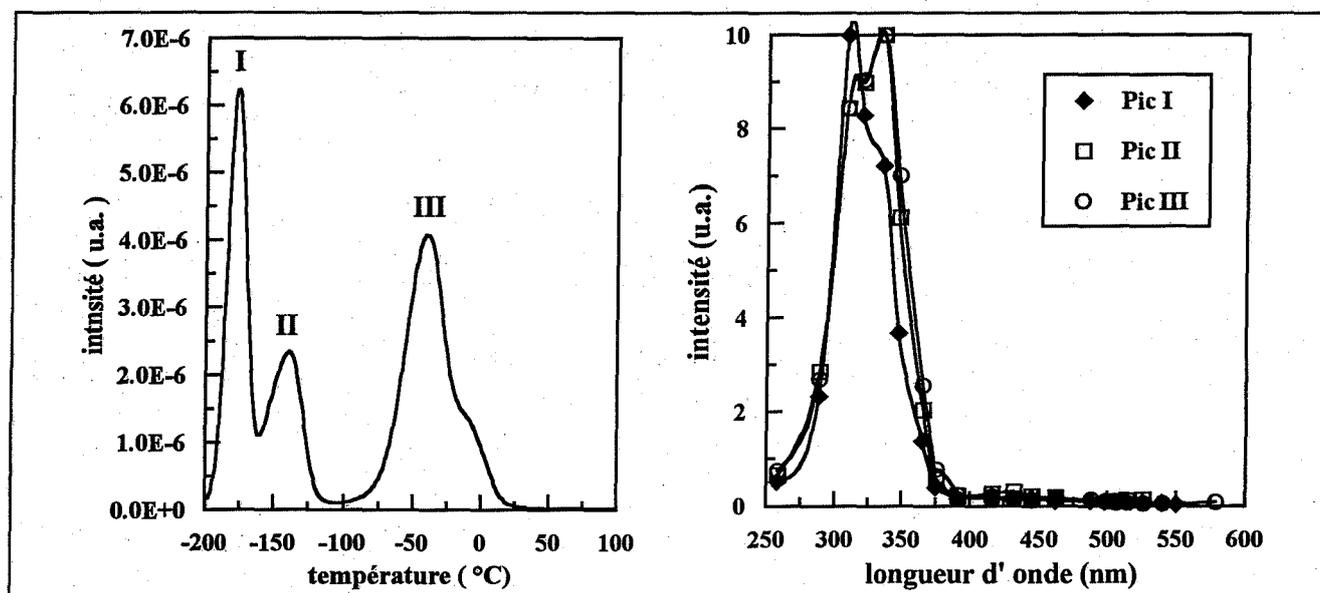


Fig. II.18: TL (RX) de LaCe

Fig. II.19: analyse spectrale de la TL de LaCe

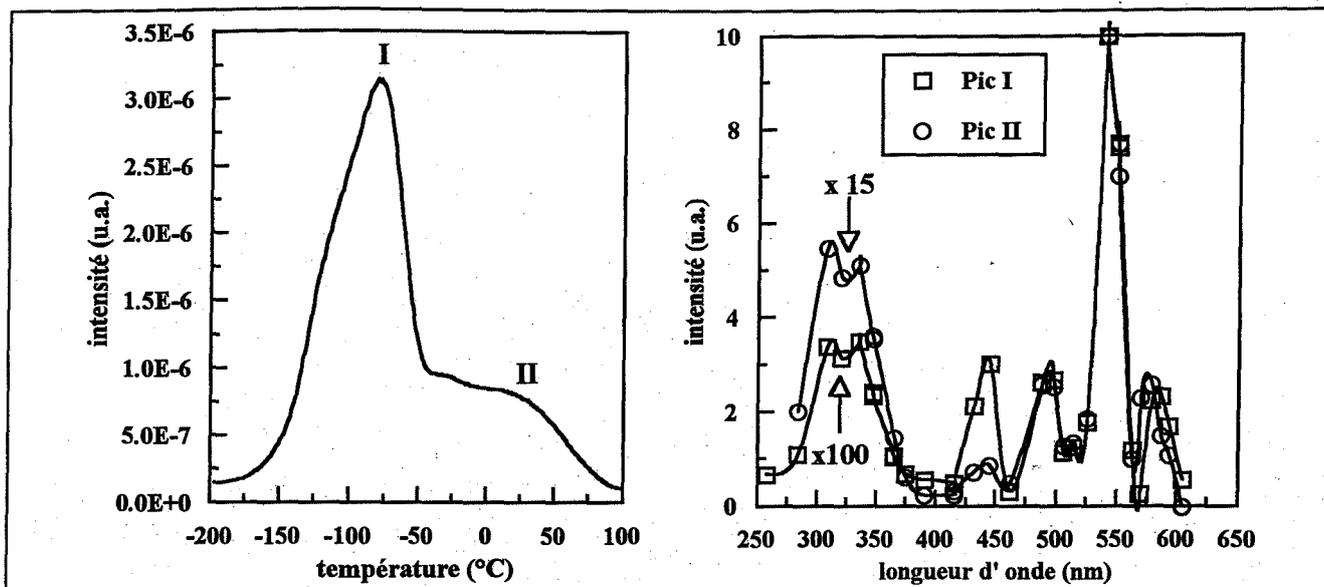


Fig. II.20: TL (RX) de LaTb

Fig II.21: analyse spectrale de la TL de LaTb

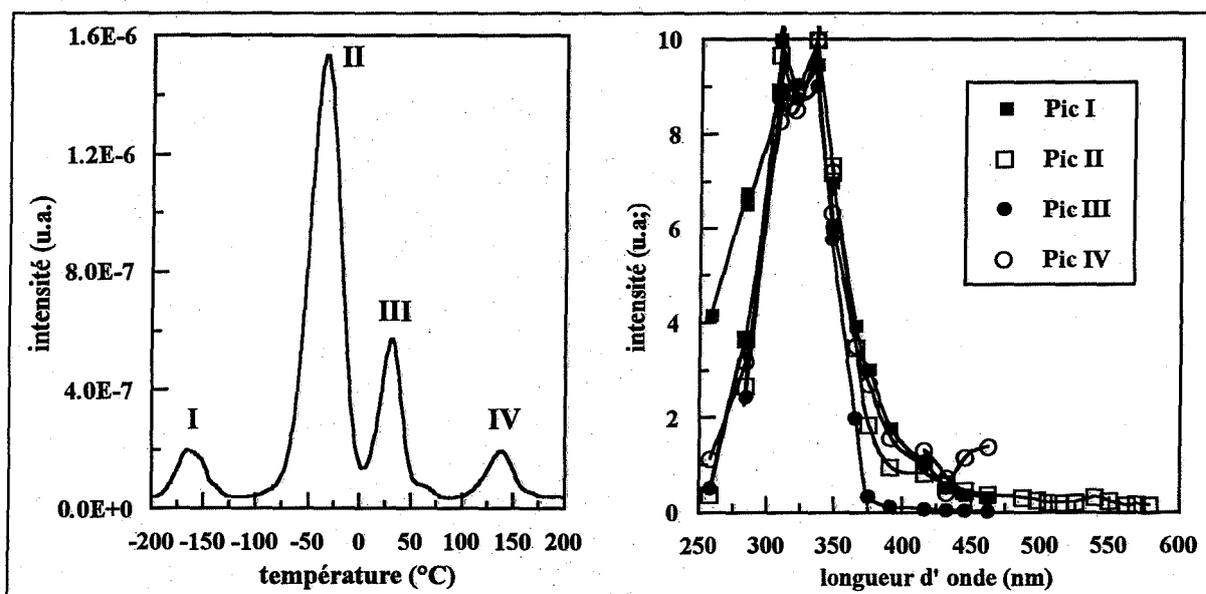


Fig. II.22: TL (RX) de LaPO4

Fig. II.23: analyse spectrale de la TL de LaPO4

La thermoluminescence de LaTb est caractérisée par 2 émissions ayant un maximum d'intensité à -80 et 20°C, cette dernière étant très large. Chaque émission se décompose en :

* 3 émissions intenses à 490, 540 et 585 nm caractéristiques des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($4 \leq J \leq 6$) de Tb^{3+} ;

- * une émission à 2 maximums à 320 et 340 nm mais moins intense que les précédentes d'un facteur 100 pour l'émission à -80°C respectivement d'un facteur 15 pour celle à 20°C .

La thermoluminescence de LaCe est constituée de 3 émissions dont les maximums d'intensité se situent à -175 , -135 et -40°C . Chacune comporte une émission entre 280 et 350 nm dont le maximum est situé à 320 nm pour celle à -175°C et 340 nm pour les deux autres.

La thermoluminescence de LaPO_4 comporte 4 émissions dont les maximums d'intensité se situent à -160 , -35 , 25 et 140°C respectivement. Chacune est constituée d'une émission entre 280 et 400 nm qui possède 2 maximums à 320 et 340 nm.

Trois constatations s'imposent :

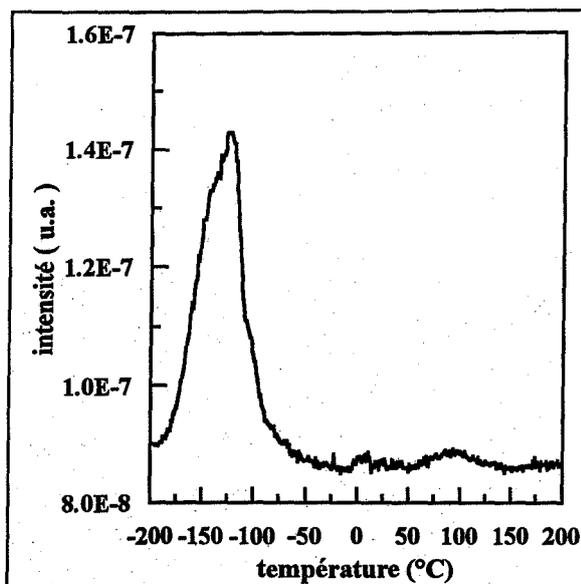
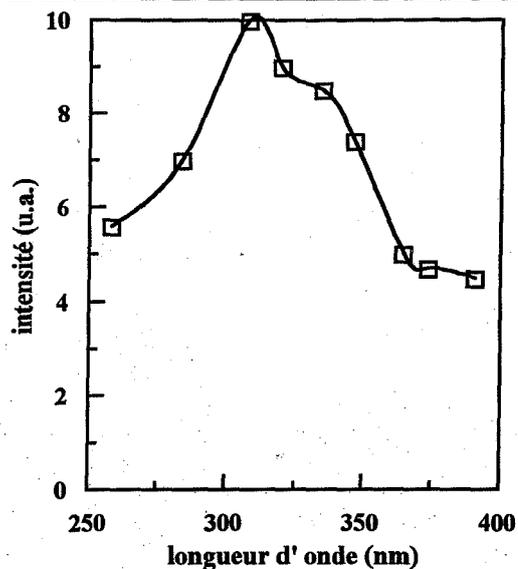
- * nous retrouvons dans les émissions de thermoluminescence de LaTb la même faible émission entre 280 et 400 nm que dans LaCeT ;
- * les émissions de thermoluminescence de LaPO_4 et de LaCe sont presque identiques avec 2 maximums à 320 et 340 nm;
- * entre elles ces quatre émissions ont la même forme.

Il est donc envisageable que l'émission que nous cherchons à identifier soit due à la présence dans LaTb et LaPO_4 de Ce^{3+} à l'état de traces.

Ce cérium proviendrait de la synthèse. Les composés que nous avons étudiés sont synthétisés à partir de nitrates de terres rares eux-mêmes obtenus à partir d'oxydes de terres rares. Or, le lanthane, le cérium et le terbium ayant des propriétés chimiques proches (proximités dans le tableau périodique) mais distinctes - ce qui rend une séparation possible-, une séparation totale est très difficile. En conséquence, les différents oxydes de terres rares contiennent toujours d'autres terres rares à l'état de traces, en particulier celles voisines dans le tableau périodique. Le phosphate de lanthane que nous utilisons à une pureté de 99,99 % (exprimée en poids d'oxyde de lanthane).

Pour vérifier la validité de notre hypothèse, nous allons étudier la thermoluminescence d'un phosphate de lanthane synthétisé par réaction solide-solide à partir d'oxyde de lanthane "*ultra-pur*", c'est-à-dire qui a une teneur exprimée en poids d'oxyde par rapport aux autres oxydes de terres rares de 99,9999 %.

La thermoluminescence du phosphate de lanthane "*ultra-pur*" (irradiation par RX, 10 min) et l'analyse spectrale correspondante sont représentées sur les figures II.24 et II.25 .

Fig. II.24: TL de LaPO₄ purFig. II.25: analyse spectrale de la TL de LaPO₄ pur

Elle présente les caractéristiques suivantes :

- * une émission à -125°C de plus faible intensité que les émissions de thermoluminescence du phosphate de lanthane "normal" ;
- * le spectre de cette émission, qui va de 380 à 280 nm, présente un maximum à 320 nm.

D'après les résultats que nous venons d'exposer, nous pouvons alors attribuer l'émission de thermoluminescence du phosphate de lanthane "normal" à l'émission du cérium et non à une émission de réseau. Nous disposons de deux arguments pour appuyer cette affirmation :

- * le spectre de cette émission présente des caractéristiques très proches de celui de Ce³⁺, à savoir 2 maximums à 320 et 340 nm ;
- * l'intensité de l'émission de thermoluminescence du phosphate de lanthane ultra-pur est plus faible que celle du phosphate normal, ce qui indique une concentration en pièges et/ou en centres de recombinaison plus faible, ce qui est conforme avec le fait que les concentrations en impuretés chimiques (terres rares) sont plus faibles dans le phosphate de lanthane ultra-pur que dans le "normal".

2.1.2.4. Conclusion

La thermoluminescence basse température de LaCeT après irradiation par rayons X est constituée de deux émissions très intenses à -115 et -80°C et d'une très faible émission à -35°C. Les 2 émissions à -115 et -80°C se décomposent en:

- * trois émissions intenses correspondant aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($4 \leq J \leq 6$) de l'ion Tb^{3+} ;
- * une émission d'intensité plus faible d'un facteur 100 et qui est due aux transitions $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ respectivement $^2F_{5/2}$ de l'ion Ce^{3+} .

La thermoluminescence que nous observons n'est toutefois pas gênante dans l'application de LaCeT. En effet, la température de fonctionnement des lampes trichromatiques est comprise dans un domaine de température (150 et 200 °C) dans lequel tous les pièges détectés sont vides.

2.2. Intensité d'émission de fluorescence de Ce^{3+} et Tb^{3+}

L'obtention du luminophore que nous étudions passant par une étape de calcination d'un précurseur, il nous faut étudier l'influence de celle-ci sur son intensité d'émission à 544 nm (émission de Tb^{3+}) sous excitation U.V. à 253,7 nm.

Nous pourrions ainsi déterminer l'influence des divers paramètres physico-chimiques. Nous étudierons également l'évolution de l'intensité d'émission de Ce^{3+} à 340 nm dans LaCeT et dans LaCe (à concentration en Ce équivalente à celle dans le luminophore) dans les mêmes conditions de préparation, ce qui nous permettra également de déterminer l'évolution du rendement de transfert $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ en fonction de ces conditions.

2.2.1. Influence de la température et de l'atmosphère de calcination

Les échantillons de précurseur et de LaCe, xH_2O sont calcinés à diverses températures sous balayage de différents gaz (O_2 , N_2 et $Ar + H_2$ 1 %) pendant 1 h. Nous mesurons alors les intensités d'émission de Tb^{3+} à 544 nm et de Ce^{3+} à 340 nm sous excitation U.V. à 253,7 nm dans les divers échantillons (figure II.26 à II.28)

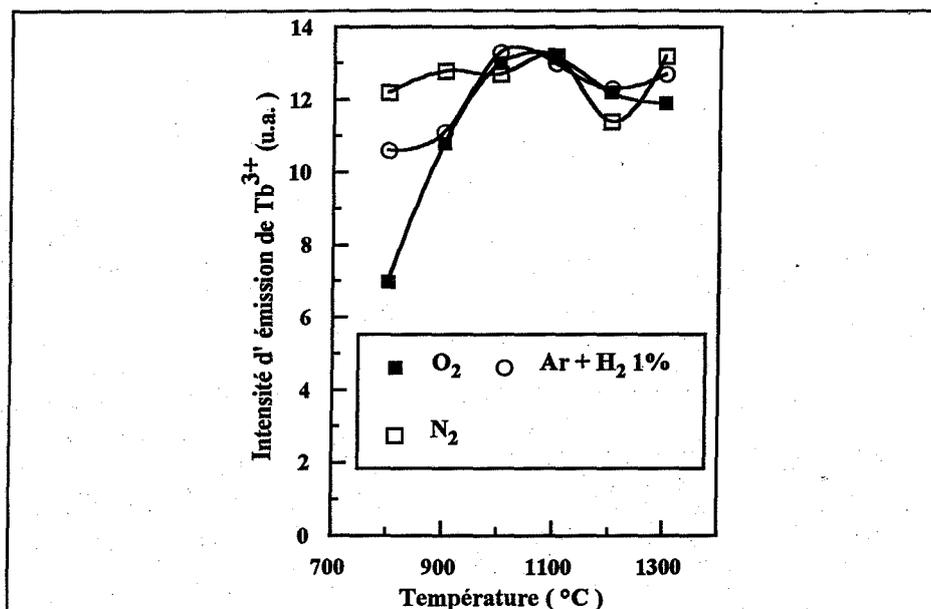


Figure II.26: intensité d'émission de Tb³⁺ dans LaCeT en fonction du traitement

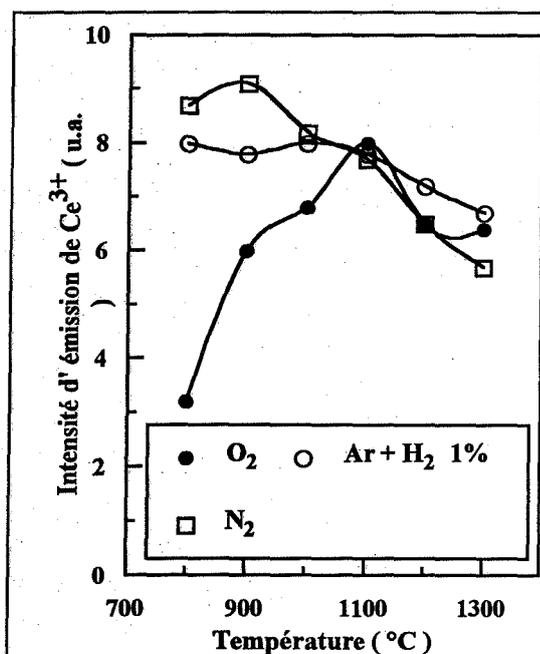


Fig. II.27: LaCeT

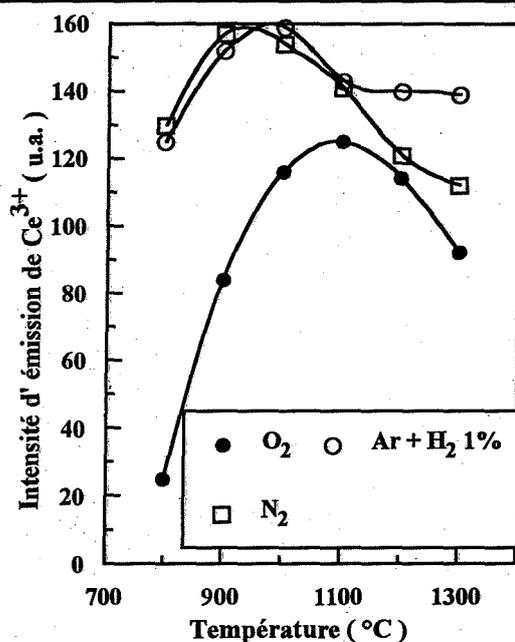


Fig. II.28: LaCe

Figures II.27 et II.28: intensité d'émission de Ce³⁺ dans LaCeT et dans LaCe en fonction du traitement

Nous observons alors que:

- * l'intensité d'émission de Tb³⁺ dans le luminophore évolue en passant par un palier pour des températures allant de 1000 à 1100 °C indépendamment de l'atmosphère de calcination (fig. II.26);

- * l'intensité d'émission de Ce^{3+} dans LaCeT et dans LaCe présente une courbe d'évolution en forme de "cloche" en fonction de la température avec un maximum entre 1000 et 1100°C quelle que soit l'atmosphère de calcination (fig. II.27 et 28);
- * les intensités d'émission de Ce^{3+} dans les échantillons calcinés sous O_2 , entre 800 et 1000 °C, sont inférieures à celles des échantillons calcinés sous N_2 ou $Ar + H_2$ 1%.
- * les intensités d'émission de Ce^{3+} dans LaCe sont plus importantes d'un facteur 15 environ à celles dans LaCeT à traitement thermique équivalent.

2.2.2. Influence de la durée de calcination

Nous avons étudié l'influence de la durée de calcination sous différentes atmosphères (O_2 et N_2) sur l'intensité d'émission de Tb^{3+} dans LaCeT (figure II.29). La température de calcination choisie est de 1100°C étant donné que c'est pour celle-ci que l'intensité d'émission est la plus forte (voir § 2.2.1.).

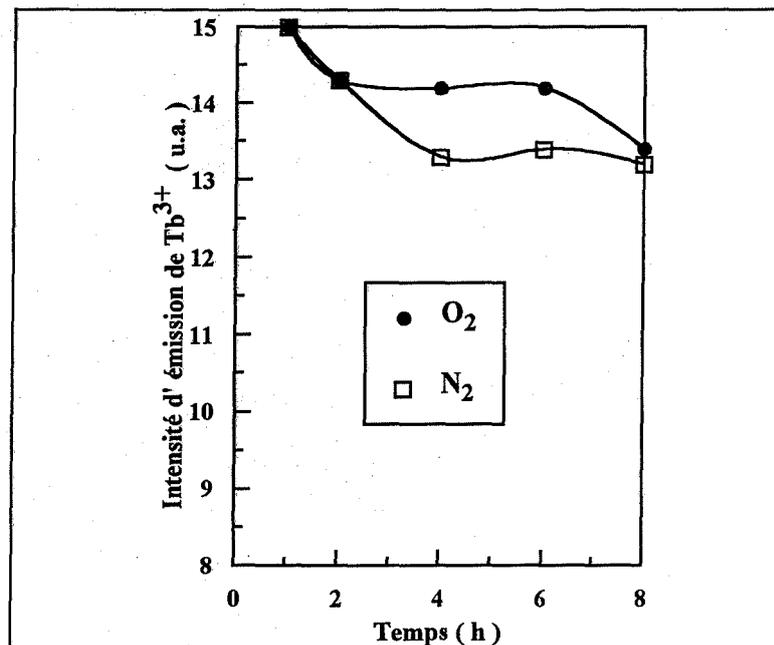


Figure II.29 : intensité d'émission de Tb^{3+} dans LaCeT en fonction de la durée de calcination sous différentes atmosphères

Nous remarquons qu'indépendamment de l'atmosphère de calcination, l'intensité d'émission de Tb^{3+} dans le luminophore diminue faiblement avec la durée de calcination.

2.2.3. Conclusion

Les conditions de calcination optimales du précurseur, c'est-à-dire celles donnant la plus forte intensité d'émission de Tb^{3+} dans le luminophore, sont de $1100^{\circ}C$ pendant 1 h sous atmosphère de N_2 ou de $Ar + H_2$ 1 %.

2.3. Mesures de réflexion diffuse

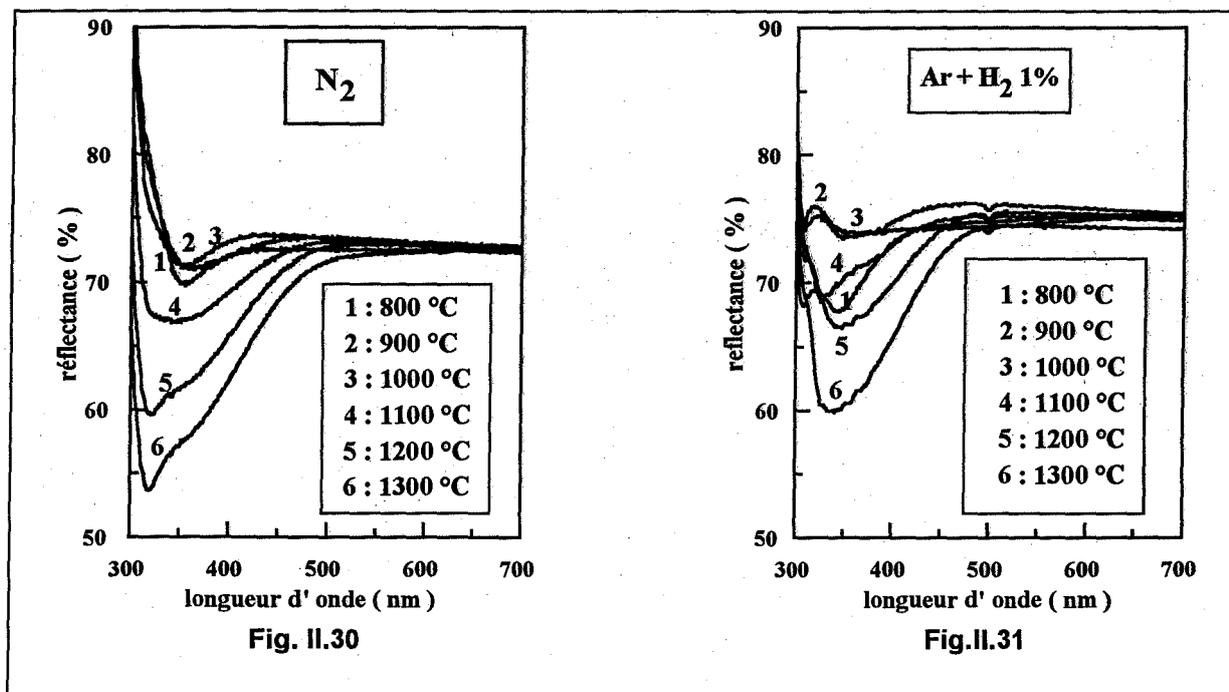
Les techniques d'analyse par absorption ou transmission permettent une caractérisation des défauts ou impuretés présents dans un solide monocristallin. Elles ne sont toutefois pas adaptées à l'étude des solides pulvérulents pour lesquels il faut utiliser la spectroscopie de réflexion diffuse qui est alors une technique équivalente.

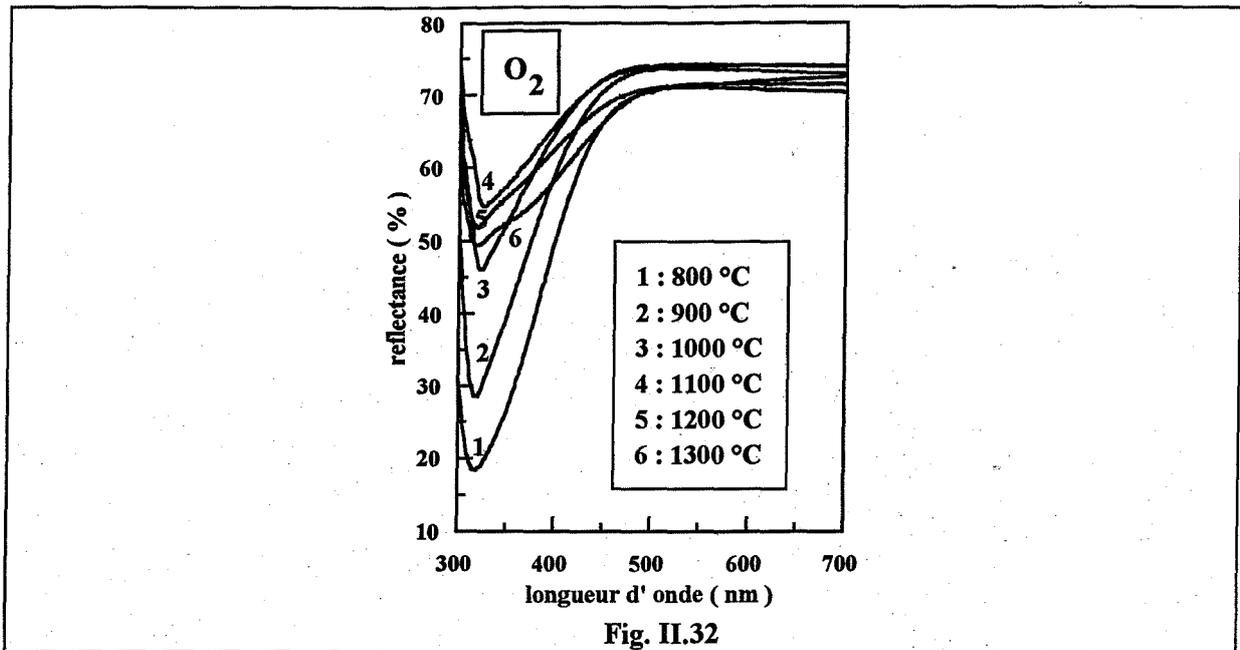
C'est pourquoi nous avons employé cette méthode d'analyse afin de caractériser de manière complémentaire les échantillons du paragraphe précédent. Nous avons de plus étudié la réflectance de $LaTb$ et de $LaPO_4$ préparés dans les mêmes conditions.

Nous aurons accès aux coefficients de réflexion diffuse de ces échantillons à 340 nm, ce qui nous sera utile lors de la détermination de leurs rendements de transfert.

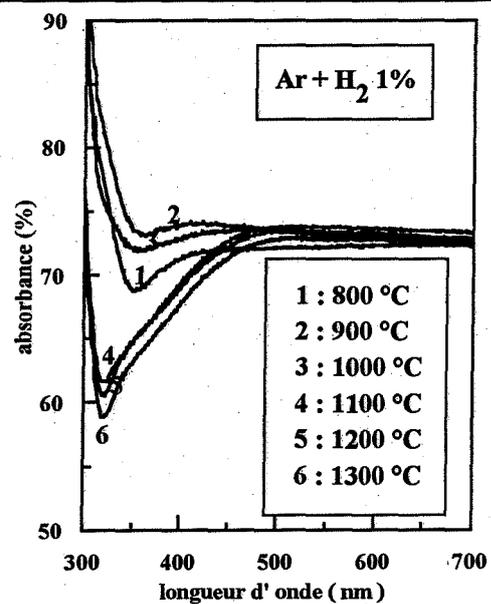
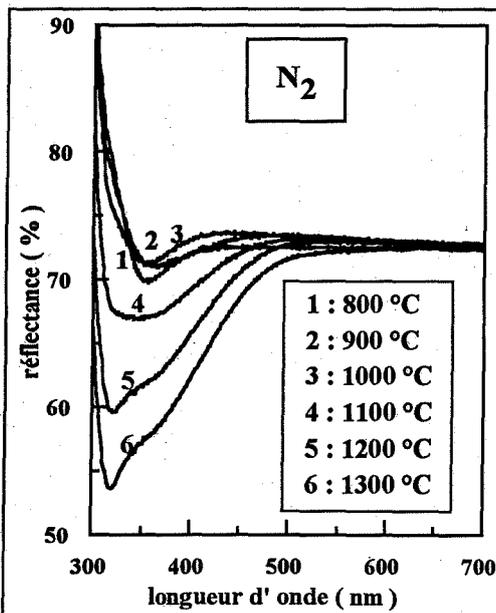
2.3.1. Réflectance de $LaCe$ et $LaCeT$.

Les spectres obtenus pour $LaCeT$ et $LaCe$ sont représentés sur les figures II.30 à II.35.





Figures II.30 à II.32: spectres de réflexion diffuse de LaCeT en fonction de la longueur d'onde à différentes températures et sous différentes atmosphères de calcination.



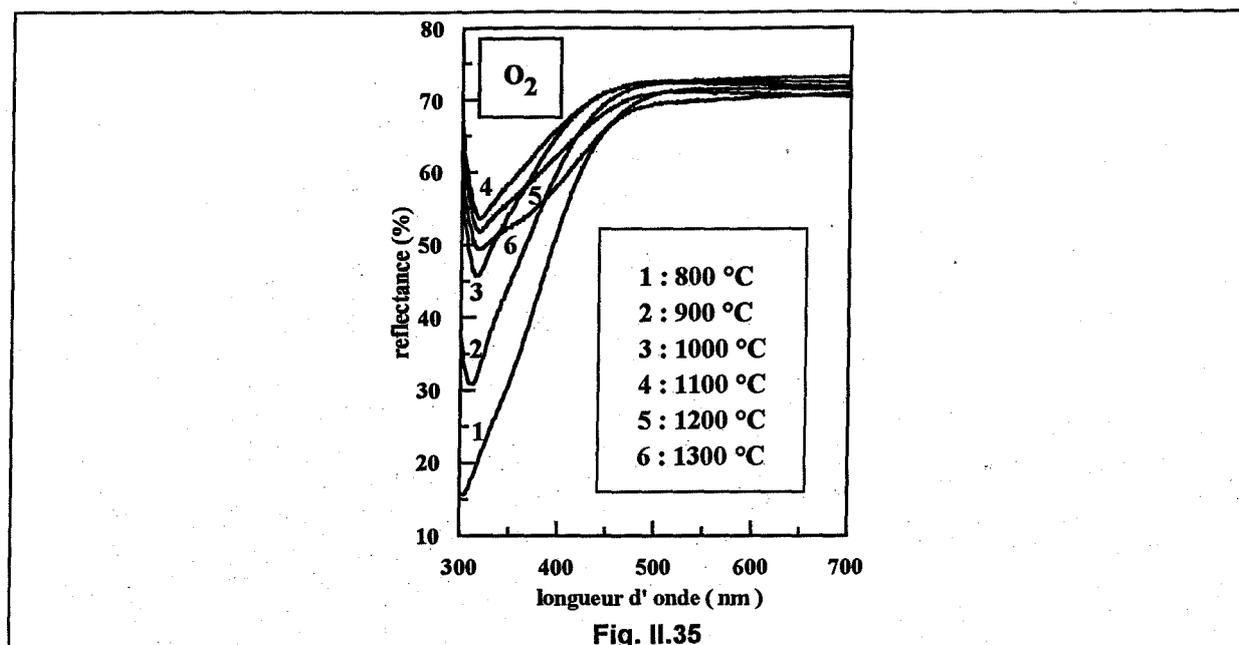
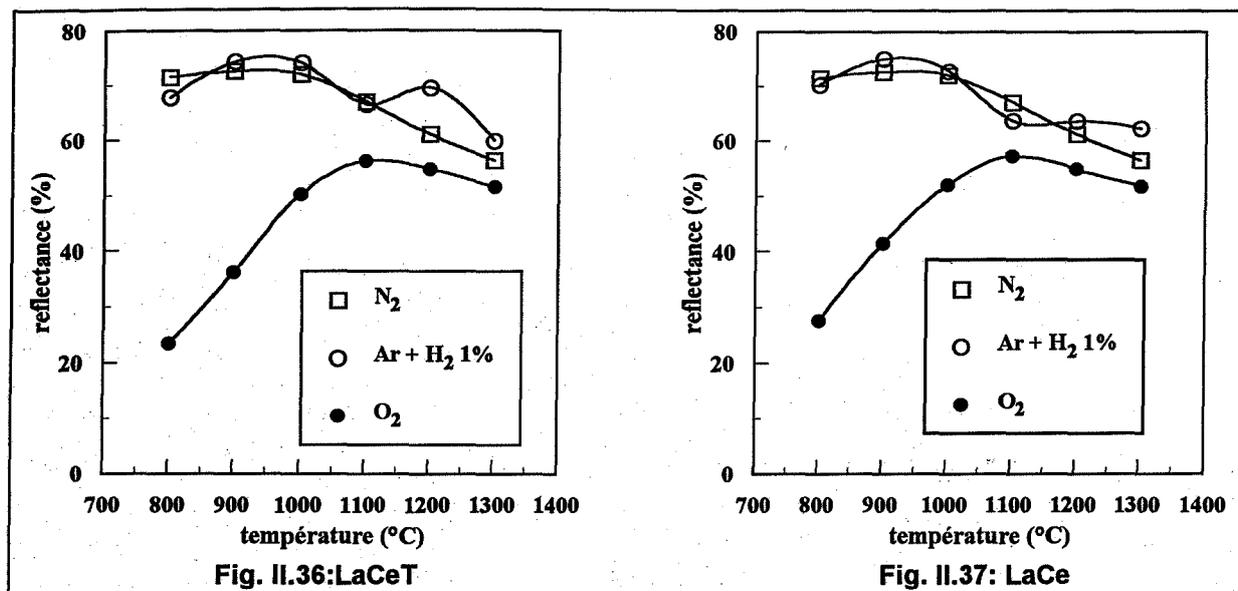


Figure II.33 à II.35: réflectance de LaCe en fonction de la longueur d'onde à différentes températures et sous différentes atmosphères de calcination

Les spectres de chacun des 2 composés évoluent de façon similaire en fonction de la température et de l'atmosphère de calcination. Cette évolution est toutefois différente d'une l'atmosphère à l'autre:

- * les échantillons calcinés sous O₂ présentent une bande d'absorption de 450 à 300 nm très intense pour les faibles températures de (800-900°C) et dont l'intensité diminue à mesure que la température de calcination augmente (jusqu'à 1100°C), puis augmente à nouveau faiblement avec la température (1200-1300°C);
- * les échantillons calcinés sous N₂ et Ar + H₂ 1 % présentent une très faible bande d'absorption à 300-450 nm dont l'intensité ne varie pratiquement pas entre 800 et 1000°C , au-delà l'intensité de cette bande augmente légèrement avec la température de calcination (1100-1300°C).

Pour mieux illustrer l'évolution que nous venons de décrire, nous pouvons tracer la réflectance à 340 nm en fonction de la température pour les différentes atmosphères de calcination pour chacun des deux produits. Les courbes ainsi obtenues sont représentées sur les figures II.36 et II.37.



Figures II.36 et II.37 : réflectance à 340 nm en fonction de la température de calcination sous différentes atmosphères

Le choix de la longueur d'onde à 340 nm n'est pas arbitraire puisqu'il correspond à la longueur d'onde d'émission du cérium et nous permettra, au cours de la discussion, l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Pour les deux produits (LaCeT et LaCe), l'évolution des courbes de réflectance à 340 nm en fonction de la température et de l'atmosphère de calcination est analogue à celle de l'intensité d'émission de fluorescence de Ce³⁺ (voir figures II.27 et II.28).

Remarque

* Nous observons sur les différents spectres une remontée brutale de la réflectance vers 300nm. Ceci peut s'expliquer par les propriétés émettrices des produits étudiés.

Au cours de la mesure de réflectance, la longueur d'onde du rayonnement irradiant l'échantillon varie et son intensité est mesurée par un photomultiplicateur, placé au-dessus de la sphère d'intégration, qui reçoit tout le rayonnement diffusé. Lorsque les échantillons de LaCe et LaCeT sont irradiés par une longueur d'onde proche de l'U.V., ceux-ci commencent à émettre (cf. les spectres d'excitation de chacun des produits). Le photomultiplicateur mesure alors l'intensité du rayonnement diffusé et celle du rayonnement de fluorescence émis par l'échantillon. Cette dernière est très supérieure à l'intensité du rayonnement diffusé. Ceci explique la remontée brutale de la réflectance vers 300 nm que nous observons. Les spectres de réflexion diffuse obtenus n'ont alors une signification qu'en dehors du domaine de longueur d'onde dans lequel LaCeT et LaCe sont excités, c'est à dire au dessus de 300 nm.

* Dans le domaine de longueur d'onde dans lequel LaCeT et LaCe n'absorbent pas (500 - 700 nm), la réflectance maximale des échantillons est de 75% et non de 100% comme ce devrait être le cas en théorie.

Ce résultat s'explique par la méthode de mesure de la réflectance sur nos échantillons.

Le produit à analyser est placé dans un porte-échantillon recouvert d'un hublot de quartz afin d'éviter toute pollution dans la sphère d'intégration.

L'étalonnage préalable est effectué par rapport à une référence de même nature que le composé qui recouvre l'intérieur de la sphère d'intégration, mais elle n'est pas recouverte par un hublot de quartz comme c'est le cas pour l'échantillon. Ainsi, lors de la mesure, nous aurons un décalage du maximum de réflectance (100%) de l'échantillon par rapport à la référence. Il correspondra à la présence du hublot de quartz.

Nous avons vérifié que la présence du hublot au dessus de l'échantillon n'entraîne pas de modifications sur la position des bandes d'absorption de celui-ci.. La vérification a été faite en procédant à un étalonnage avec une substance non absorbante placée dans le porte échantillon.

2.3.2. Réflectance de LaPO_4 et de LaTb

En complément aux mesures de réflexion diffuse présentées précédemment, nous avons effectué les mêmes mesures sur les échantillons de LaTb et de LaPO_4 préparés dans les mêmes conditions. Nous nous sommes limités à l'étude d'échantillons préparés sous O_2 et N_2 , les différences entre les résultats obtenus sous N_2 et $\text{Ar} + \text{H}_2$ 1 % étant minimales comme nous l'avons vu.

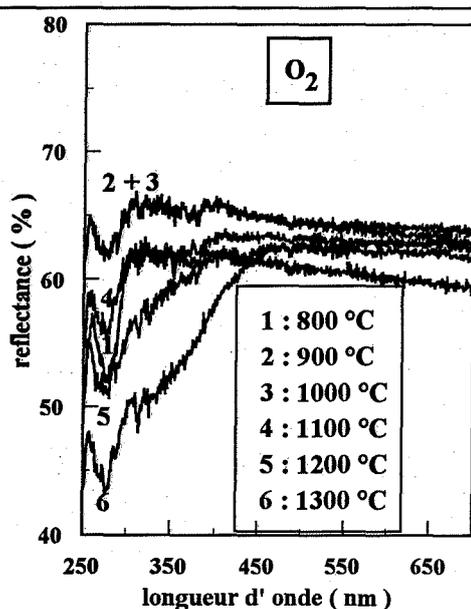


Fig. II.38: réflectance de LaTb calciné sous O_2

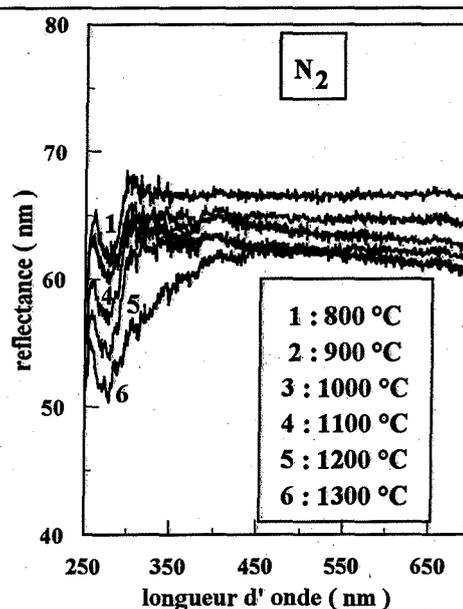
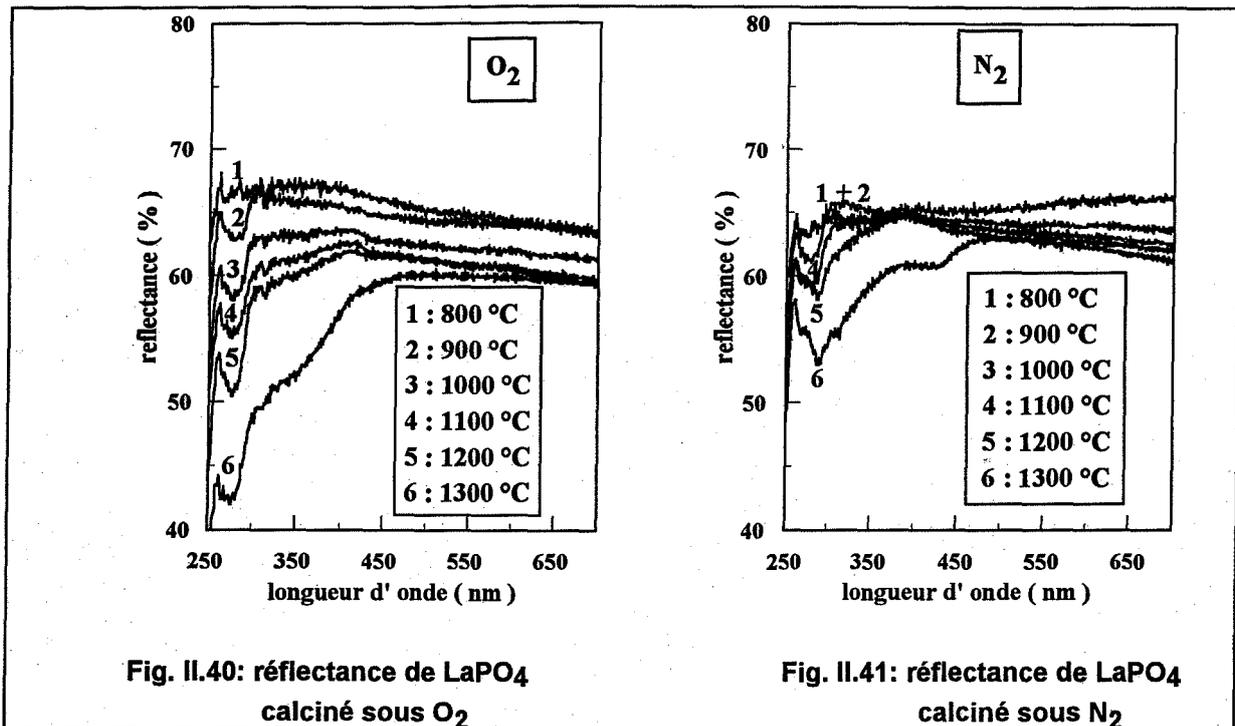


Fig. II.39: réflectance de LaTb calciné sous N_2



Pour chacun des deux produits, les spectres de réflexion diffuse ont une évolution similaire en fonction de la température (figures II.38 et II.41):

- * LaTb et LaPO₄ présentent une bande d'absorption de faible intensité entre 250 et 300 nm indépendamment de la température et de l'atmosphère de calcination;
- * à mesure que la température de calcination augmente (de 1200 à 1300 °C), une deuxième bande d'absorption plus large apparaît entre 250 et 500 nm, elle se superpose à la première et son intensité est plus importante pour les échantillons calcinés sous O₂ que pour ceux calcinés sous N₂ à la même température.

Cette dernière évolution peut s'illustrer comme au § 2.2 en traçant en fonction de la température la réflectance des échantillons pour chaque produit à 340 nm pour les deux atmosphères de calcination (figures II.42 et II.43).

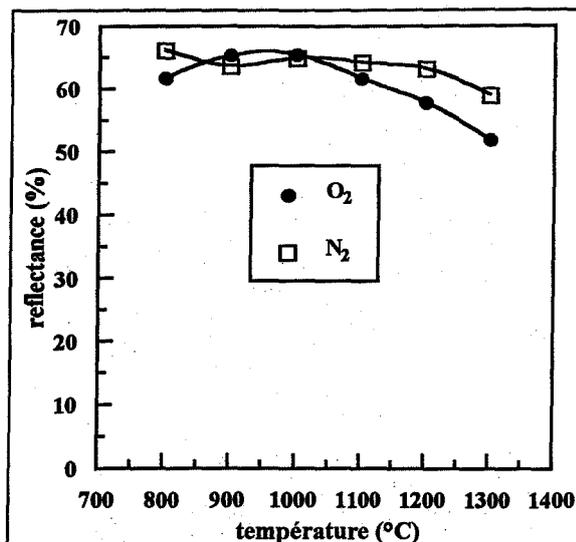


Fig. II.42:réflectance à 340 nm de LaTb

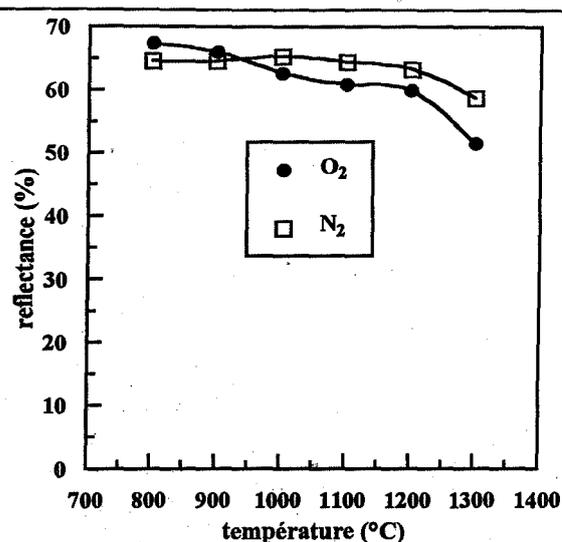


Fig. II.43: réflectance à 340 nm de LaCe

Remarque

Nous avons donné les spectres de réflexion diffuse jusqu' à 250 nm et non plus jusqu' à 300 nm comme dans la partie précédente. LaTb et LaPO₄ n' émettent pas lorsqu' ils sont irradiés par un rayonnement U.V. jusqu' à 250 nm : Tb³⁺ n' absorbe pas à ces longueurs d' ondes. Les spectres obtenu ont alors un signification jusqu' à 250 nm qui est la limitation inférieure imposée par l' appareillage.

2.4. Evolution de la morphologie avec la température et l'atmosphère de calcination

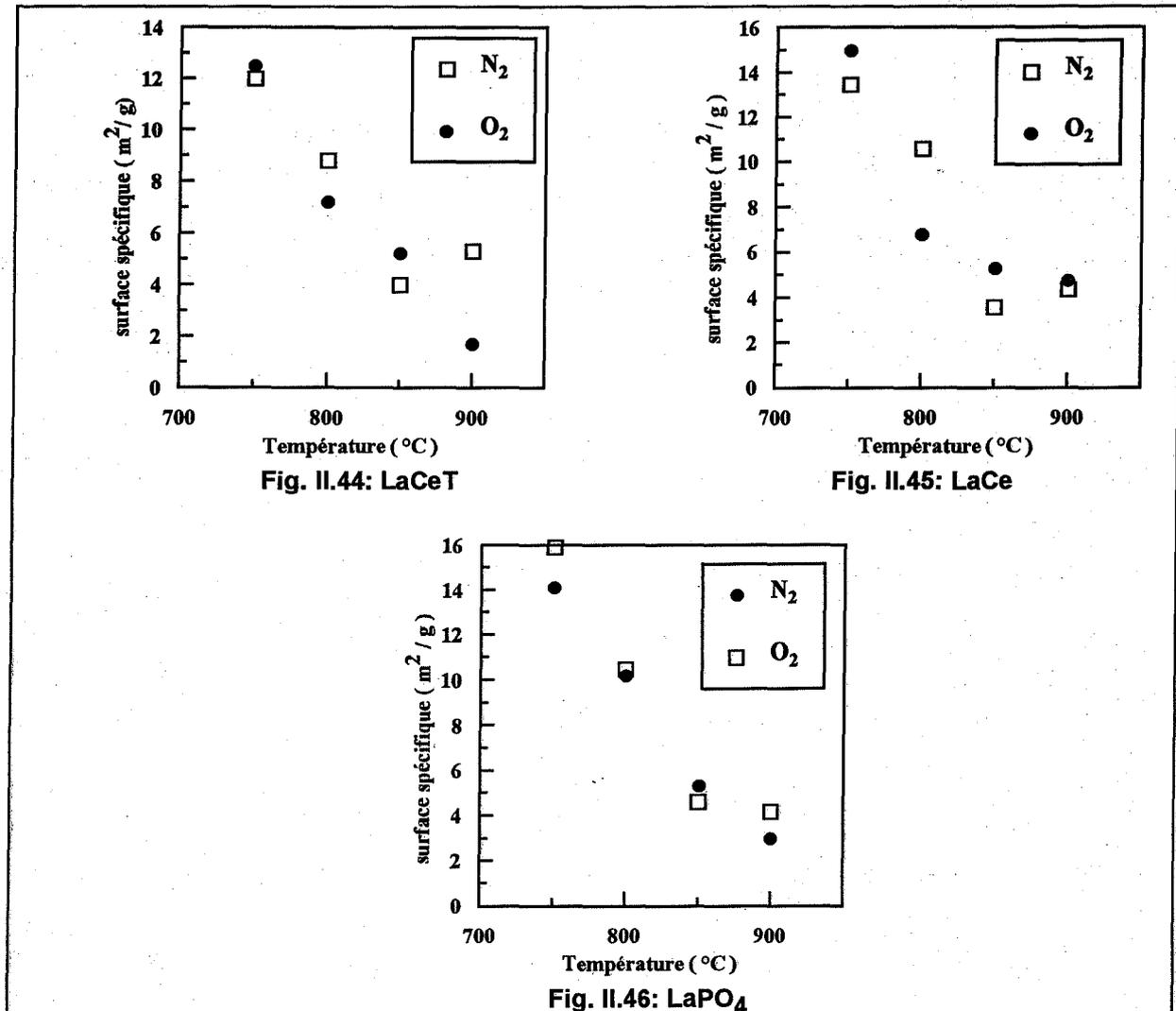
Dans les paragraphes 2.2. et 2.3. nous avons observé des différences entre les spectres de réflexion diffuse des échantillons de LaCeT et LaCe calcinés sous O₂ et ceux calcinés sous N₂ ou Ar + H₂ 1 %. Il nous a paru important de vérifier que ces différences n' étaient pas dues à des tailles de grain différentes selon l' atmosphère de calcination.

En effet, lorsque la longueur d' onde de la radiation incidente est du même ordre de grandeur que la taille des grains du solide, ce qui est le cas pour nos produits, il est possible d' observer des variations du spectre de réflexion diffuse de ce solide pour des tailles de grains différentes. En général, pour des matériaux qui n' absorbent pas trop, la réflectance augmente lorsque la taille des particules diminue. D' autre part, le coefficient de réflexion diffuse dépend dans ce cas ($\lambda \approx d$) de la longueur d' onde.

De même, une différence de morphologie peut entraîner une variation d' intensité d' émission par l' intermédiaire d' une absorption différente selon la taille des grains : le pouvoir de pénétration d' une radiation diminue lorsque la taille des grains diminue dans le cas où $\lambda \approx d$ [50].

Nous avons choisi comme méthode expérimentale la mesure de la surface spécifique de nos produits par la méthode B.E.T. Les grains de nos composés sont sphériques et ne présentent pas de microporosité. Leur surface externe peut alors être considérée comme égale à la surface totale de solide et donc proportionnelle au rayon des grains ou plus exactement au rayon moyen des grains.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures II.44 à II.46 .



Figures II. 44 à II.46: surface B.E.T. de LaCeT , LaCe et LaPO₄ en fonction de la température de calcination sous O₂ et N₂

Nous constatons que pour une même température de calcination, les surfaces spécifiques des produits étudiés ne varient pas d'une atmosphère de calcination à l'autre.

La morphologie des produits ne varie donc pas, pour une même température, d'une atmosphère de calcination à l'autre.

2.5. Conclusion

Nous venons de montrer que pour les températures de calcination comprises entre 800 et 1000°C, l'atmosphère de calcination a une forte influence sur les propriétés optiques de LaCeT et de LaCe :

- l'intensité d'émission de Tb^{3+} respectivement de Ce^{3+} est plus faible lorsque LaCeT respectivement LaCe est calciné sous O_2 que sous N_2 ou $Ar + H_2$ 1 % à ces températures ;
- les spectres de réflexion diffuse de LaCeT et de LaCe calcinés sous O_2 présentent une forte bande d'absorption entre 300 et 450 nm alors qu'ils n'en présentent qu'une plus faible s'ils sont calcinés sous N_2 ou $Ar + H_2$ 1 % aux mêmes températures.

Ces différences ne sont pas à relier à une influence de l'atmosphère de calcination sur la morphologie des produits.

3. Interprétation et discussion

Dans cette partie, nous proposerons une interprétation des résultats expérimentaux précédemment exposés. Nous discuterons des différences observées aux faibles températures de calcination en fonction de l'atmosphère de calcination.

Nous montrerons en particulier le lien existant entre les résultats des mesures de réflexion diffuse et des mesures d'intensité d'émission.

3.1. Présence de Ce au degré d'oxydation +IV

3.1.1. Résultats préliminaires.

Des études menées par Rhône-Poulenc sur des échantillons de luminophore à compositions identiques aux nôtres et calcinés dans des conditions voisines (température et atmosphère) ont permis de détecter dans ceux-ci, par mesure de susceptibilités magnétiques, la présence de cérium et terbium au degré d'oxydation +IV. La teneur en chacun de ces éléments a été estimée respectivement de 100 ppm à 0,1 % pour Ce^{4+} de 0 à 100 ppm pour Tb^{4+} [51].

La présence d'une bande d'absorption entre 400 et 500 nm (détectée par mesure de réflexion diffuse) a été mise en évidence sur ces mêmes échantillons. Elle a été reliée à la présence de Ce^{4+} .

3.1.2. Rappels bibliographiques sur les spectres d'absorption des terres rares tétravalentes

D'après les résultats précédents, les échantillons que nous avons analysés au § 2.3. peuvent contenir du cérium et/ou du terbium au degré d'oxydation +IV. Il nous faut donc faire quelques rappels bibliographiques sur les caractéristiques spectrales, en particulier sur les spectres d'absorption, des terres rares tétravalentes.

Les travaux relatifs aux spectres d'absorption des terres rares au degré d'oxydation +IV sont peu nombreux [52-54].

Il en ressort que les terres rares tétravalentes sont caractérisées par des spectres de transfert de charge. Il s'agit de spectres caractéristiques du transfert d'un électron d'une orbitale moléculaire délocalisée du ligand vers une orbitale vide ou incomplète de l'ion terre rare [42].

Nous avons résumé les résultats de ces études en indiquant la position des bandes d'absorption de Ce^{4+} et Tb^{4+} en fonction de la coordinance dans le tableau II.6, c'est à dire en fonction du nombre d'atome d'oxygène directement voisins.

	Position des bandes d'absorption (nm)	
	coordinance VI	coordinance VIII
Ce^{4+}	310	320
Tb^{4+}	400, 345	420, 345

Tableau II.6: position des bandes d'absorption de Ce^{4+} et Tb^{4+} en fonction de la coordinance^[53]

Dans la matrice $LaPO_4$ la coordinance de l'ion terre rare est IX. Nous ne disposons pas de données sur les bandes d'absorption de Ce^{4+} et Tb^{4+} dans un tel environnement. Il semble toutefois que leurs positions varient peu avec avec la coordinance, de sorte que les valeurs des positions de ces bandes dans $LaPO_4$ devraient être voisines de celles indiquées dans le tableau II.6.

D'après les travaux que nous venons de citer, les terres rares tétravalentes ne sont le siège d'aucun phénomène de luminescence détectable.

3.1.3. Interprétation des spectres de réflexion diffuse.

L'évolution des spectres de réflexion diffuse présentés en 2.3. peut alors s'interpréter à l'aide des rappels précédents.

Il nous faut distinguer deux domaines de températures compris entre 800 et 1000 °C d'une part et entre 1100 et 1300 °C d'autre part. Nous les noterons I et II respectivement.

Pour les produits contenant du cérium et calcinés sous O_2 dans le domaine I, la bande d'absorption à "320 nm" correspond à la présence de Ce^{4+} .

Par contre pour ces mêmes échantillons ainsi que pour ceux préparés sous N_2 et $Ar + H_2$ 1% mais calcinés dans le domaine II, l'augmentation en intensité de cette bande ne

peut être reliée uniquement à Ce^{4+} . Il ne nous est toutefois pas possible d'interpréter clairement l'évolution de cette bande dans ce domaine de température. Il pourrait s'agir d'un effet de réseau. Mais nous ne sommes pas en mesure de le prouver à partir de nos résultats expérimentaux.

En effet, cette bande est également présente sur les échantillons ne contenant pas de cérium et calciné dans le domaine II. Son intensité augmente avec la température de calcination et est plus forte pour les échantillons calcinés sous O_2 que pour ceux calcinés sous N_2 (cf. § 2.3.2.). Or ces échantillons peuvent contenir du cérium à l'état de traces (cf. § 2.1.2.3.) qui pourrait aussi expliquer cette évolution par la présence de Ce^{4+} aux plus fortes températures de calcination.

Pour LaCeT et LaCe calcinés sous O_2 , la concentration en Ce^{4+} diminue lorsque la température de calcination augmente pour atteindre une valeur limite minimale à 1100 °C. Au-delà, elle ne varie pratiquement plus. L'absorption est alors la même pour les échantillons contenant du cérium que pour ceux n'en contenant pas et calcinés dans les mêmes conditions.

Nous pouvons remarquer que nous n'observons pas d'effets liés à la présence éventuelle de Tb^{4+} dans les échantillons puisqu'il n'y a pas de différences entre les spectres de réflexion diffuse de LaTb et $LaPO_4$.

3.2. Discussion sur les différences d'intensité d'émission de Ce^{3+} dans LaCeT et LaCe en fonction du traitement thermique.

3.2.1. Existence d'un phénomène "d'autoabsorption".

Lors de la présentation de nos résultats expérimentaux, nous avons pu remarquer que l'intensité d'émission de Ce^{3+} dans LaCeT et dans LaCe varie en fonction de la température de calcination, en particulier pour les échantillons calcinés sous O_2 , selon une courbe en forme de "cloche" passant par un maximum. Cette évolution est semblable à celle de la réflectance à 340 nm en fonction de la température de calcination. Il semble donc exister un lien entre la réflectance à 340 nm et l'intensité d'émission de Ce^{3+} à cette même longueur d'onde.

Ce lien existe et peut s'expliquer.

L'intensité d'émission de Ce^{3+} est mesurée pour la longueur d'onde de 340 nm. Or les mesures de réflectance indiquent qu'à cette longueur d'onde LaCeT et LaCe absorbent plus ou moins suivant le traitement thermique, une faible réflectance correspondant à une forte absorption.

Ainsi, selon le traitement subi par les échantillons, une partie du rayonnement émis par le cérium dans ces composés peut être réabsorbée au sein des composés eux-mêmes. Nous parlerons alors "*d'autoabsorption*". Elle sera d'autant plus importante que la réflectance à 340 nm sera faible.

La conséquence directe de ce phénomène sera une intensité d'émission "apparente", c'est à dire mesurée par le photomultiplicateur, plus faible pour les échantillons absorbant fortement à 340 nm.

C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons tenu compte de ce phénomène dans le calcul du rendement de transfert au 1.3. : nous avons introduit un terme correctif qui

exprime le rapport entre l'intensité du rayonnement apparent (celle qui est mesurée) émis par le matériau et l'intensité réelle (totale) du rayonnement effectivement émis.

D'après le 3.1., le phénomène d'autoabsorption que nous venons de décrire peut avoir deux origines distinctes selon la température et l'atmosphère de calcination.

Pour les échantillons calcinés sous O₂ entre 800 et 1000 °C, elle est due à la présence de Ce⁴⁺. Pour ceux calcinés entre 1100 et 1300 °C, quelle que soit l'atmosphère, elle peut être due à une absorption par le réseau de la matrice LaPO₄.

Dans la mesure ou les échantillons calcinés sous O₂ entre 800 et 1000 °C contiennent du Ce⁴⁺, la concentration en Ce³⁺ est modifiée d'autant. Ceci contribue également à la diminution de l'intensité de fluorescence mesurée puisque Ce⁴⁺ n'émet pas.

D'après les résultats de l'étude menée par R.P. la concentration en Ce⁴⁺ dans les échantillons serait comprise entre 100 ppm et 0.1 %. La variation en concentration de Ce³⁺ ne semble pas être le facteur principal contribuant à la variation totale de son intensité d'émission.

3.2.2. Absorption du rayonnement excitateur par Ce⁴⁺ et le réseau.

L'autoabsorption du rayonnement émis n'est pas la seule cause des différences d'intensité d'émission de Ce³⁺ observées.

La présence de Ce⁴⁺ dans les échantillons calcinés sous O₂ entre 800 et 1000 °C peut entraîner une absorption d'une fraction du rayonnement excitateur incident à 254nm par Ce⁴⁺. Les études citées en 3.1.2. montrent que Ce⁴⁺ absorbe à cette longueur d'onde. L'absorption sera d'autant plus élevée que la concentration en Ce⁴⁺ sera importante.

Pour les échantillons calcinés entre 1100 et 1300 °C, quelle que soit l'atmosphère, une partie du rayonnement excitateur est peut être absorbé par le réseau.

Dans les deux cas, une partie du rayonnement excitateur incident est absorbée soit par Ce⁴⁺ soit éventuellement par le réseau. Cette fraction de rayonnement ne sera donc pas absorbée par Ce³⁺ ce qui contribuera à la diminution de l'intensité d'émission totale de Ce³⁺ dans les composés contenant du cérium car moins d'ions Ce³⁺ sont excités.

3.2.3. Conclusion.

Les différences d'intensité d'émission de Ce³⁺ dans LaCeT et LaCe, en fonction du traitement thermique, sont dues à deux phénomènes distincts mais liés :

- * l'autoabsorption de l'émission de Ce³⁺ par Ce⁴⁺ ou par le réseau selon que les échantillons soient calcinés sous O₂ entre 800 et 1000 °C ou entre 1100 et 1300 °C quelle que soit l'atmosphère;
- * l'absorption d'une partie du rayonnement excitateur incident à 254 nm par Ce⁴⁺ ou par le réseau selon les conditions de calcination.

Remarque.

Nous n'avons pas discuté la différence d'un facteur 15 environ entre les intensités d'émission de Ce^{3+} dans LaCeT et LaCe à traitement thermique équivalent.

Cette différence est en fait la conséquence directe du phénomène de transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Tb^{3+} .

Dans le luminophore, la fraction de Ce^{3+} excité par le rayonnement incident et participant au transfert retourne à l'état fondamental par un processus non radiatif. Ainsi, en régime permanent (sous irradiation permanente), une partie des ions Ce^{3+} dans le luminophore n'émet pas car ils participent au processus de transfert d'énergie.

La comparaison des intensité d'émission de Ce^{3+} dans les deux produits permet d'ailleurs la détermination du rendement de transfert d'après la méthode décrite au §1.3..

3.3. Interprétation des différences d'intensité d'émission de Tb^{3+} , calcul des rendements de transfert.

Afin d'interpréter les différences d'intensité d'émission de Tb^{3+} dans LaCeT, il nous faut déterminer l'évolution du rendement quantique de transfert en fonction des conditions de calcination.

Dans le cas de LaCeT, le rendement quantique de transfert représente, comme nous l'avons déjà signalé, le rapport entre le nombre de photons de fluorescence émis par Tb^{3+} (540nm) et le nombre de photons excitateurs (259,7nm) absorbés par Ce^{3+} . Le rendement quantique de transfert exprime l'efficacité du transfert et donc du luminophore.

Les rendements quantiques sont calculés à partir de l'expression du § 1.3. et représentés sur la figure II.47.

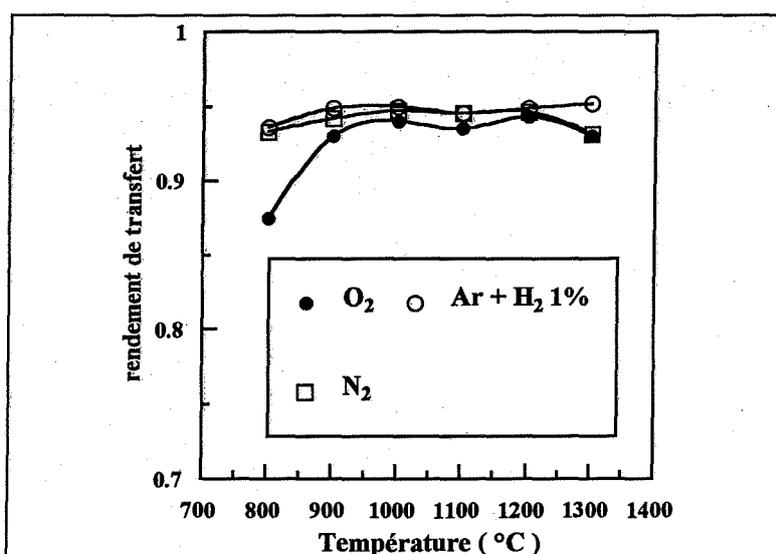


Figure II.47: rendements quantiques du transfert $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ dans LaCeT en fonction de la température et de l'atmosphère de calcination.

Nous pouvons faire plusieurs observations :

- * le rendement quantique du transfert $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ évolue très peu avec la température de calcination pour les échantillons calcinés sous N_2 et $Ar + H_2$ 1 % en passant de 0,93 à 800°C à 0,95 au-delà ;
- * pour les échantillons calcinés sous O_2 le rendement de transfert augmente avec la température de calcination de 800 °C jusqu'à 1000°C, en passant de 0.87 à 0.94, et reste ensuite constant avec la température.
- * le rendement de transfert diminue légèrement pour les échantillons calcinés entre 1200 et 1300 °C sous O_2 et N_2 par rapport à ceux calcinés sous $Ar + H_2$ 1%.

Compte tenu de la précision de la méthode, cette dernière observation ne peut être considérée comme significative.

Le transfert $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ est donc moins "efficace" dans les échantillons calcinés sous O_2 entre 800 et 1000 °C que dans ceux calcinés sous N_2 ou $Ar + H_2$ 1 % aux mêmes températures. Nous allons expliquer cette différence d'efficacité.

Pour interpréter les différences d'intensité d'émission de Tb^{3+} observées, nous pouvons écarter toute interprétation liée à la variation de concentration en Tb^{3+} . En effet, nous avons montré que nous ne détectons pas de Tb^{4+} qui pourrait contribuer à une variation de concentration de Tb^{3+} dans nos échantillons.

Cette différence de rendement peut s'expliquer par la présence de Ce^{4+} dans les échantillons calcinés entre 800 et 1000 °C sous O_2 . Le nombre total de photons excitateurs absorbés par Ce^{3+} dans ces échantillons est plus faible que dans les échantillons calcinés sous N_2 ou $Ar + H_2$ 1 %. Nous avons expliqué la raison de cette différence dans la partie précédente.

Pour mieux illustrer ce que nous venons d'affirmer, nous allons déterminer le rapport entre le nombre de photons excitateurs absorbés par Ce^{3+} dans un échantillon calciné sous O_2 à 800 °C et celui dans un échantillon calciné sous N_2 à 800 °C.

D'après la définition que nous avons donné du rendement de transfert, nous pouvons écrire :

$$(\eta_T)_{N_2} = \frac{(n_{Tb^{3+}})_{N_2}}{(n_{Ce^{3+}})_{N_2}} \quad \text{et} \quad (\eta_T)_{O_2} = \frac{(n_{Tb^{3+}})_{O_2}}{(n_{Ce^{3+}})_{O_2}}$$

$n_{Tb^{3+}}$: nombre de photons émis pour Tb^{3+} ;

$n_{Ce^{3+}}$: nombre de photons absorbés par Ce^{3+} ;

les indices N_2 et O_2 correspondent à l'atmosphère de calcination.

D'après les mesures de réflexion diffuse, LaCeT n'absorbe pas à 544 nm (émission de Tb^{3+}) quelles que soient la température et l'atmosphère de calcination. L'intensité d'émission de Tb^{3+} mesurée est donc directement proportionnelle au nombre de photons émis par Tb^{3+} et s'écrit :

$$I_{Tb^{3+}} = k n_{Tb^{3+}}$$

k : constante de proportionnalité.

En prenant les intensités d'émission mesurées en 2.2.1. et les valeurs des rendements de transfert déterminés précédemment, nous avons pour la température de calcination de 800°C :

$$0,93 = \frac{\frac{12}{k}}{(n_{Ce^{3+}})_{N_2}} \quad \text{et} \quad 0,57 = \frac{\frac{7}{k}}{(n_{Ce^{3+}})_{O_2}}$$

Il vient alors :

$$\frac{(n_{Ce^{3+}})_{O_2}}{(n_{Ce^{3+}})_{N_2}} = 0,95$$

Ce résultat signifie bien que pour l'échantillon de LaCeT calciné à 800°C sous O_2 , le nombre de photons absorbés par Ce^{3+} est inférieur à celui du même composé calciné sous N_2 . La différence est de 5% et correspond à l'écart de rendement de transfert entre les échantillons.

Les différences d'intensité d'émission de Tb^{3+} entre les échantillons calcinés sous O_2 (entre 800 et 1000 °C) et ceux calcinés sous N_2 ou $Ar + H_2 1\%$ sont alors dues à un nombre de photons absorbés par Ce^{3+} inférieur pour les échantillons préparés sous O_2 que pour les autres. Cette diminution est due à une absorption concurrente des photons excitateurs par Ce^{4+} dans ces échantillons.

Ainsi pour les échantillons calcinés sous O_2 le nombre de Ce^{3+} excités, et donc participant au processus de transfert d'énergie, est plus faible. Ceci entraîne une diminution de l'intensité d'émission de Tb^{3+} , la probabilité pour que l'énergie soit transférée vers un Ce^{3+} proche d'un Tb^{3+} étant plus faible.

Récemment, plusieurs travaux relatifs à l'influence de la présence d'impuretés, telles que les terres rares ou les métaux de transition, dans des luminophores commerciaux (utilisés dans les lampes trichromatiques) ont été publiés^[55-57].

Il en ressort que le phénomène que nous venons de décrire, à savoir la diminution du rendement quantique de transfert du luminophore par absorption concurrente du rayonnement exciteur par Ce^{4+} , a également été observé dans le cas de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ ^[55] et $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ ^[56].

A notre connaissance deux méthodes ont été proposées pour éviter la formation de Ce^{4+} dans les orthophosphates de terres rares. Elles consistent soit à doper les phosphates par du thorium^[58] soit à substituer une partie des groupements phosphate par des groupements borate^[59].

4. Conclusion

L'étude des propriétés optiques du LaCeT et du LaCe a permis de mettre en évidence et d'expliquer les effets, observés expérimentalement, de la température et de l'atmosphère de calcination sur les intensités d'émission de Tb^{3+} et de Ce^{3+} :

- * la calcination de LaCeT et de LaCe sous O_2 entre 800 et 900°C provoque la formation de cérium au degré d'oxydation +IV;*
- * la présence de Ce^{4+} entraîne une diminution du rendement de transfert Ce^{3+} - Tb^{3+} , par absorption concurrente du rayonnement incident par Ce^{4+} , et ainsi une diminution de l'intensité d'émission de Tb^{3+} dans LaCeT et par diminution de la concentration en Ce^{3+} .*

Il est donc important d'éviter, autant que possible, la formation de Ce^{4+} afin de garder un rendement de transfert et une intensité d'émission les plus élevés possible. Ceci peut être réalisé en procédant à un traitement sous N_2 ou $Ar + H_2$ 1 % à 1100°C. Le rendement de transfert obtenu dans ces conditions est de 0.95, ce qui est une valeur élevée.

La connaissance de la thermoluminescence de LaCeT, après irradiation par rayons X, nous permettra dans le Chapitre III de suivre l'évolution des défauts dans le luminophore lorsque nous procéderons à des ajouts d'un composé au précurseur en vue de modifier la morphologie de LaCeT.

Bibliographie

- [1] D. CURIE
Luminescence Cristalline, Dumod, (1960)
- [2] P. MAESTRO, E. DOUGIER
L'actualité Chimique, juin-juillet, 15-26, (1982)
- [3] F.E. AUZEL
Proceedings of IEEE, 61, 6, 758, (1973)
- [4] R.C. ROPP
Luminescence and the Solid State, Elsevier, (1991)
- [5] G. BLASSE
Prog. Solid St. Chem., 18, 79-171, (1988)
- [6] G.H. DIEKE
Spectra and energy levels of rare earth ions, Inter-Science Publishers, (1968)
- [7] P. IACCONI, cours de D.E.A., E.M.S.E. (1992)
- [8] R.C. ROPP
J. Electrochem. Soc., 115, 5, 531-535 (1968)
- [9] R.C. ROPP
J. Electrochem. Soc., 115, 8, 841-845 (1968)
- [10] J.P. DENIS
Thèse d'Université, Paris, (1972)
- [11] M. KOEDAM, J.J. OPSTELTEN
Lighting Research Technol., 3, 205-210 (1971)
- [12] J.J. OPSTELTEN, D. RADIELOVIC, W.L. WANMAKER
J. Electrochem. Soc., 120, 10, 1400-1408 (1973)
- [13] J.M.P.J. VERSTEGEN, D. RADIELOVIC, L.E. VRENKEN
J. Electrochem. Soc., 121, 12, 1627-1631 (1974)
- [14] B.M.J. SMETS
Mat. Chem. Phys., 16, 283-289 (1987)
- [15] FÖRSTER
Ann. Phys., 2, 6, 55-75 (1948)

- [16] DEXTER
J. Chem. Phys., 21, 5, 836-850 (1953)
- [17] LANDAU, LIFSCHITZ
Mécanique quantique, Editions Mir (Moscou, 1966)
- [18] B. DI BARTOLO
Nato Asi Series, Vol. 114, Energy transfert processes in condensed mater, Plenium Press, (1984)
- [19] W.B. GRANDRUD, H.W. MOOS
J. Chem. Phys., 49, 2170, (1968)
- [20] R.K. WATTS, H.J. RICHTER
Phys. Rev., 6, 4, 1584-1589, (1972)
- [21] M.J. WEBER
Phys. Rev. B, 4, 6, 2932-2939, (1971)
- [22] INOKUTI, HIRAYAMA
J. Chem. Phys., 43, 6, 1978-1989 (1965)
- [23] YOKOTA, TANIMOTO
J. Phys. Soc. Japan, 22, 3, 779-784 (1967)
- [24] S.P. KELLER, G.D. PETIT
J. Chem. Phys., 30, 434-441, (1959)
- [25] J.C. BOURCET
Thèse d'Etat, Lyon, (1974)
- [26] K.S. THOMAS, S. SINGH, G.H. DIEKE
J. Chem. Phys., 38, 9, 2180-2190, (1963)
- [27] W.T. CARNALL, P.R. FIELDS, K. RAJNAK
J. Chem. Phys., 49, 10, 4412-4423 (1968)
- [28] B.R. JUDD
Phys. Rev., 127, 750 (1962)
- [29] G.S. OFFELT
J. Chem. Phys., 37, 511 (1962)
- [30] S. KUBONIWA, T. HOSHINA
J. Phys. Soc. Japan, 32, 4, 1059-1068 (1973)

- [31] R.REISFELD, E. GREENBERG, R. VELAPOLDI, B. BARNETT
J. Chem. Phys., 56, 4, 1698-1705 (1972)
- [32] L.G. VAN UITERT, L.F. JOHNSON
J. Chem. Phys., 44, 9, 3514-3522, (1966)
- [33] K. TONOOKA, N. KAMATA, K. YAMADA
J. Lumin., 50, 139-151, (1991)
- [34] P.A.M. BERDOWSKI, M.J.J. LAMMERS, G. BLASSE
Chem. Phys. Let., 113, 4, 387-390 (1985)
- [35] J.A. KONINGSTEIN
Phys. Rev., 136 A, 717 ((1964)
- [36] S.SHONOYA, E. NAKAZAWA
Appl. Phys. letters, 6, 118 (1965)
- [37] G. BLASSE, A. BRILL
J. Chem. Phys., 47, 1920 (1967)
- [38] G. BLASSE, A. BRILL
J. Chem. Phys., 51, 8, 3252-3254 (1969)
- [39] G. BLASSE, A. BRILL
J. Chem. Phys., 47, 5139 (1967)
- [40] Th. B.J. BOTDEN
Philips Res. Rept., 7, 197 (1952)
- [41] J.C. BOURCET
Proc. Rare Earth Res. Conf. 11th, 2, 777-787 (1974)
- [42] B. DI BARTOLLO
Optical interactions in solids, John Willey and Sons (New-York, 1968)
- [43] BRILL, KLASSENS
Philips. Res. Rep., 7, 6, 401-431 (1952)
- [44] GUIDONI
Nouv. Rev. Optique, 4, 2, 87-95 (1973)
- [45] J.C. BOURCET, F.K. FONG
J. Chem. Phys., 60, 1, 34-39, (1974)

- [46] D. LAPRAZ
Thèse d'Etat, Nice (1980)
- [47] P. IACCONI
Thèse d'Etat, Nice (1979)
- [48] D. DAVILLER
Thèse, Saint-Etienne (1990)
- [49] MAC KEEVER
Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press (Cambridge, 1985)
- [50] G. KORTÜM
Reflectance Spectroscopy, Springer Verlag (Berlin, 1969)
- [51] Rhône-Poulenc Recherche, Note Technique n° 91/1529.
- [52] J.L. RYAN, C.K. JORGENSEN
J. Phys. Chem., 70, 9, 2845-2857 (1966)
- [53] H.E. HOEFDRAAD
J. Inorg. nucl Chem., 37, 1917-1921 (1975)
- [54] G. BLASSE
Struct. Bonding, 26, 43-79 (1976)
- [55] W. VAN SHAIK, G. BLASSE
Chem. Mater., 4, 2, 410-415 (1992)
- [56] W. VAN SHAIK, S. LIZZO, W. SMIT, G. BLASSE
J. Electrochem. Soc., 140, 1, 216-222 (1993)
- [57] W. VAN SHAIK, S.H.M. POORT, J.J.H. SCHLOTTER, E. DORRESTIJN,
G. BLASSE
J. Electrochem. Soc., 141, 8, 2201-2207 (1994)
- [58] M.V. HOFFMAN
J. Electrochem. Soc., 118, 9, 1508-1510 (1971)
- [59] N. HASHIMOTO, Y. TAKADA, K. SATO, S. IBUKI
J. Lumin., 48-49, 893-897 (1991)

CHAPITRE III

Chapitre III : influence d'un ajout au précurseur sur la morphologie du luminophore. Interprétation des effets observés

L'étude menée au cours du Chapitre II nous a montrée que, dans certaines conditions de calcination du précurseur, LaCeT présentait un rendement de transfert de 0,95 et une intensité d'émission importante. Nous sommes donc en mesure d'obtenir un luminophore dont l'efficacité est très proche de la valeur théorique. Une amélioration des performances à ce niveau est donc peu envisageable. En effet, elle serait de l'ordre de grandeur de l'erreur liée à la méthode de mesure (1 à 2 %) et par conséquent non détectable.

Par contre, il s'avère que LaCeT obtenu dans les conditions optimales de calcination ne présente pas la morphologie requise pour son application. C'est donc à ce niveau qu'il nous sera possible d'apporter une amélioration au luminophore.

Nous procéderons à l'ajout au précurseur de départ d'un composé qu'il nous faudra d'abord choisir. Nous justifierons et expliquerons la démarche nous conduisant à ce choix. Nous étudierons alors l'influence de cet ajout sur les propriétés optiques, la morphologie et le comportement thermique du luminophore.

Par la suite, nous donnerons une interprétation des modifications observées en identifiant l'ensemble des composés qui sont susceptibles de se former au cours du traitement thermique du mélange précurseur-ajout. Nous pourrons alors expliquer qualitativement les modifications morphologiques observées.

Cette étude nous permettra finalement de proposer un mode opératoire optimal conduisant à LaCeT à morphologie contrôlée.

I. Etude préliminaire : choix de l'ajout

Nous présenterons, dans cette partie, la démarche qui nous a conduit à choisir la méthode et la nature du composé à ajouter au précurseur de départ en vue de modifier la morphologie de LaCeT après traitement thermique.

1.1. Introduction : morphologie de LaCeT après traitement

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes préoccupés que des propriétés optiques de LaCeT, ce qui nous a permis d'obtenir les conditions optimales de traitement du précurseur (atmosphère, température et durée de calcination). Mais, outre des propriétés optiques optimales, le luminophore doit présenter des caractéristiques morphologiques précises pour

pouvoir être utilisé dans son domaine d'application : il doit être constitué de grains "isotropes" de forme sphérique de 3 à 4 μm et ne formant ni agglomérats et surtout ni agrégats.

Ces exigences sont liées à un impératif technique : le luminophore doit former à l'intérieur des parois de verre des systèmes d'éclairages (lampes) un dépôt fin, avec les 2 autres luminophores, le plus homogène possible.

La technique de dépôt utilisée consiste à mettre en contact l'intérieur de la paroi avec une suspension contenant les luminophores à déposer. Les grains des luminophores doivent donc être de taille la plus homogène possible et en particulier ne pas être constitué d'agglomérats ni d'agrégats. En effet, si tel était le cas, des problèmes de mise en suspension, liés en particulier à la sédimentation, pourraient en découler.

Or, la morphologie du luminophore obtenu dans les conditions optimales de traitement thermique n'est pas adaptée : les grains ont une taille très variable et des formes anarchiques et forment des agrégats (grains collés les uns aux autres) (photo M.E.B. III.1).

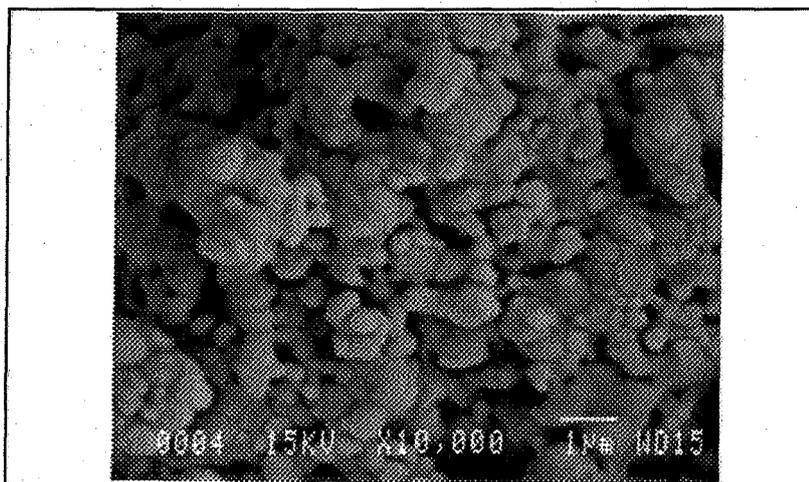


Photo M.E.B. III.1: LaCeT calciné à 1100°C (1h, N₂)

Sur la photo III.1, nous distinguons très nettement la présence de joints de grains dont l'existence peut s'expliquer par un grossissement des grains dont la taille est, au départ, variable (distribution de taille)^[1].

Il nous faut donc mettre au point une méthode, si possible, simple de mise en oeuvre permettant l'obtention de grains de forme homogène de taille plus importante et ne formant pas d'agrégats.

1.2. Méthode de l'ajout, choix de l'ajout

1.2.1. Justification et description de la méthode

La "croissance" des orthophosphates est le plus généralement obtenue par des méthodes mettant en oeuvre des flux de matière par phase liquide ou gazeuse^[2]. Cette

méthode permet l'obtention de monocristaux de taille élevée (100-200 μm). Elles ne sont toutefois pas adaptées dans notre cas précis pour plusieurs raisons :

- * complexité des diverses méthodes ;
- * taille des monocristaux obtenus trop importante.

La méthode que nous allons mettre en oeuvre consistera à mélanger au précurseur de départ un composé que nous choisirons par la suite.

Les arguments en faveur de cette méthode sont multiples :

- * simplicité de mise en oeuvre, puisqu'on évite de traiter le produit après calcination;
- * le composé ajouté peut être choisi de sorte qu'il fonde ou réagisse avec le phosphate pour former un composé fondant dans la gamme de température du traitement (1000 - 1100°C), ce qui pourra éventuellement favoriser un frittage avec phase liquide^[1] ;
- * le composé ajouté pourra être éliminé après traitement thermique du précurseur, par dissolution par exemple.

1.2.2. Choix de l'ajout et protocole opératoire

Dans le choix de l'ajout, nous avons été guidés par un résultat préliminaire : l'ajout de LiF à $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ conduit, après traitement à 1000°C (1 h, 2°C/min sous air) et "lavage" dans HNO_3 (20 %) à 80°C, à des grains de taille comprise entre 3 et 6 μm (photo M.E.B. III.2).

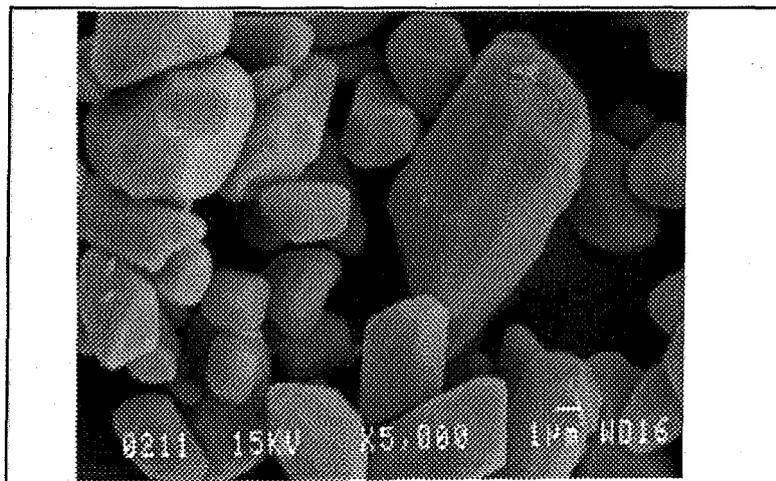


Photo M.E.B. III.2: $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{LiF}$.

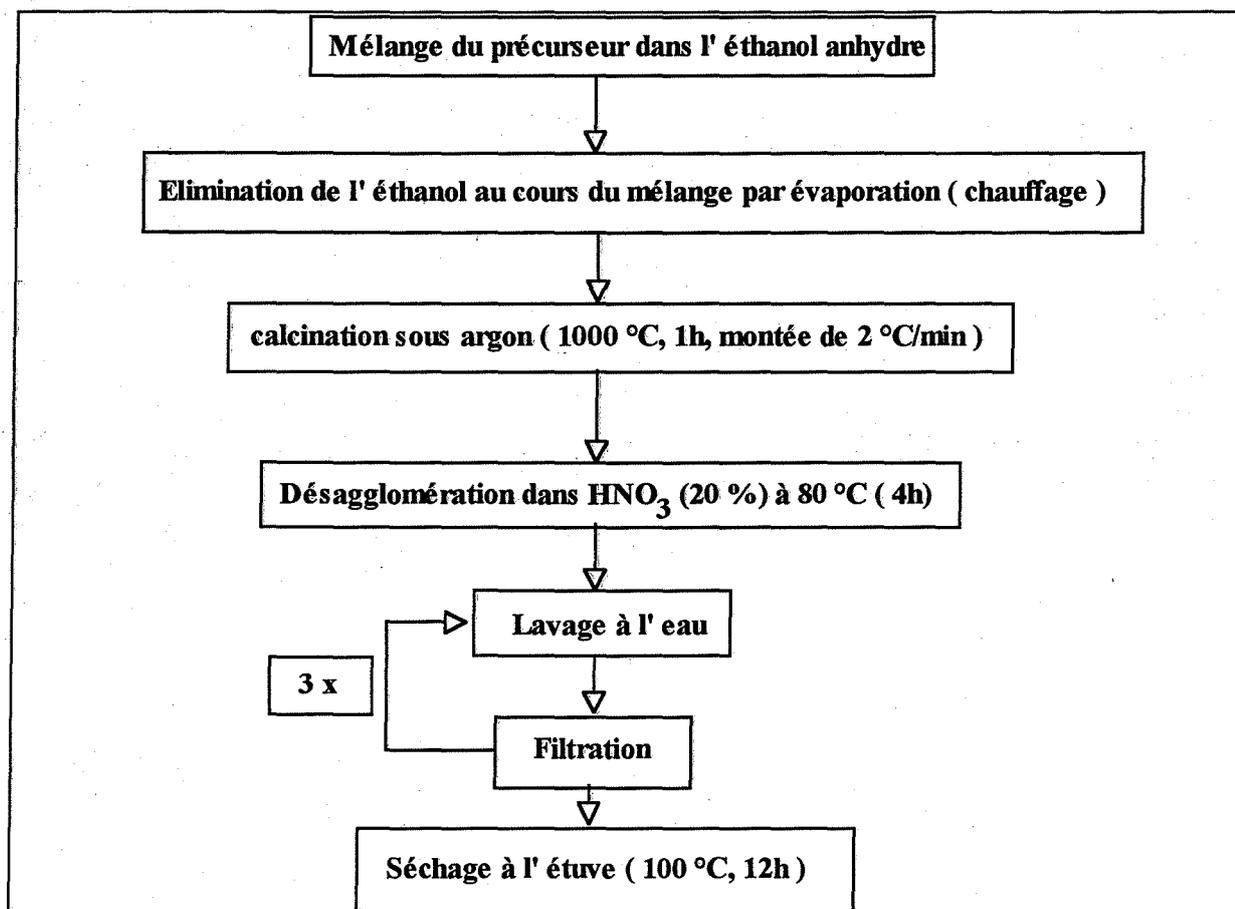
Notre intérêt se portera alors vers l'étude de composés solubles dans l'acide à base de lithium et qui fondent ou se décomposent à une température inférieure à 1000°C.

Nous avons retenu plusieurs composés répondant aux critères précédemment définis. Nous les avons reportés dans le tableau III.1 qui décrit leurs principales caractéristiques.

Li_2CO_3	se décompose à 725°C soluble dans l'acide
LiNO_3	se décompose à 500°C soluble dans l'acide
LiF	fond à 900°C soluble dans l'acide
Li_2O	soluble dans l'acide

Tableau III.1: ajouts retenus et leurs caractéristiques.

Le protocole opératoire utilisé pour l'obtention de nos échantillons est décrit par l'organigramme III.1.



Organigramme III.1: protocole opératoire d'obtention des échantillons avec ajout.

Nous avons choisi un protocole opératoire en milieu liquide, ce qui conduit à des mélanges plus homogènes que par voie sèche. L'éthanol anhydre est utilisé car aucun des composés du tableau III.1 n'y est soluble. En effet, nous tenons à comparer l'effet de chacun des composés pour les mêmes conditions de mélange. Ceci ne serait pas réalisé si l'un des composés était solubilisé en cours de mélange.

Après application du protocole de l'organigramme III.1. La taille des grains est déterminée par M.E.B. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2 dans lequel l'ajout est exprimé en pourcentage atomique de Li ajouté par rapport au lanthane :

	Teneur atomique de Li (%)	Taille des grains et caractéristique
LiNO ₃	3,4	1 - 3 µm bonne homogénéité
LiF	9	3 - 4 µm bonne homogénéité
Li ₂ O	6,3	3 - 4 µm bonne homogénéité
Li ₂ CO ₃	6,3	3 - 4 µm bonne homogénéité

Tableau III.2: comparaison des différents ajouts.

Nous pouvons faire quelques observations sur les résultats du tableau III.2:

- * chaque composé ajouté conduit, après traitement, à du phosphate de lanthane et à du LaCeT dont la taille des grains est considérablement augmentée par rapport à celle obtenue après un traitement thermique simple dans les mêmes conditions;
- * dans chaque cas, les grains présentent une bonne homogénéité en taille (pas de mélange de grains de grande et faible tailles) et en forme (pas de direction de croissance privilégiée) ;
- * le "rapport" entre la taille finale des grains et la teneur atomique de lithium ajouté est le plus favorable pour Li₂O et Li₂CO₃.

La prise en compte de ce "rapport" est importante puisqu'il s'agit pour nous d'obtenir un luminophore contenant le moins d'impuretés possible, leur présence pouvant diminuer son rendement et son intensité d'émission (voir Chapitre II). Les impuretés peuvent provenir de

l'ajout ou sous forme d'éléments divers qui peuvent diffuser dans le luminophore au cours du traitement thermique.

Deux ajouts peuvent alors convenir : Li_2O ou Li_2CO_3 .

Dans la suite de notre étude, nous utiliserons Li_2CO_3 comme ajout. Sa toxicité est moindre que celle de Li_2O , ce qui rend son utilisation plus commode[4, 5].

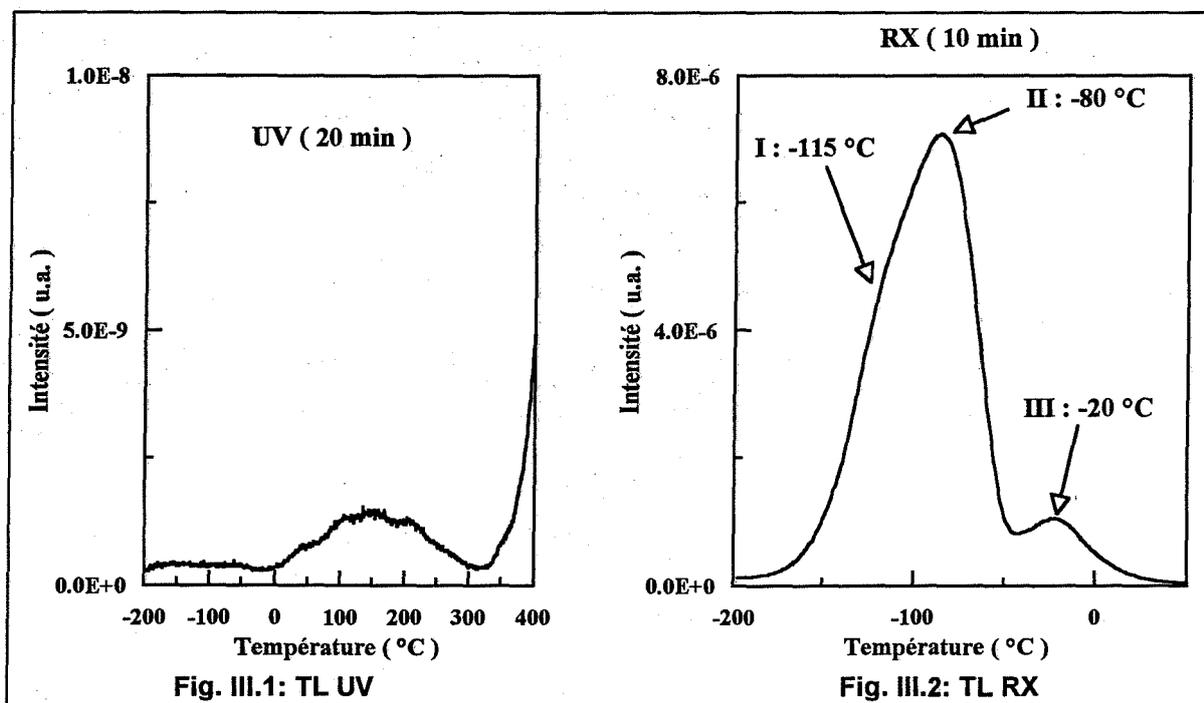
1.3. Influence sur les propriétés optiques

Avant de poursuivre notre étude, il convient de vérifier l'incidence de la méthode de l'ajout de Li_2CO_3 exposée précédemment sur les propriétés optiques du luminophore.

Nous caractériserons le luminophore ainsi préparé avec un ajout de Li_2CO_3 à 1% massique (6,3 % atomique de Li par rapport au lanthane) par les techniques utilisées dans le Chapitre II.

1.3.1. Thermoluminescence

Les résultats de l'analyse par thermoluminescence après irradiation par U.V. et rayons X sont présentés sur les figures III.1 et III.2.



Figures III.1 et III.2: thermoluminescence de LaCeT préparé avec Li_2CO_3 (1% massique)

La thermoluminescence après irradiation U.V. (20 minutes) est caractérisée par une émission très large entre 0 et 300°C de très faible intensité (inférieure à $2 \cdot 10^{-9}$ A) qui n'existait pas pour l'échantillon préparé sans ajout.

Après irradiation par rayons X (10 minutes), la thermoluminescence est constituée de 2 émissions principales à -115 et -80°C et d'une émission de plus faible intensité à -20°C (figure III.2). Nous remarquons que les intensités des émissions à -115 et -80°C, ramenées à la masse de l'échantillon, sont du même ordre de grandeur que pour celles de l'échantillon sans ajout.

L'émission à -20°C peut correspondre à l'augmentation en intensité de la très faible émission à -35°C observée sur le luminophore préparé sans ajout (Chapître II).

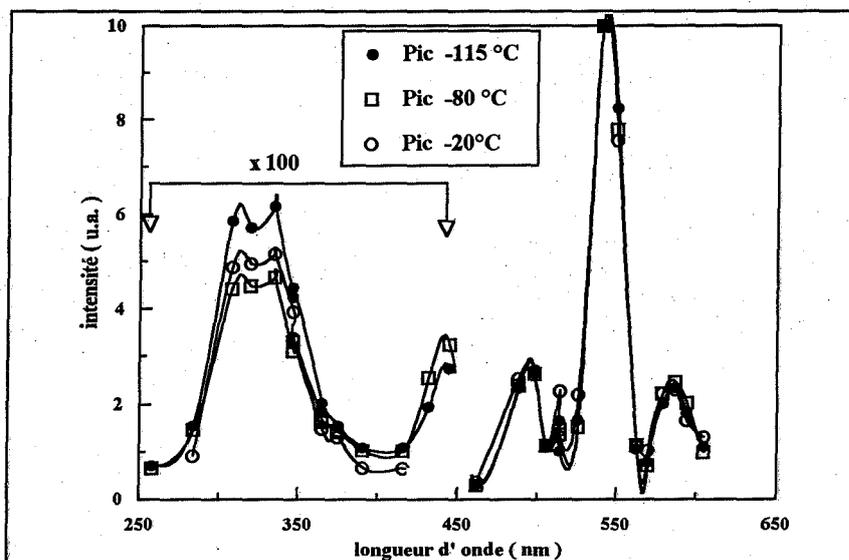


Figure III.3: analyse spectrale de la TL (RX) de LaCeT préparé avec Li_2CO_3 (1% massique)

Chacune des 3 émissions présente le même spectre d'émission. Il est identique à celui des émissions du luminophore étudié au Chapitre II (figure III.3).

Il semble donc que la méthode de préparation avec un ajout de Li_2CO_3 n'entraîne l'augmentation en concentration que d'un seul type de défaut, dont il ne nous est pas possible de préciser la nature, sans modifier celle des autres.

1.3.2. Spectre de réflexion diffuse, intensité d'émission et rendement

Le spectre de réflexion diffuse de l'échantillon préparé avec ajout ne présente pas de différence avec celui du luminophore calciné à 1250°C sous N_2 pendant 1 h. Son intensité d'émission et son rendement de transfert ont les mêmes valeurs, aux erreurs de mesure près, que celles d'un luminophore préparé dans des conditions optimales (1100°C sous Ar + H_2 1 % ou N_2 pendant 1 h).

La méthode de préparation du luminophore avec ajout de Li_2CO_3 n'a donc pas d'influence sur les propriétés optiques essentielles du luminophore, c'est-à-dire celles qui ont une importance dans l'application.

1.4. Conclusion

Le luminophore obtenu après ajout de Li_2CO_3 (6,4 % atomique par rapport au lanthane) et traitement selon le protocole décrit par l'organigramme III.1, présente une morphologie adaptée à l'application (taille de grain de 3 - 4 μm).

Son intensité d'émission et son rendement quantique de transfert sont identiques à ceux d'un luminophore préparé dans des conditions optimales, même si elle entraîne l'augmentation de la concentration d'un type de défauts dans le solide.

Cette méthode de préparation peut donc être retenue pour l'obtention d'un luminophore à morphologie contrôlée.

L'ajout de Li_2CO_3 à $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$ conduit après traitement thermique à une modification de la morphologie de ces composés. Ceci est très vraisemblablement le résultat d'une "réaction" entre Li_2CO_3 et le composé de départ au cours du traitement thermique.

La suite de notre travail sera consacré à l'étude de la "réaction" de Li_2CO_3 avec le composé initial ($\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$).

2. Influence de Li_2CO_3 : résultats expérimentaux

Nous allons tout d'abord étudier l'influence de l'ajout de Li_2CO_3 au composé de départ sur la morphologie du produit final après traitement. Ensuite, nous analyserons le comportement thermique du mélange et suivrons l'évolution des spectres infrarouge correspondants au cours des différentes étapes du traitement.

L'étude s'effectuera sur le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$, ce qui permettra de déterminer l'influence de l'ajout sur la matrice du luminophore. Nous vérifierons ensuite si ces résultats diffèrent ou non pour le mélange $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$.

2.1. Influence sur la morphologie

2.1.1. Influence du pourcentage d'ajout

En premier lieu nous avons étudié l'influence du pourcentage de Li_2CO_3 ajouté sur la morphologie finale des grains après traitement identique selon le protocole décrit au paragraphe 1.2.2. Les clichés M.E.B. des échantillons sont représentés sur les photographies III.3 à III.8.

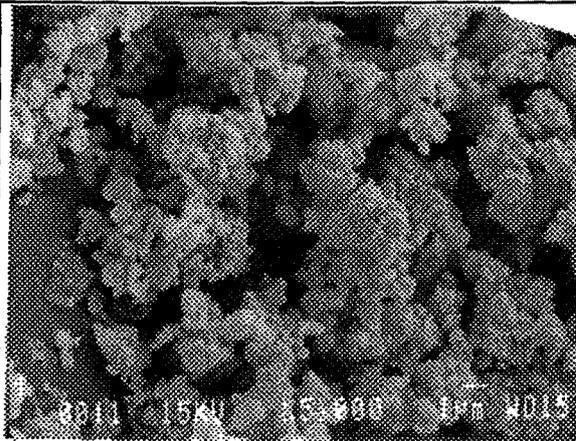


Photo III.3 : Li_2CO_3 0%

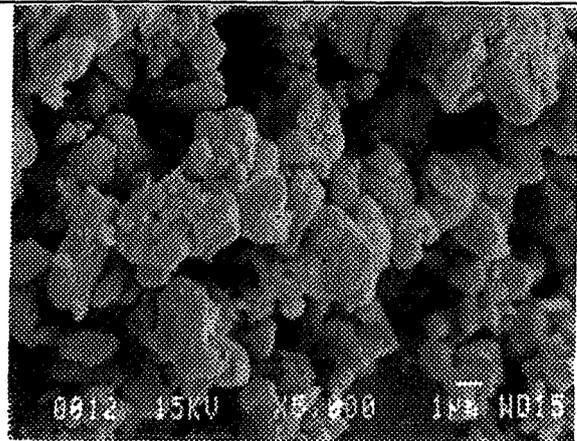


Photo III.4: Li_2CO_3 0.5%

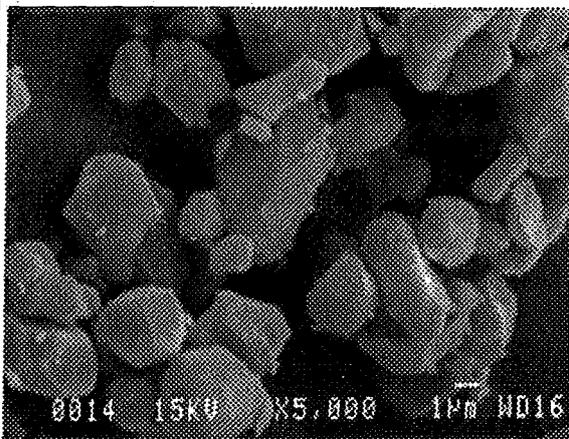


Photo III.5: Li_2CO_3 1%

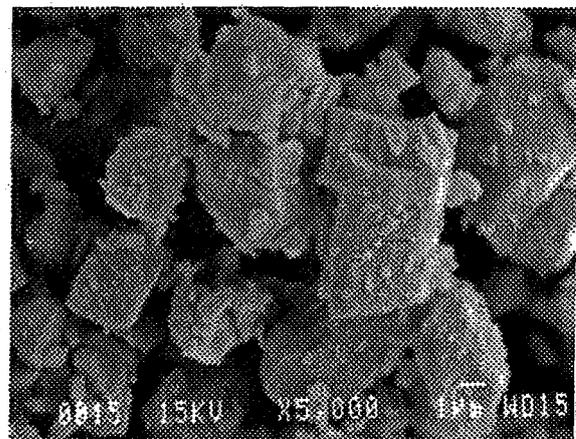


Photo III.6: Li_2CO_3 2%

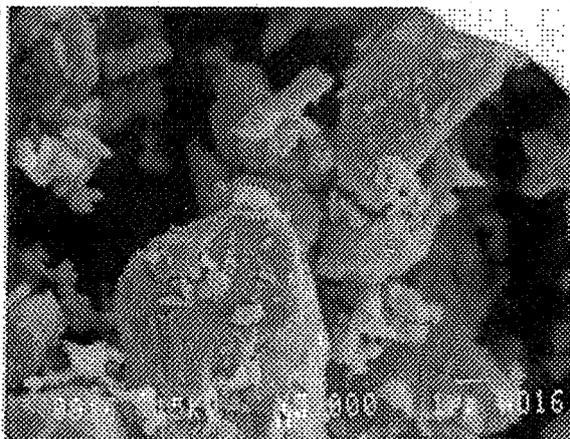


Photo III.7: Li_2CO_3 3%

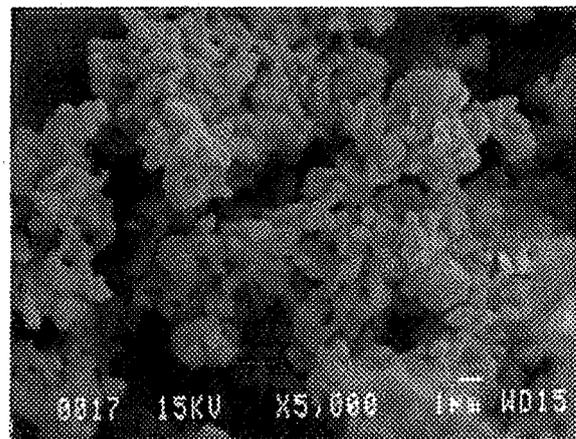


Photo III.8: Li_2CO_3 4%

Photographies III.3 à III.8 : photographies MEB du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à différents % après traitement

Le tableau III.3 reprend les principales caractéristiques des échantillons obtenus après traitement.

Pourcentage de Li_2CO_3 ajouté (massique)	Taille moyenne des grains (μm)	Observations générales
0	0,1	forme sphérique
0,5	0,5 - 2	forme quasi-isotrope avec nombreuses facettes planes, agrégats
1	2 - 4	forme quasi-isotrope avec nombreuses facettes planes
2	4 - 7	forme parallélépipédique, petits fragments en surface
3	7 - 10	forme parallélépipédique, petits fragments en surface
4	0,5	forme sphérique

Tableau III.3: influence du pourcentage d' ajout de Li_2CO_3 sur la morphologie des grains

La tendance générale constatée est une augmentation de la taille des grains jusqu'à 3 % massique d'ajout de Li_2CO_3 . Pour 4% d'ajout leur taille est brusquement diminuée.

Nous remarquons également qu'en dessous de 1 % d'ajout les grains forment des agrégats ce qui n'est plus le cas pour les ajouts de 1 à 3 %.

2.1.2. Influence du programme de traitement thermique

Intéressons nous maintenant à l'influence des divers paramètres du traitement thermique (température, durée et vitesse de montée en température) sur la morphologie des grains.

Nos essais ont été menés avec un mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 1 % massique qui est celui conduisant, pour le protocole du 1.2.2., à la morphologie la plus proche de celle souhaitée. Nous ferons varier successivement un des paramètres en gardant constant les deux autres : les deux paramètres ne variant pas garderont les valeurs données dans le protocole du 1.2.2. (1000°C, 1 h et 2°C/min pour la vitesse de montée).

Les tendances suivantes se dégagent :

- * la taille des grains augmente globalement avec la température de calcination en conduisant à la formation d'un petit nombre de gros grains voire de monocristaux, et d'un très grand nombre de petits grains;

- * l'augmentation de la vitesse de montée en température conduit à un grand nombre de grains de petite taille et à un nombre plus faible de grains de taille plus élevée ;
- * la durée de calcination n'a pratiquement pas d'influence sur la taille des grains.

Les photographies III.9 à III.11 illustrent les influences que nous venons de décrire.

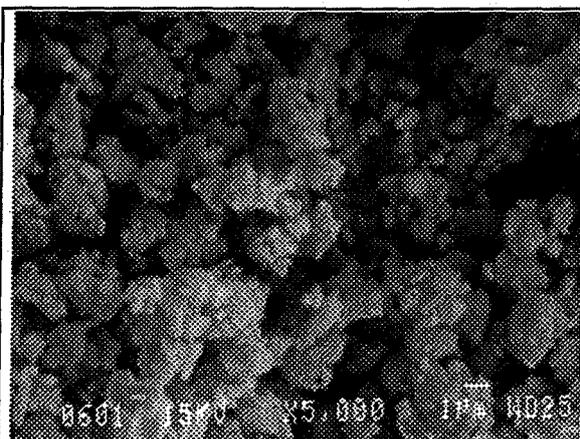


Photo III.9

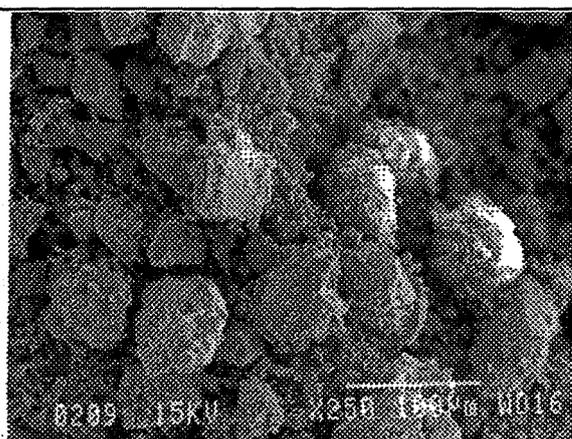


Photo III.10

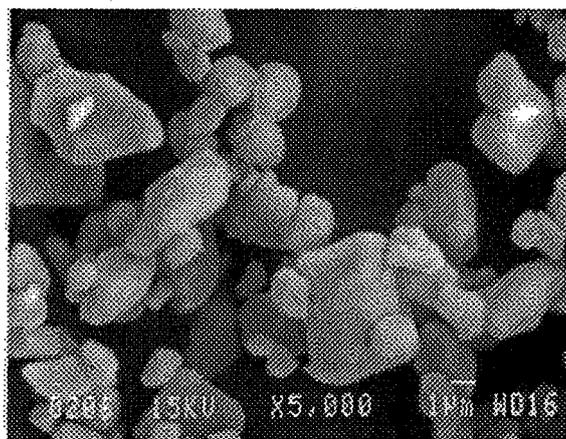


Photo III.11

Photographies M.E.B. III.9 à III.11 : $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 1% calciné à 800°C (III.9), 1200°C (III.10) et à 1000 °C à 5°C/min (III.11).

Il apparait alors que les conditions de calcination données dans le protocole du 1.2.2. permettent d'obtenir la "meilleure" morphologie du luminophore.

En effet, en dessous et au dessus de 1000°C, nous observons toujours une distribution bimodale de taille de grains avec des grains de faible et de forte taille. Pour 1000°C, la répartition est monomodale. Il semble donc que le phénomène de grossissement des grains passe par un optimum pour lequel tous les grains ont une taille voisine. Ceci peut s'interpréter par le fait que les gros grains semble croître au détriment des petits. L'optimum en taille semble correspondre à la taille des agglomérats du composé de départ (3 - 5 µm).

2.1.3. Influence de la taille des agglomérats

D'après ce qui précède, il semble que la taille des agrégats du composé de départ ait une influence sur le résultat final. Afin de vérifier si tel est le cas ou non, nous appliquerons le protocole opératoire du 1.2.2. à des échantillons de $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ respectivement $\text{LaCeT} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dont la granulométrie des agrégats de départ sera comprise dans deux tranches différentes: l'une sera comprise entre 400 et 500 μm et l'autre entre 0 et 20 μm . Les échantillons sont obtenus par tamisage du précipité de départ qui aura préalablement été séché puis broyé grossièrement dans un mortier en agate.

Après traitement nous ne remarquons aucune différence entre la taille finale des grains obtenus à partir des échantillons de granulométrie différente, aussi bien pour LaPO_4 que pour LaCeT .

Ainsi, la taille des agglomérats du composé de départ n'a pas d'influence sur la taille finale des grains de LaPO_4 ou LaCeT obtenus après ajout de Li_2CO_3 et traitement selon le protocole du 1.2.2.

2.2. Influence de Li_2CO_3 sur le comportement thermique

2.2.1. Etude du mélange non traité

Les analyses par T.G.-D.S.C. de mélanges $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à différents pourcentages non traités sont représentées sur les figures III.4 à III.5.

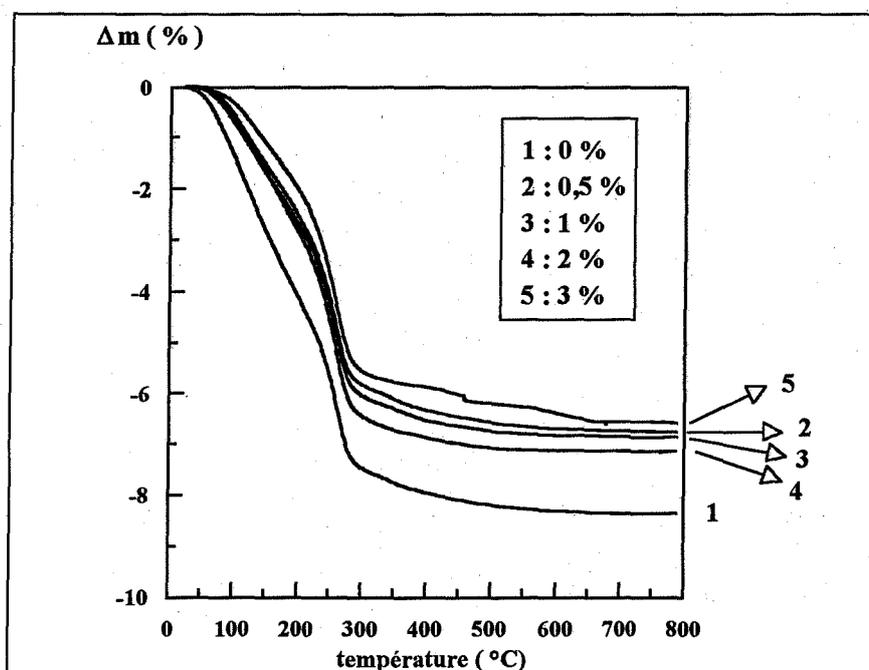


Fig. III.4: TG du mélange $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à divers %

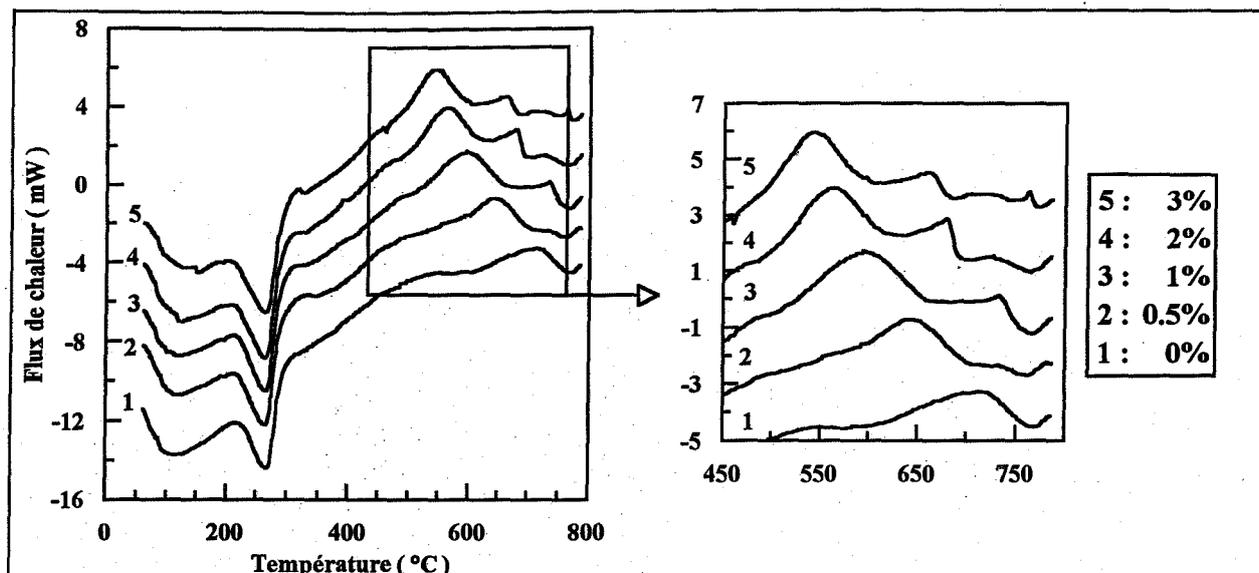


Fig. III.5: analyse D.S.C. du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à divers %

Plusieurs observations se dégagent :

- * la position en température et l'intensité des effets endothermiques correspondant à la déshydratation ne varient pas avec le pourcentage de Li_2CO_3 ajouté ;
- * la position du maximum du pic caractéristique de la précipitation de la phase monoclinique est décalée vers les plus faibles températures à mesure que le pourcentage de Li_2CO_3 ajouté augmente, parallèlement nous constatons une augmentation de son intensité avec le pourcentage d'ajout ;
- * à partir de 1 % d'ajout, nous distinguons un effet faiblement exothermique consécutif à la précipitation de phase et dont la position se décale vers les faibles températures à mesure que le pourcentage de Li_2CO_3 ajouté augmente ;
- * les variations de masse restent constantes pour chaque effet en fonction du pourcentage de Li_2CO_3 ajouté, en particulier nous ne distinguons pas de variations de masse au cours de la précipitation de phase.

Nous remarquons dès à présent que l'ajout de Li_2CO_3 a une influence, dépendante du pourcentage d'ajout, sur la précipitation de la phase monoclinique. Nous l'interpréterons ultérieurement.

Remarque

Nous avons vérifié que le décalage en température n'était pas lié à la méthode de préparation des mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ puisque celle-ci passe par une étape de mélange dans l'éthanol.

Un échantillon préparé selon le même protocole mais sans ajout ne présente pas de décalage en température du pic lié à la précipitation de la phase monoclinique.

2.2.2. Etude du mélange calciné

Nous avons étudié par A.T.D. des mélanges à différents pourcentages aux différents stades du protocole du 1.2.2., c'est-à-dire après traitement thermique, avant et après lavage à l'acide. Les résultats sont reportés sur les figures III.6 à III.7 et montrent :

- * pour 3 % d'ajout d'un effet endothermique réversible à 1130°C dont l'intensité augmente avec le pourcentage de Li_2CO_3 ajouté ;
- * la disparition de cet effet quel que soit le pourcentage d'ajout après lavage à l'acide nitrique ;

L'analyse par TG haute température montre qu'il n'y a pas de perte de masse associée à cet effet.

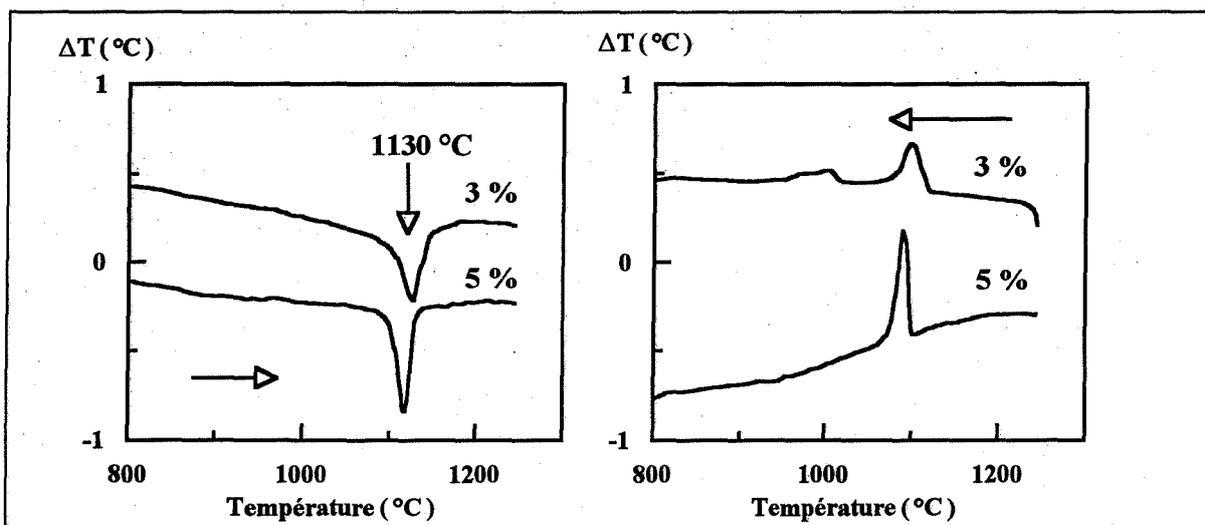


Figure III.6: A.T.D. (montée et descente) de mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 3 et 5 % calcinés à 1000 °C

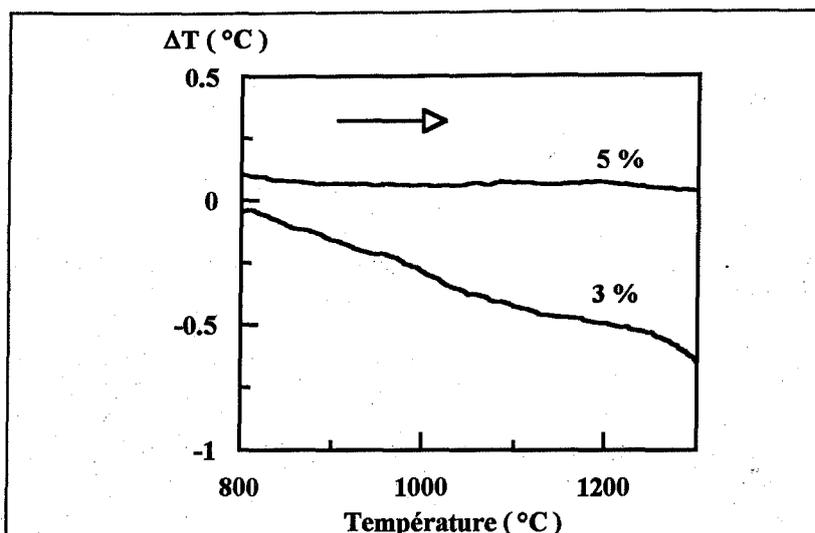


Figure III.7: A.T.D. de mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 3% et 5 % calcinés à 1000 °C puis lavé à l'acide

L'effet que nous venons de décrire n'a pas pu être mis en évidence pour des ajouts de Li_2CO_3 inférieurs à 3 % (massiques).

Nous pouvons dès à présent relier cet effet à l'influence de Li_2CO_3 puisqu'après calcination l'A.T.D. de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ ne présente aucun effet thermique.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons lavés et non lavés ne permet pas de mettre en évidence la disparition d'une phase cristalline ni de détecter une variation de surface des raies de diffraction de LaPO_4 .

2.3. Influence sur les spectres infrarouge

L'étude par infrarouge de différents mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ après traitement thermique avant et après lavage à l'acide conduit aux spectres des figures III.8 à III.9 .

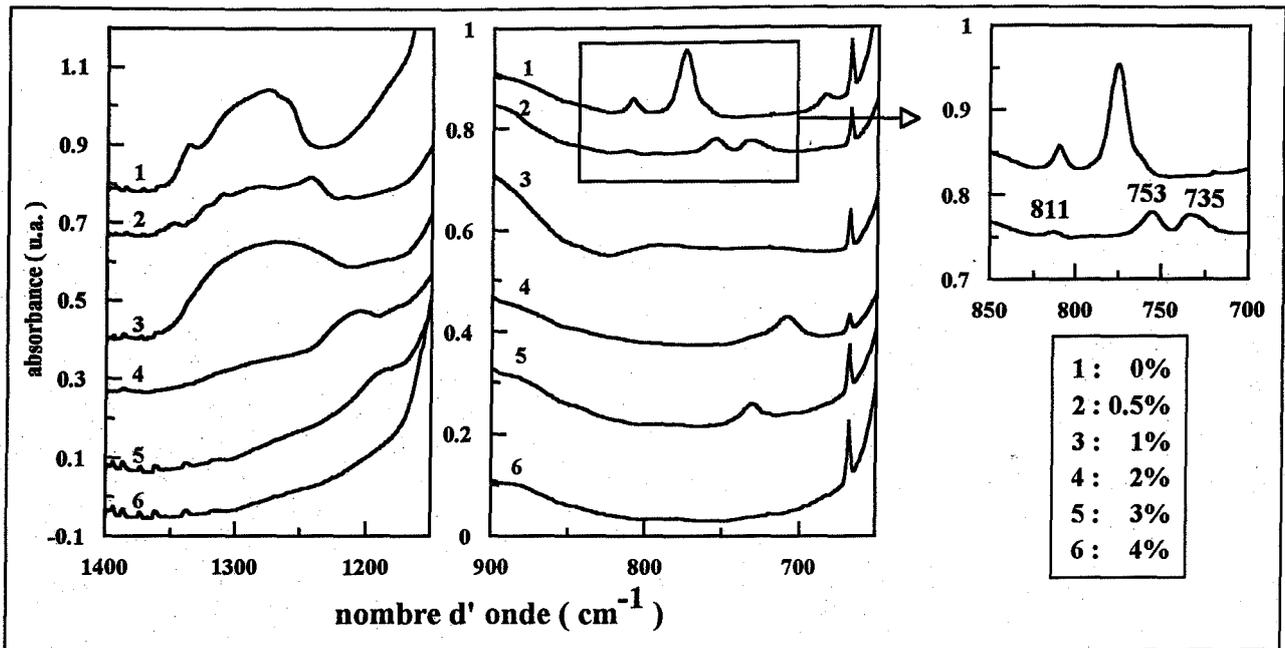


Figure III.8 : spectres IR.T.F. de mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ calcinés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (1h, $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

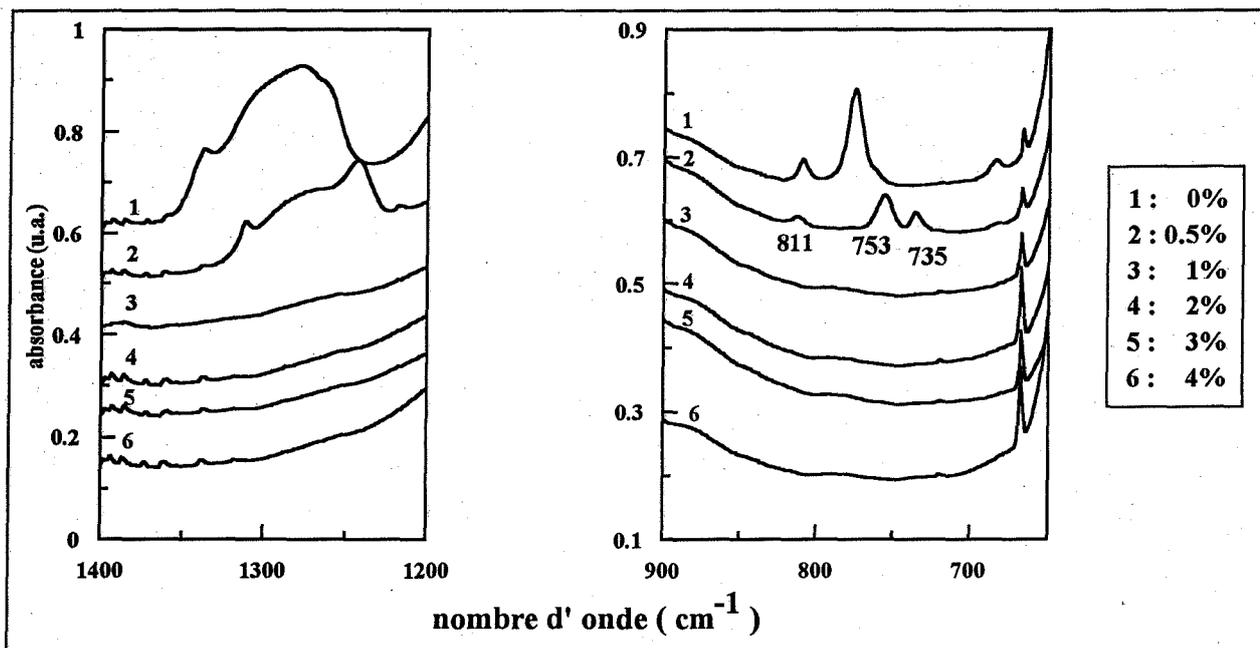


Figure III.9: spectres IR.T.F. de mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ calcinés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (1h, $2^\circ\text{C}/\text{min}$) puis lavé à l'acide nitrique (20 %).

Pour les mélanges calcinés non lavés, nous remarquons :

- * la disparition progressive, à mesure que la teneur en Li_2CO_3 ajouté augmente, d'une large bande d'absorption entre 1350 et 1200 cm^{-1} ;

- * la présence de différentes bandes d'absorption de faible intensité entre 900 et 650 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'ajout et dont les fréquences sont reportées dans le tableau III.4.

% Li_2CO_3	0	0,5	1	2	3	4
Fréquences des bandes entre 900 et 650 cm^{-1}	811	811	/	709	735	/
	770	753				
		735				

Tableau III.4 : position des bandes IR dans les mélanges non lavés en fonction du pourcentage d'ajout de Li_2CO_3

Pour les mélanges calcinés puis lavés, nous remarquons :

- * la persistance des bandes d'absorption observées précédemment pour les mélanges à 0 et 0,5 % d'ajout ;
- * la disparition presque totale de toutes les bandes d'absorption pour les mélanges à 1, 2, 3 et 4 %.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons correspondants ne permet pas de mettre en évidence de phase cristalline autre que LaPO_4 monoclinique.

Ainsi, il semble que l'ajout de Li_2CO_3 conduise à la formation de phases de nature différente selon le pourcentage d'ajout et dont la solubilité dans l'acide nitrique est variable.

Tous les résultats que nous venons d'exposer dans cette partie pour les mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ sont identiques pour les mélanges $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$.

2.4. Conclusion

L'ajout de Li_2CO_3 au composé de départ ($\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$) entraîne après le traitement du protocole 1.2.2. une modification de la morphologie du composé final qui est fonction du pourcentage d'ajout.

Conjointement, nous constatons des modifications, également fonction du pourcentage d'ajout, du comportement thermique et des spectres infrarouge en cours et après traitement (avant et après lavage) du mélange par rapport à ceux du composé seul (voir Chapitre I).

"L'action" de Li_2CO_3 apparait alors comme étant fonction du % ajouté au composé de départ.

Ces premiers résultats expérimentaux semblent indiquer l'existence d'un lien entre les modifications d'ordre morphologique et celles du comportement thermique et des spectres infrarouge.

Dans la suite de notre travail, nous allons donc nous attacher à interpréter chacune des modifications observées. Notre but final est l'interprétation du grossissement des grains.

Les points essentiels que nous allons aborder dans les trois parties suivantes (III.3, III.4 et III.5) sont resumés dans le tableau III.5.

	Points abordés
Partie III.3	<p>Interprétation des modifications du comportement thermique:</p> <ul style="list-style-type: none"> *Influence de Li_2CO_3 sur la précipitation de la phase monoclinique * Etude de la réaction entre Li_2CO_3 et LaPO_4.
Partie III.4	<p>Interprétation des modifications des spectres I.R.T.F. du mélange et caractérisation des phases formées:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Role de Li_3PO_4 et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; * Etude des réactions primaires (réactions de Li_3PO_4, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et LaPO_4 entre eux), identification des produits de réaction; * Etude des réactions secondaires (réaction des produits des réactions primaires avec Li_3PO_4, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et LaPO_4), identification des produits de réaction; * Influence de la quantité de Li_2CO_3 ajoutée.
Partie III.5	<p>Interprétation des modifications de la morphologie:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Rôle des composés formés en surface des grains; * Interprétation du grossissement des grains.

Tableau III.5: points abordés dans les parties III.3, III.4 et III.5 du chapitre III.

3. Etude et interprétation des modifications du comportement thermique

3.1. Influence de l'ajout de Li_2CO_3 sur la précipitation de la phase monoclinique

Nous avons constaté au 2.2.1. une influence en fonction du pourcentage de Li_2CO_3 sur la précipitation de la phase monoclinique de LaPO_4 et LaCeT qui se manifeste par un décalage vers les plus faibles températures du pic endothermique correspondant à cette transformation. Le décalage observé correspond à un effet accélérateur de l'ajout sur la précipitation de la phase monoclinique. Nous allons donc étudier cet effet cinétique.

3.1.1. Effet cinétique de l'ajout sur la précipitation de la phase monoclinique

En utilisant la même méthode expérimentale qu'au §4.2.1. du Chapitre I, nous avons étudié l'évolution du degré d'avancement à 550°C sous air de la précipitation de la phase monoclinique dans le mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 1 %. La courbe obtenue est représentée sur la figure III.10.

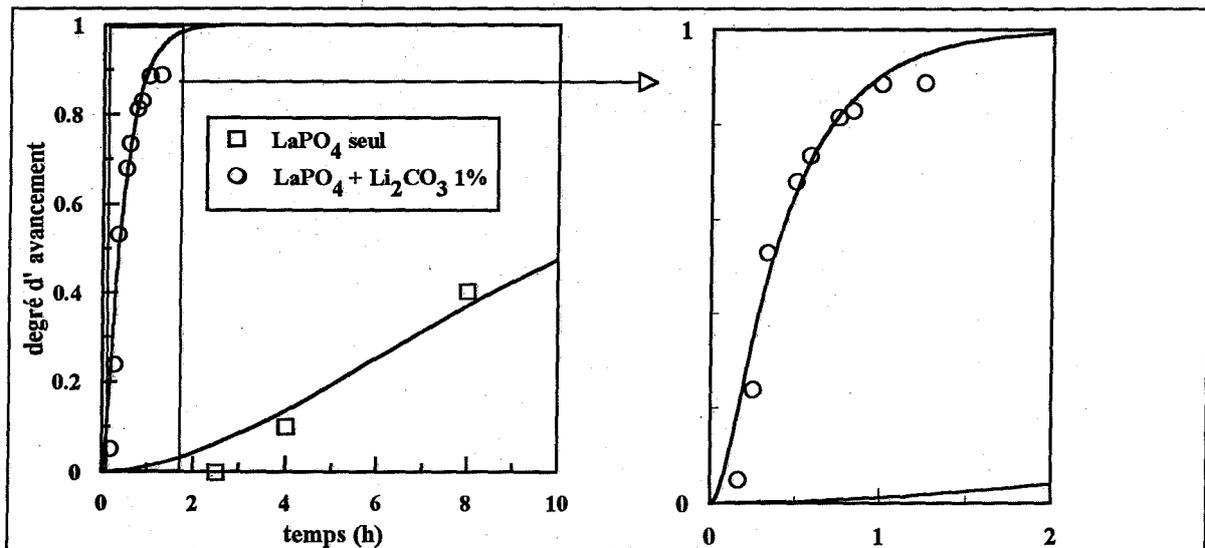


Figure III.10 : influence de l'ajout de 1 % de Li_2CO_3 sur le degré d'avancement de précipitation de la phase monoclinique en fonction du temps (550°C sous air statique), point expérimentaux et courbes théoriques

Par comparaison avec la courbe obtenue au 4.2.1. pour LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ dans les mêmes conditions de traitement, nous constatons une très nette accélération de la cinétique de la transformation dans le mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 1 %.

En utilisant le modèle de la transformation et la méthode décrite au §4.2.1. du Chapitre I, il est possible de déterminer le paramètre A_S du modèle et la constante C (constante de proportionnalité en θ et t) pour la courbe théorique de la transformation pour le mélange avec

Li_2CO_3 . Nous pouvons alors comparer directement les valeurs de v et γ à celles du composé seul. Nous obtenons alors :

$$v_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 38 v_{550} \quad \text{et} \quad \gamma_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 27 \gamma_{550}$$

Les indices Li_2CO_3 et 550 correspondent au mélange $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 1 % respectivement au composé sans ajout calciné à 550 °C.

Ces résultats amènent 2 constatations :

- * l'ajout de Li_2CO_3 provoque une très nette augmentation de la vitesse spécifique de croissance (facteur 38) et de la fréquence de germination (facteur 27) de la phase monoclinique;
- * la vitesse spécifique de croissance est proportionnellement plus augmentée que la fréquence de germination.

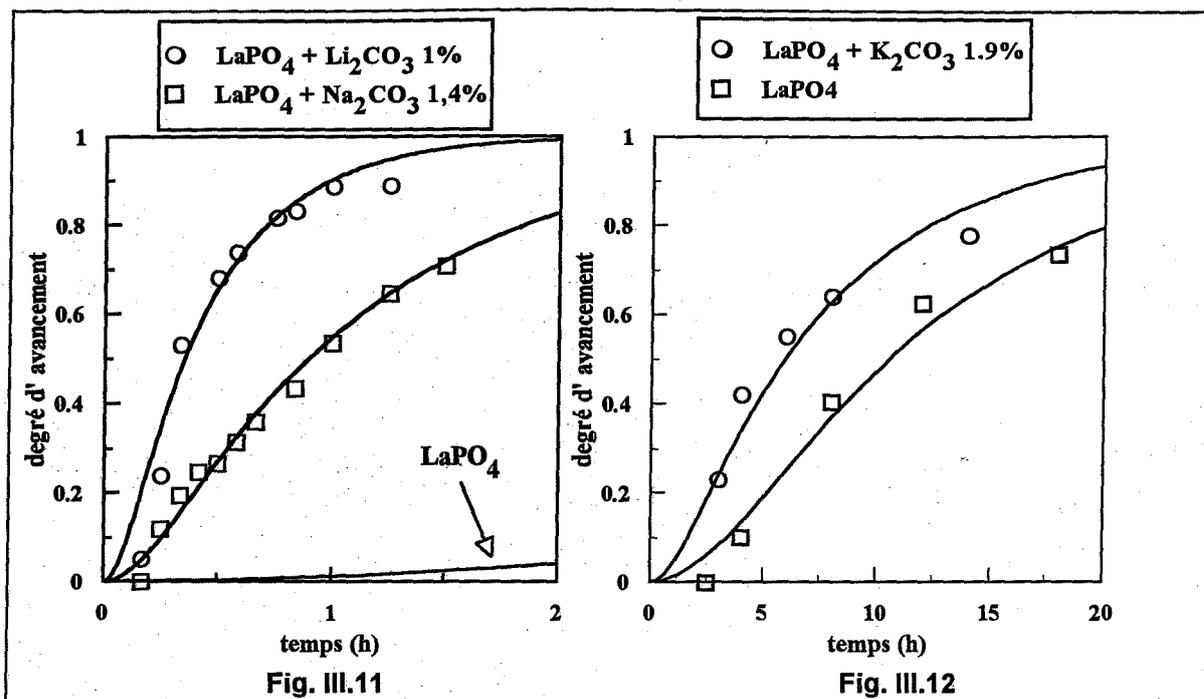
v et γ sont modifiées par l'ajout de Li_2CO_3 .

Une cause possible peut être la formation d'une solution solide par introduction de lithium dans le réseau de LaPO_4 : le lithium a un faible rayon ionique (0,9 Å) ce qui peut faciliter sa diffusion au cours du traitement^[3].

3.1.2. Influence de la taille du cation

En vue de vérifier l'hypothèse éventuelle d'une diffusion d'un élément étranger dans le réseau, nous avons étudié la cinétique de la précipitation de phase pour des mélanges $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et K_2CO_3 à teneur atomique en cation par rapport au lanthane équivalente à celle du mélange avec Li_2CO_3 .

Nous avons choisi le sodium et le potassium sous forme de carbonate car leurs rayons ioniques sont différents (1,16 Å pour Na^+ et 1,52 Å pour K^+ ^[3]). Les courbes cinétiques obtenues pour ces mélanges sont reproduites sur les figures III.11 et III.12.



Figures III.11 et III.12: influence de la taille du cation du carbonate ajouté sur la cinétique de la précipitation de la phase monoclinique en fonction du temps (550 °C sous air statique)

Nous observons dans les 2 cas un effet accélérateur de l'ajout par rapport au composé sans ajout. Il est plus prononcé avec Na₂CO₃ qu'avec K₂CO₃ mais moins qu'avec Li₂CO₃.

Comme dans le paragraphe précédent, nous pouvons déterminer les facteurs multiplicatifs de v et γ dans chaque cas. Nous les avons reportés dans le tableau récapitulatif III.6.

Ajout (% atomique, par rapport à La)	Taille du cation (Å)	Facteur multiplicatif par rapport au composé sans ajout (550°C, sous air)	
		v	γ
Li ₂ CO ₃ (6,4)	0,9	38	27
Na ₂ CO ₃ (6,4)	1,16	17	10
K ₂ CO ₃ (6,4)	1,52	3	1,5

Tableau III.6: facteurs multiplicatifs de la vitesse de croissance et de la fréquence de germination suivant la nature du cation du carbonate, par rapport au composé sans ajout

Les valeurs des coefficients multiplicatifs de v et γ par rapport au composé seul diminuent à mesure que la taille du rayon ionique du cation du carbonate augmente.

Il semble donc bien que l'effet accélérateur de l'ajout de Li_2CO_3 sur la précipitation de la phase hexagonale puisse s'interpréter comme lié à la diffusion de lithium dans le réseau du composé de départ au cours du traitement.

Nous avons de plus constaté que l'augmentation du pourcentage d'ajout contribue à accélérer la cinétique de la transformation (décalage du pic exothermique correspondant vers les plus faibles températures), ce qui va dans le sens de notre hypothèse, le pourcentage de lithium pouvant diffuser augmentant alors.

Nous reviendrons plus tard sur la diffusion du lithium dans le réseau nous tenterons, en particulier, de déterminer la nature de la solution solide formée.

3.1.3. Conclusion

L'ajout de Li_2CO_3 au composé de départ ($\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{LaCeT}, x\text{H}_2\text{O}$) contribue à accélérer la précipitation de la phase monoclinique.

Cet effet peut s'interpréter par la formation d'une solution solide, dont il nous faudra déterminer la nature, par diffusion du lithium dans le composé, ce qui entraîne des modifications des propriétés physico-chimiques du phosphate de lanthane.

Ces modifications ont un effet sur la vitesse spécifique de croissance et la fréquence de germination de la phase monoclinique.

3.2. Modification du comportement thermique après calcination : interprétation

Nous allons maintenant étudier la réaction "chimique" entre Li_2CO_3 et LaPO_4 . Nous identifierons les produits de cette réaction, ce qui nous permettra d'attribuer l'effet endothermique réversible à 1130°C mis en évidence au §2.2.2. de ce Chapitre.

Nous utiliserons pour notre étude des mélanges à teneurs massiques en Li_2CO_3 supérieures ou égales à 5 %. Nous pourrons ainsi négliger l'influence de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ présent en excès dans $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et qui, comme nous le verrons dans l'étude de la partie 4 de ce chapitre, peut également réagir.

3.2.1. Réaction entre Li_2CO_3 et LaPO_4

La réaction de la monazite avec le carbonate de sodium a fait l'objet de nombreux travaux^[6-10]. Elle a été étudiée de manière plus détaillée dans le cas d'autres phosphates de terre rare qui réagissent avec le carbonate de sodium ou de potassium selon^[11]:



Ln : La, Gd, Ce

M : Na ou K.

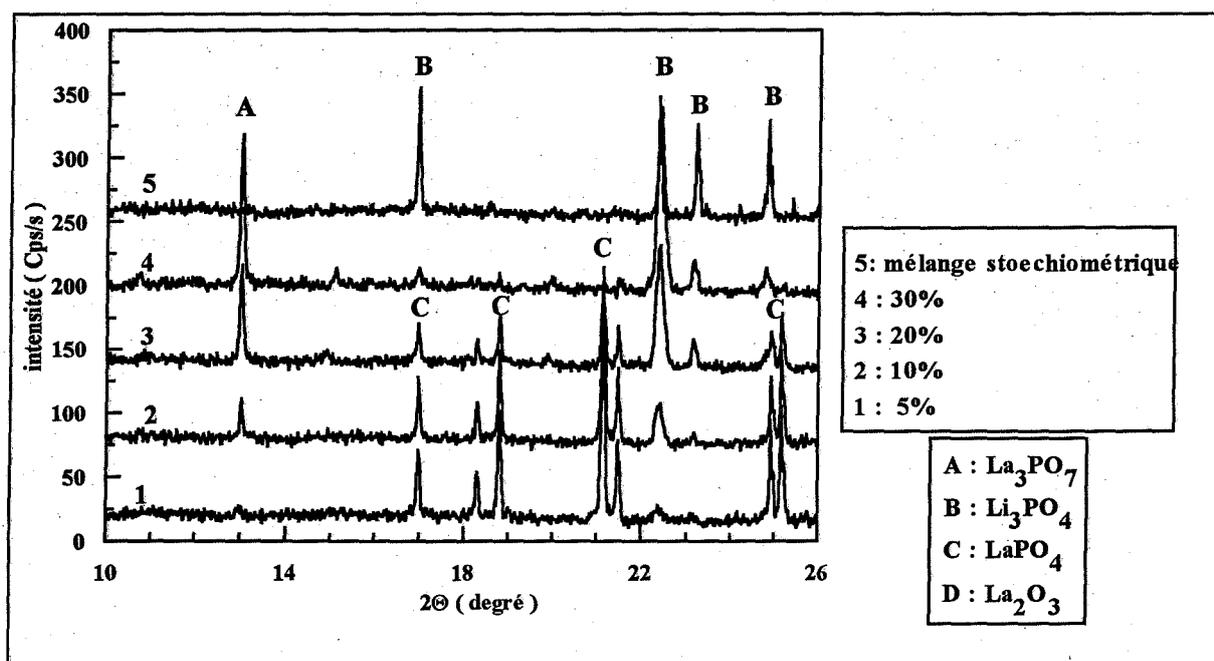
Nous ne disposons toutefois pas de données concernant une éventuelle réaction entre les phosphates de terres rares et le carbonate de lithium.

Nous allons donc vérifier si une telle réaction a lieu avec le phosphate de lanthane hydraté.

3.2.1.1. Identification des composés formés : analyse par diffraction de rayons X

Nous avons analysé par diffraction des rayons X après calcination à 1000°C (1 h, 2°C/min) des mélanges $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ avec une proportion massique croissante de Li_2CO_3 jusqu'à la proportion stoechiométrique de la réaction (1) (le Na_2CO_3 est ici remplacé par Li_2CO_3).

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure III.13.



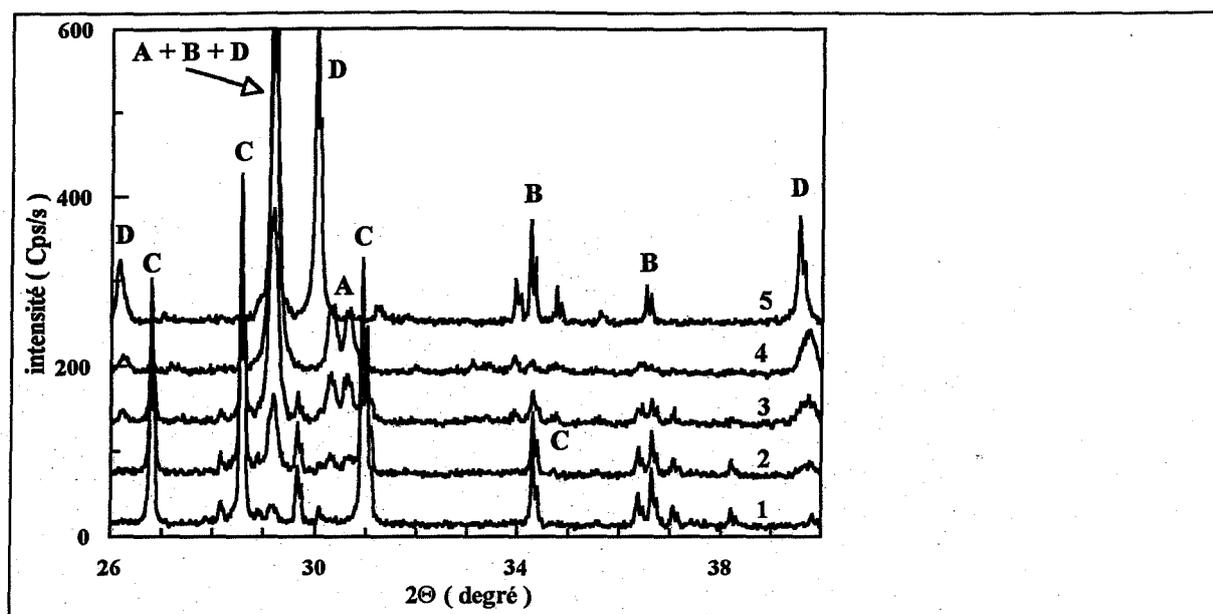


Figure III.13 : diffractogrammes de mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à différentes teneurs calcinés à 1000°C (1 h).

Pour les mélanges à 5, 10, 20 et 30 % massiques de Li_2CO_3 , 3 phases cristallisées sont mises en évidence après indexation des raies par comparaison à des diffractogrammes références :

- * LaPO_4 sous sa forme monoclinique
- * Li_3PO_4 sous sa forme monoclinique
- * La_3PO_7 (oxyphosphate de lanthane).

Les surfaces de chacune des raies de diffraction de LaPO_4 diminuent à mesure que le pourcentage de Li_2CO_3 augmente dans le mélange initial, parallèlement celles des raies caractéristiques de Li_3PO_4 et La_3PO_7 augmentent. Nous ne détectons pas de Li_2CO_3 cristallisé ni d'autres phases.

Pour le mélange stoechiométrique, nous n'observons que les raies caractéristiques de Li_3PO_4 et La_2O_3 .

Ces premiers résultats montrent qu'il y a bien réaction entre $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ et Li_2CO_3 . La nature des composés formés dépend des proportions massiques de chaque constituant du mélange.

3.2.1.2. Analyse par T.G.-D.S.C.

Les mélanges précédents ont été analysés en T.G.-D.S.C. La figure III.14 représente, à titre d'exemple, les courbes obtenues pour le mélange à 10 % massiques en Li_2CO_3 .

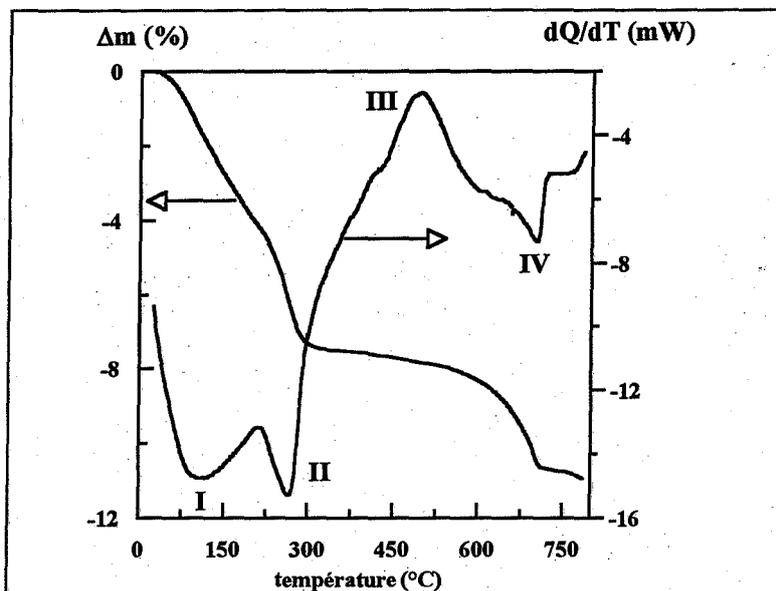


Figure III.14: TG D.S.C. du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 10 %

Nous distinguons 4 effets thermiques que nous pouvons interpréter (fig.III.14):

- * les pics I et II entre 25 et 300°C sont liés à la déshydratation du phosphate de lanthane ;
- * le pic III entre 425 et 550°C correspond à la précipitation de LaPO_4 sous sa forme monoclinique ;
- * le pic IV entre 550 et 700°C, auquel est associé une perte de masse et dont l'intensité augmente avec le pourcentage de Li_2CO_3 dans le mélange, correspond à la réaction entre LaPO_4 et Li_2CO_3 et non pas à la simple décomposition de Li_2CO_3 qui a lieu à température plus élevée (725°C) et sur une plage de température moins large (figure III.15).

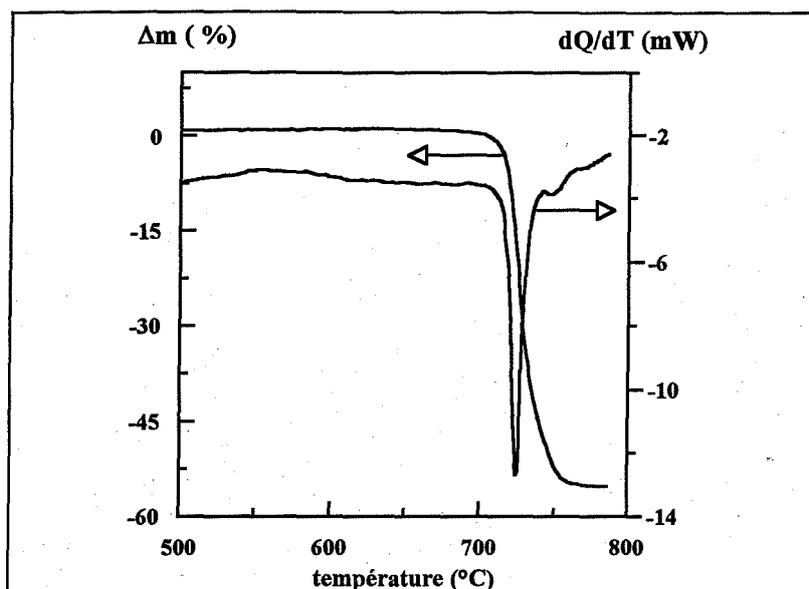
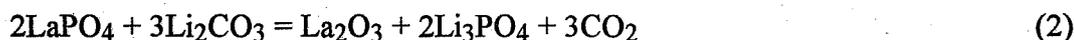


Figure III.15: TG D.S.C. de Li_2CO_3

A partir des valeurs de la perte de masse associée au dernier effet, nous trouvons, pour chacun des mélanges que la proportion molaire de CO_2 se dégageant correspond aux proportions données par la réaction (1) dans le cas où $M=\text{Li}$ et $\text{Ln}=\text{La}$ c'est à dire pour:



Il nous reste alors à interpréter la formation de La_3PO_7 dans les mélanges non stoechiométriques.

3.2.1.3. Réaction entre LaPO_4 et La_2O_3

La_3PO_7 est un oxyphosphate de lanthane dont la structure monoclinique a été décrite pour la première fois par SERRA^[12].

Les oxyphosphates de terres rares peuvent être synthétisés par réaction solide-solide entre les orthophosphates de terres rares et les oxydes de terres rares selon^[12-13] :



Ln: lanthanide

Dans les études réalisées sur La_3PO_7 , les auteurs utilisent pour leur synthèse, du LaPO_4 sous sa forme monoclinique. C'est la raison pour laquelle nous avons vérifié si une telle réaction avait lieu avec $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sa réactivité pouvant être différente.

Le diffractogramme d'un mélange stoechiométrique de LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ et de La_2O_3 (commercial) calciné à 1000°C pendant 1 h montre bien les raies caractéristiques de La_3PO_7 .

Ainsi, la formation de La_3PO_7 dans les mélanges sous stoechiométriques peut s'interpréter par la réaction entre La_2O_3 produit au cours de la réaction (2) et LaPO_4 présent en excès:



L'absence de La_2O_3 dans les différents mélanges sous stoechiométriques et la diminution de la teneur en LaPO_4 avec le pourcentage de Li_2CO_3 l'attestent.

Dans le cas de la réaction de LaCeT , $x\text{H}_2\text{O}$ avec Li_2CO_3 , l'oxyphosphate formé est très certainement une solution solide de substitution du lanthane par le cérium et le terbium, les oxyphosphates de ces éléments ayant même structure que La_3PO_7 [12-13].

Remarque

La courbe D.T.G. de la figure III.14 indique que la perte de masse correspondant à la réaction entre Li_2CO_3 et LaPO_4 "débute" dans la zone de température dans laquelle a lieu la précipitation de la phase monoclinique.

Il nous faut alors nous interroger sur le lien éventuel qu'il peut y avoir entre ces 2 réactions. En effet, l'accélération de la précipitation de la phase monoclinique pourrait être une conséquence de la réaction entre Li_2CO_3 et LaPO_4 .

Pour vérifier une telle éventualité, nous avons procédé à l'analyse par T.G.-D.S.C. d'un mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 3 % sous balayage de CO_2 pur. Nous ne remarquons pas de décalage en température de l'effet endothermique lié à la précipitation de la phase monoclinique. La cinétique de celle-ci reste alors inchangée. Il ne semble donc pas y avoir de lien direct entre ces 2 réactions.

Il conviendrait toutefois, pour l'affirmer avec plus de certitude, d'effectuer des mesures précises de la cinétique de la précipitation de phase sous atmosphère de CO_2 à des pressions éventuellement plus élevées et les comparer aux résultats obtenus sous air.

3.2.2. Etude de la solubilité et du comportement thermique de La_3PO_7 et Li_3PO_4 .

Il nous faut étudier la solubilité dans l'acide et le comportement thermique de La_3PO_7 et Li_3PO_4 pour savoir si l'effet endothermique irréversible observé au § 2.2.2. est à relier à l'un des ces composés.

3.2.2.1. Solubilité de La_3PO_7 et Li_3PO_4 dans l'acide

L'analyse par diffraction des rayons X, avant et après lavage à l'acide, d'un mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 20 % massiques calciné à 1000°C donne les diffractogrammes de la figure III.16.

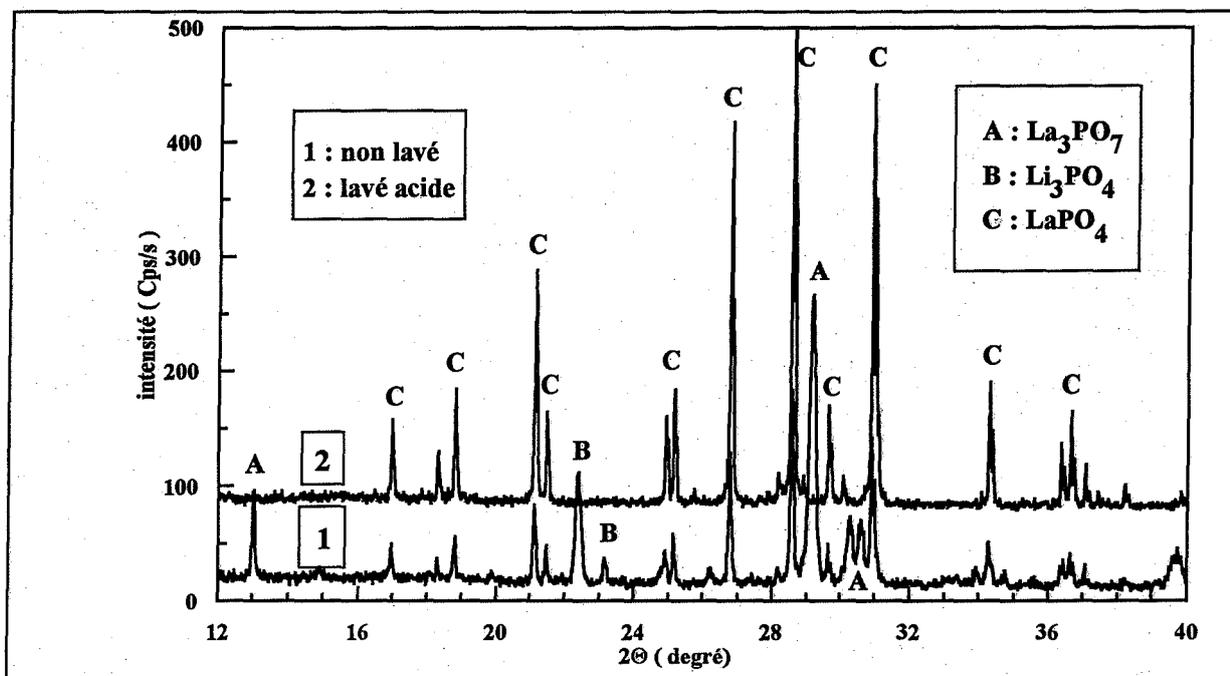


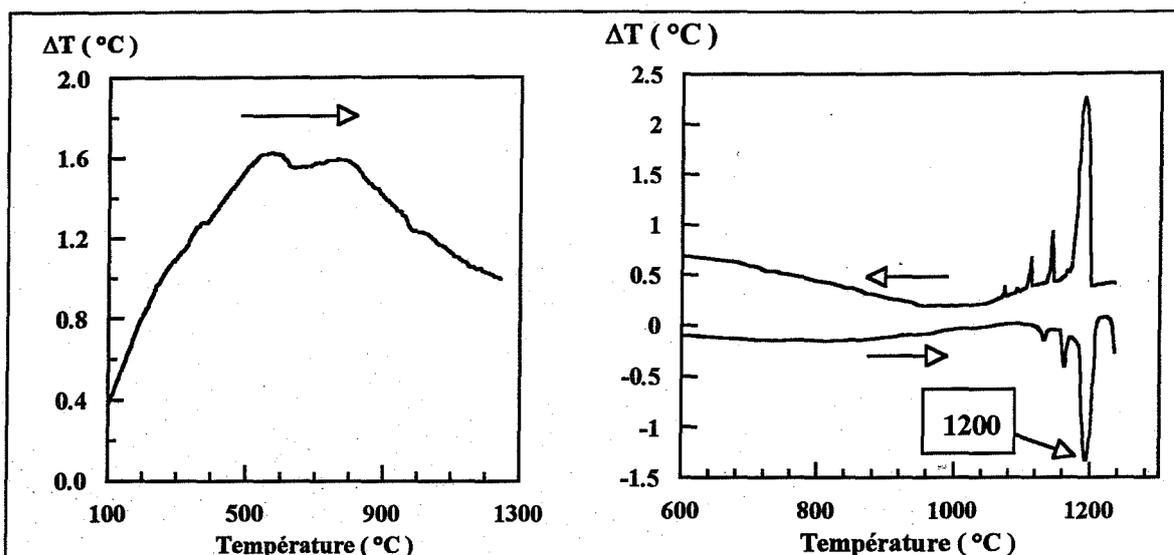
Figure III.16: diffractogrammes du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 20 % calciné (1000°C) avant et après lavage à l'acide.

Nous constatons qu'après lavage à l'acide nitrique à 20 % à 80°C (conditions du protocole du 1.2.2.), les raies de diffraction caractéristiques de La_3PO_7 et Li_3PO_4 ont disparu. Seules les raies caractéristiques de LaPO_4 sous sa forme monoclinique persistent.

La_3PO_7 et Li_3PO_4 sont donc solubles dans l'acide et l'effet endothermique observé au 2.2.2. est alors à relier à l'un de ces deux composés ou à un composé amorphe ayant pu se former.

3.2.2.2. Analyses Thermiques Différentielles de La_3PO_7 et Li_3PO_4

Les analyses thermiques différentielles de La_3PO_7 et Li_3PO_4 sont reproduites sur les figures III.17 et III.18. Le Li_3PO_4 utilisé est un produit commercialisé par Aldrich.

Figures III.17: ATD de La_3PO_7 Fig. III.18: A.T.D. de Li_3PO_4

Nous remarquons que Li_3PO_4 présente un très fort effet endothermique réversible à 1200°C précédé de 2 autres effets également endothermiques et réversibles, mais moins intenses. La_3PO_7 ne présente pas d'effet thermique.

L'effet observé sur Li_3PO_4 correspond, d'après les données de la littérature, à sa fusion^[14].

3.2.3. Formation d'une solution solide par réaction entre LaPO_4 et Li_3PO_4

Les phosphates de terres rares réagissent entre 1000 et 1200°C avec les phosphates de sodium (Na_3PO_4) et potassium (K_3PO_4) pour donner deux types de composés différents^[15-19]:



ou :



avec : M : Na, K

Ln : terre rare.

Les composés de type (2) n'ont pu être mis en évidence que pour les terres rares du terbium au lutétium^[15]. Les divers travaux effectués sur ces réactions et composés n'indiquent toutefois pas si les phosphates de terres rares réagissent avec le phosphate de lithium. Nous allons vérifier si tel est le cas entre le phosphate de lanthane et Li_3PO_4 .

3.2.3.1. Analyse par diffraction de rayons X

Nous avons procédé à l'analyse par diffraction de rayons X de plusieurs mélanges $\text{LaPO}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$ (de 30, 40, 50, 60 et 70 % massiques en Li_3PO_4) après calcination à 1000°C pendant 24 h.

Les diffractogrammes obtenus, même avec un temps d'enregistrement élevé et un pas angulaire très faible pour augmenter la résolution, ne présentent que les raies caractéristiques de LaPO_4 et Li_3PO_4 .

Un dosage des phases présentes (LaPO_4 et Li_3PO_4) en utilisant comme étalon interne du ZnO , dont la raie à plus forte intensité ne se superpose pas à celles des 2 composés, ne permet pas de détecter la présence d'une phase amorphe dans la limite de 3 à 4 % en masse de cette phase (limite de détection de cette méthode).

Nous n'observons pas non plus de variations des paramètres de maille de LaPO_4 ni de Li_3PO_4 dans les divers mélanges par rapport à ces mêmes composés traités seuls dans les mêmes conditions.

3.2.3.2. Analyse Thermique Différentielle

Les résultats précédents ne permettent pas de conclure quant à l'éventualité de la formation d'une solution solide entre LaPO_4 et Li_3PO_4 .

Nous avons par conséquent étudié par A.T.D., après calcination à 1000°C pendant 1 h, des mélanges $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LaPO}_4$ à teneur en LaPO_4 croissante (de 0,5 à 7 % atomique de La ajouté par rapport au lithium). Le phosphate de lanthane ajouté est sous sa forme monoclinique ce qui se rapproche le plus des conditions réelles dans le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ puisque Li_3PO_4 n'apparaît qu'après que la forme monoclinique de LaPO_4 ait précipité.

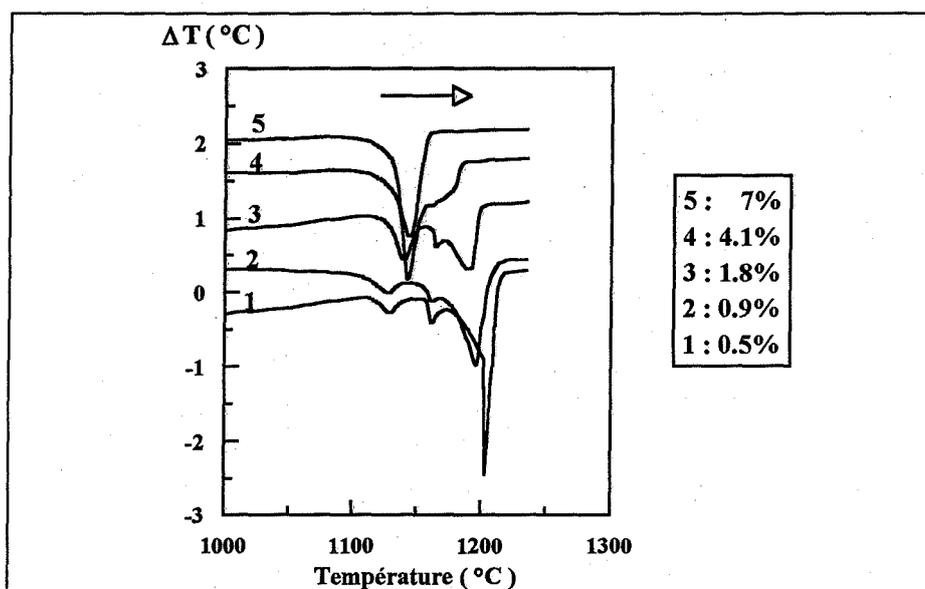


Figure III.19: A.T.D. de mélange à différents % (% atomique de Li/La) calciné à 1000°C (1h)

Les thermogrammes (figure III.19) indiquent une évolution significative :

- * à mesure que le pourcentage de La ajouté augmente, l'effet lié à la fusion de Li_3PO_4 diminue en intensité alors qu'un autre effet à 1130°C augmente en intensité;
- * pour un ajout à 7 % atomiques de La, il n'y a plus qu'un effet endothermique à 1130°C .

Chacun des effets est réversible.

Il semble qu'il y ait une modification du phénomène de fusion de Li_3PO_4 , en particulier de sa température, avec le pourcentage de LaPO_4 ajouté. Nous remarquons de plus que cette température pour le mélange à 7 % de La est de 1130°C . C'est exactement la température de l'effet observé au 2.2.2. dans le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 3 %.

Une explication possible de l'abaissement de la température de fusion est la diffusion de Li, en très faible quantité, dans LaPO_4 . Le La ayant un rayon ionique plus élevé ($1,2 \text{ \AA}^{[3]}$) que le Li, une diffusion de celui-ci dans Li_3PO_4 semble peu probable.

Remarque

D'après les résultats du Chapitre I, nous savons que $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ contient du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en excès.

Nous avons donc vérifié si la présence ou non de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ avait une influence sur les résultats des A.T.D. que nous venons de présenter. Pour cela, nous avons préparé des mélanges dans les mêmes proportions mais en utilisant du $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ préalablement "lavé" avec du dodécyl sulfate de sodium, ce qui a pour effet d'éliminer $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (voir Chapitre I).

Les résultats d'A.T.D. obtenus dans ces conditions sont alors identiques à ceux précédemment présentés. La présence ou non de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ n'a donc pas d'influence.

3.3. Conclusion

L'étude menée dans cette partie nous permet l'interprétation des modifications du comportement thermique du mélange Li_2CO_3 et $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ par rapport au phosphate de lanthane seul.

La précipitation de la phase monoclinique est accélérée, très vraisemblablement, par diffusion du lithium dans le phosphate de lanthane.

Li_2CO_3 et LaPO_4 réagissent globalement selon :



Si LaPO_4 est présent en excès, une deuxième réaction a lieu :



Le phosphate de lithium formé fond à 1130 °C. Il s'agit probablement d'une solution solide sous stoechiométrique en Li.

Li_3PO_4 et La_3PO_7 ne sont plus présent dans les mélanges à 3% et plus après traitement du protocole du § 1.2.2.

4. Interprétation des causes des modifications des spectres infrarouge à transformée de Fourier : identification des phases en présence

Cette partie sera consacrée à l'identification de toutes les phases cristallisées ou amorphes, autres que celles décrites dans la partie III.3, qui peuvent se former au cours du traitement thermique du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$.

Comme l'indiquent les résultats expérimentaux du 2.3., elles peuvent être mises en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier puisqu'elles présentent des bandes d'absorption entre 900 et 650 cm^{-1} .

Ces premiers résultats ne suffisent cependant pas à une identification, les données de la littérature ne permettant pas de les attribuer à un composé précis mais seulement à un type de composés.

Ainsi, nous étudierons l'ensemble des produits pouvant se former dans le mélange réactionnel. Nous utiliserons les résultats de la partie précédente et tiendrons compte de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ qui a un rôle essentiel, comme nous le verrons, et dont nous avons négligé l'influence jusqu'à présent.

Quelques résultats expérimentaux préliminaires nous permettrons toutefois de simplifier notre étude.

Nous identifierons d'abord toutes les bandes d'absorption I.R. dans le mélange à 0.5% de Li_2CO_3 , puis nous interpréterons l'influence de la teneur en Li_2CO_3 sur les spectres I.R. du mélange après calcination.

4.1. Introduction : rappels bibliographiques et conséquences

Les bandes infrarouge que nous cherchons à identifier se situent entre 900 et 650 cm^{-1} , seul domaine où il n'y a pas d'interférence avec les bandes d'absorption de l'orthophosphate de lanthane.

Plusieurs types de composés peuvent présenter des modes de vibration dont les bandes d'absorption sont comprises dans ce domaine. Les principaux sont :

- * les trimétaphosphates contenant le groupement $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, comme nous l'avons vu au Chapître 1 ;
- * les pyrophosphates contenant le groupement $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [20-24] ;
- * les polyphosphates à longue chaîne de type $(\text{MPO}_3)_n$ (M : K ou Na)[25-26].

Le groupement $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ présente également des bandes dans ce domaine[27].

Il ne nous est toutefois pas possible d'attribuer directement les bandes observées au 2.3. à un type de composé particulier pour plusieurs raisons :

- * chacun présente une ou plusieurs bandes entre 900 et 650 cm^{-1} dont les positions sont très proches, avec un écart de 10 à 20 cm^{-1} pour certaines d'entre elles, ce qui rend une attribution précise difficile puisqu'une bande peut alors être due à plusieurs composés ;
- * les valeurs données par la bibliographie divergent parfois d'environ 10 cm^{-1} d'une référence à l'autre, ce qui combiné avec l'explication précédente complique encore plus leur l'attribution ;
- * l'ensemble des données fournies, en particulier pour les polyphosphates, ne correspondent qu'à des composés contenant du sodium ou du potassium et non du lithium ou des terres rares comme c'est le cas dans notre étude.

4.2. Rôle de Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: résultats préliminaires

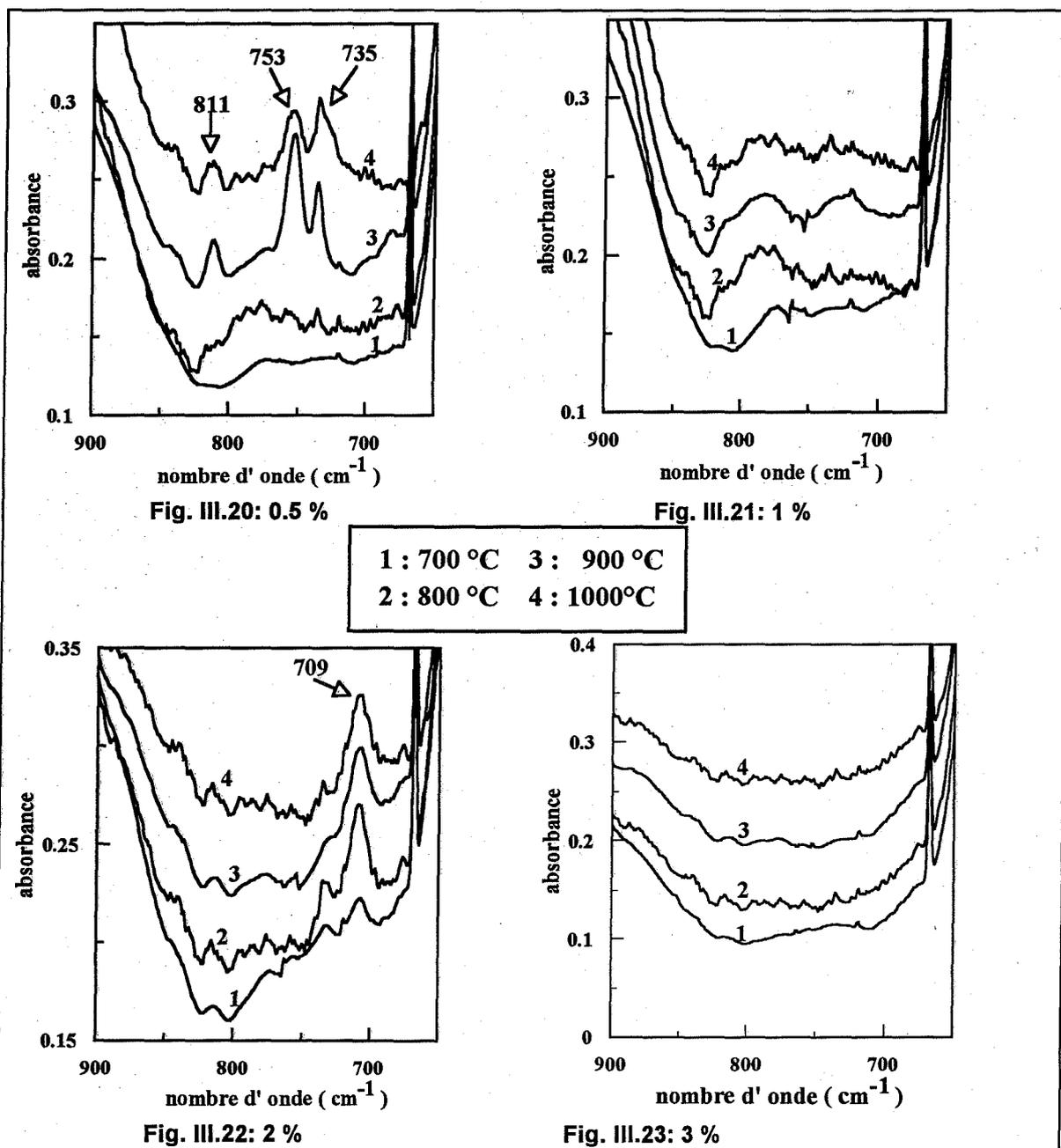
Nous allons tout d'abord montrer le "rôle" essentiel de Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans la formation des phases que nous cherchons à identifier.

4.2.1. Rôle de Li_3PO_4

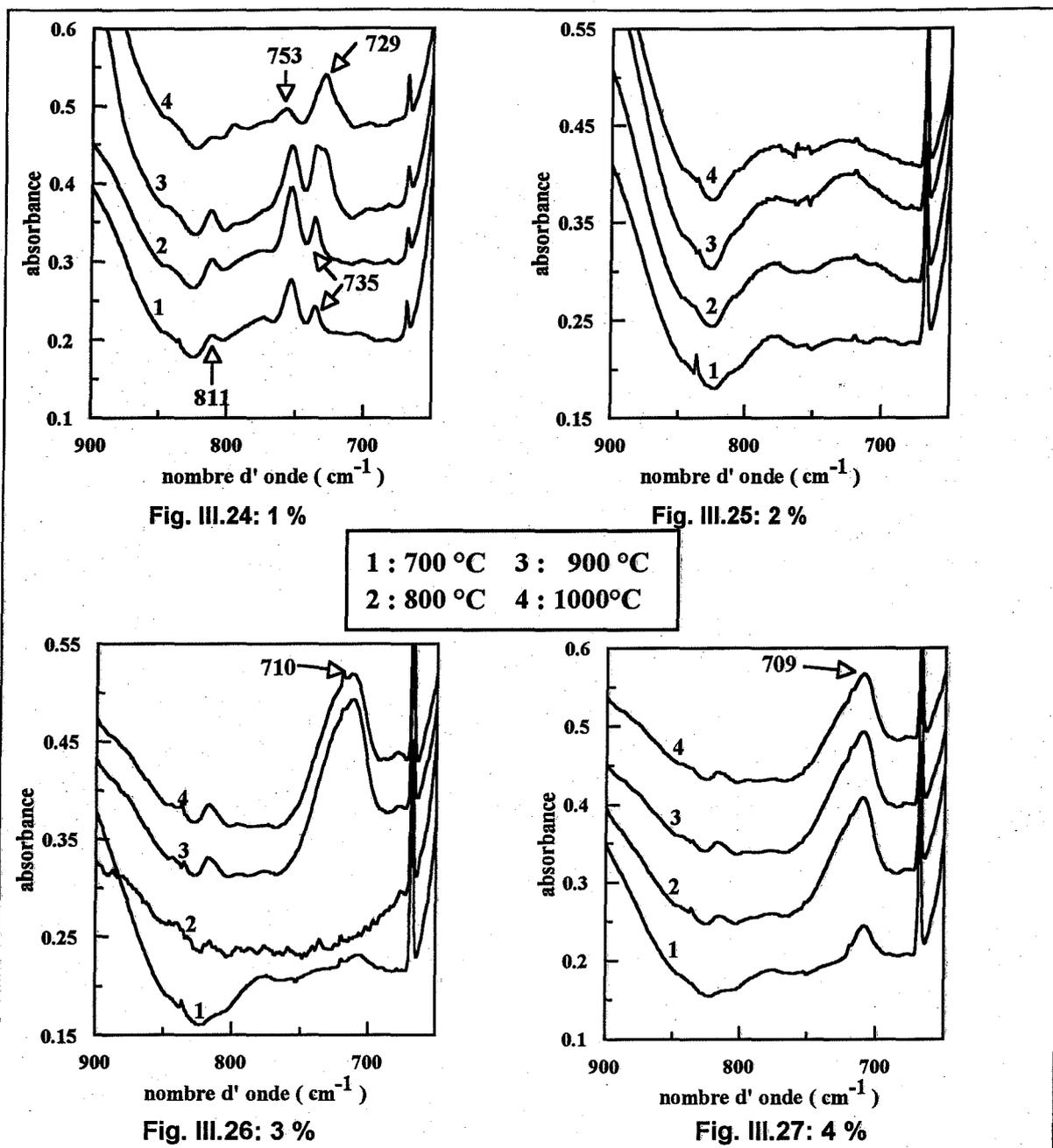
Nous allons vérifier si Li_3PO_4 intervient dans la formation des phases que nous voulons caractériser.

Des mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ et $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à différentes teneurs sont calcinés à différentes températures (avec une vitesse de montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$) puis analysés par spectroscopie infrarouge. Les teneurs en Li_3PO_4 sont proches des teneurs théoriques obtenues après transformation totale de Li_2CO_3 par réaction avec LaPO_4 dans les mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ correspondant.

Les spectres infrarouge sont représentés sur les figures III.20 à III.23 pour les mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ respectivement sur les figures III.24 à III.27 pour les mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$.



Figures III.20 à III.23: spectres IRTF du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à différentes teneurs (massiques) calciné à différentes températures



Figures III.24 à III.27: spectres IR du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à différentes teneurs (massiques) calciné à différentes températures

Les évolutions des spectres infrarouge en fonction de la température de calcination sont pratiquement identiques pour les 2 types de mélanges, à teneur en ajout correspondante, jusqu'à 2 % d'ajout de Li_2CO_3 :

* les mélanges à 0,5 % de Li_2CO_3 et 1 % de Li_3PO_4 présentent des bandes d'absorption à 811, 753 et 735 cm^{-1} qui apparaissent à 900°C respectivement dès 700°C;

- * les mélanges à 1 % de Li_2CO_3 et 2 % de Li_3PO_4 ne présentent pas de bandes bien définies;
- * les mélanges à 2 % de Li_2CO_3 et 3 % de Li_3PO_4 présentent une bande à 709 cm^{-1} apparaissant dès 700°C respectivement à 900°C .

Au-delà de 2 % d'ajout de Li_2CO_3 , il n'y a plus concordance entre les spectres.

Ainsi, le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ (de 0,5 à 2 %) se comporte pratiquement comme un mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ (de 1 à 3 %).

La première conséquence de ce résultat est une simplification de notre étude. En effet, identifier les composés pouvant se former dans un mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ revient alors, dans notre cas, à identifier ceux qui se forment dans un mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$. Or, dans ce mélange, les réactions pouvant avoir lieu sont moins nombreuses que dans celui avec le carbonate puisqu'il ne se forme plus de La_2O_3 (réaction entre Li_2CO_3 et LaPO_4) qui réagit avec $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (voir Chapitre I).

La deuxième conséquence est que Li_3PO_4 intervient bien dans la formation des phases que nous recherchons.

4.2.2. Rôle de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Jusqu'à présent, nous n'avons pas tenu compte de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ présent en excès dans $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$. Nous allons montrer que ces impuretés "réagissent" dans le mélange réactionnel.

Nous avons préparé deux types de mélanges différents de $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à différentes teneurs (5 et 10 %) en Li_3PO_4 et calcinés à 1000°C que nous noterons I et II :

- I est un mélange préparé avec $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ non traité.
- II est un mélange préparé avec $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ traité avec du dodécyl sulfate de sodium, il ne contient donc plus ou que très peu de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Les analyses thermiques différentielles de ces mélanges sont différentes d'un type à l'autre (figures III.28 à III.31).

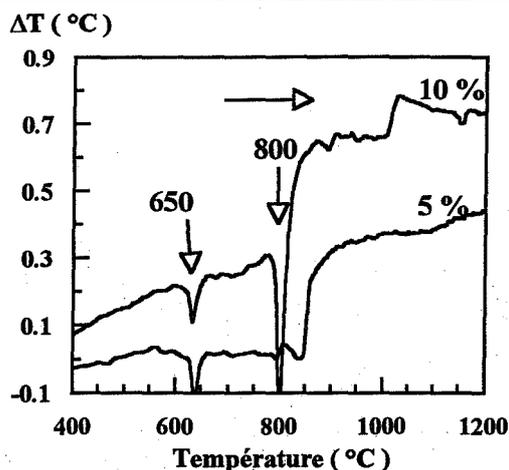


Fig. III.28: ATD du mélange I
(montée)

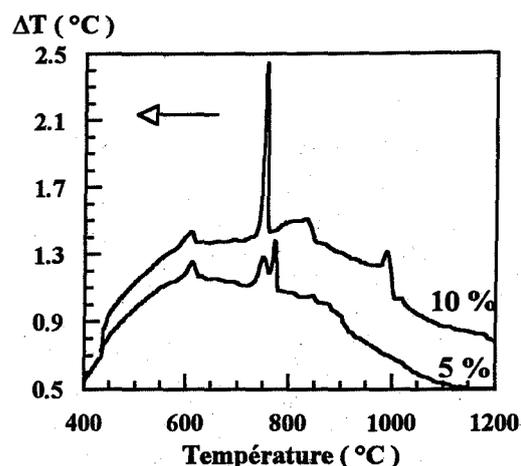


Fig. III.29: ATD du mélange I
(descente)

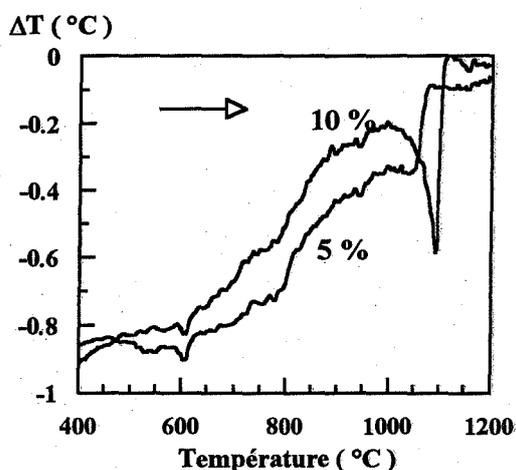


Fig. III.30: ATD du mélange II
(montée)

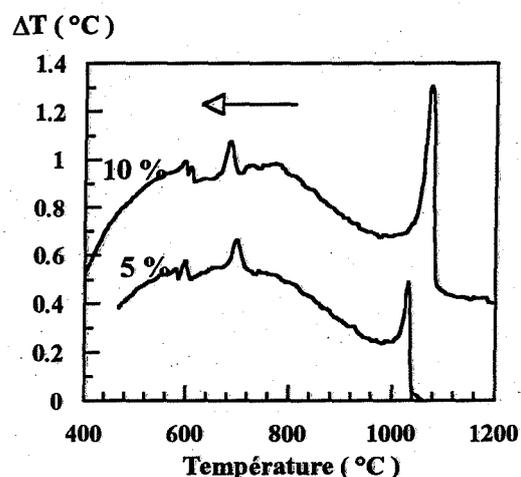


Fig. III.31: ATD du mélange II
(descente)

Figures III.28 à III.31: ATD des mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ I et II à 5 et 10 % (massique) calcinés à 1000 °C

Le mélange I présente 3 effets endothermiques réversibles :

- * un effet à 650°C dont l'intensité ne varie pas avec le pourcentage de Li_3PO_4 ;
- * un effet à 800°C dont l'intensité augmente fortement avec le pourcentage de Li_3PO_4 ;
- * un effet à 1000°C qui n'apparaît que sur le mélange à 10 %.

Le mélange II ne présente que deux effets endothermiques réversibles :

- * un effet à 600°C de très faible intensité quel que soit le pourcentage de Li_3PO_4 ;

* un effet dont la position en température ainsi que l'intensité varient avec le pourcentage de Li_3PO_4 (1050°C pour le mélange à 5% et 1100°C pour celui à 10%).

Une réaction entre $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_3PO_4 est alors envisageable car : l'effet à 1100°C dans le mélange II à 10 %, correspondant à la fusion de Li_3PO_4 et dont la température est abaissée pour les raisons données au paragraphe 3.2.3., n'est plus présent dans le mélange I à 10 % qui présente 2 autres effets. Ainsi, dans le mélange I à 10 %, Li_3PO_4 n'est plus présent, ou que très faiblement.

Il semble alors bien que $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_3PO_4 réagissent.

4.2.3. Conclusion

Les composés formés dans le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ (de 0.5 à 2%) présentent les mêmes spectres infrarouge que ceux formés dans le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ (de 1 à 3%).

Nous pouvons ainsi "réduire" notre étude à celle des produits de réaction dans un mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$. Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ réagissent dans ce mélange. Certains des produits de réaction présentent des bandes d'absorption dans l'infrarouge à 811, 753, 735 et 710 cm^{-1} .

4.3. Réactions primaires

Dans un premier temps, nous allons étudier chacune des trois réactions possibles entre $\text{LaPO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_3PO_4 . Nous appellerons ces réactions les réactions "*primaires*".

Les produits de ces réactions seront caractérisés par spectroscopie infrarouge. Nous pourrons alors déterminer si les bandes à 811, 753, 735 et 710 cm^{-1} que nous cherchons à attribuer leur appartiennent ou non.

4.3.1. Réaction entre LaPO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

La réaction entre LaPO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a déjà été décrite au § 4.3.2.2. du Chapitre I.

Le composé qui se forme au cours de cette réaction est du LaP_3O_9 (trimétaphosphate de lanthane) dont le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption à 811 et 770 cm^{-1} .

4.3.2. Réaction entre Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

4.3.2.1. Analyse par infrarouge

Nous avons préparé plusieurs mélanges $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à différentes teneurs en $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (10, 20, 30 et 40 %) que nous avons calciné à différentes températures (500, 600 et 700°C à 2°C/min) puis analysés par spectroscopie infrarouge. Nous observons que :

- * tous les mélanges calcinés à 500°C présentent 3 bandes d'absorption à 784, 742 et 708 cm^{-1} ;
- * les bandes à 784 et 742 cm^{-1} disparaissent à mesure que la température de calcination augmente ;
- * l'intensité de la bande à 708 cm^{-1} augmente avec la température de calcination.

Une étude plus détaillée, à des températures de calcination plus rapprochées, a été effectuée sur le mélange à 30 %.

La tendance décrite précédemment est confirmée par les spectres infrarouge correspondants représentés sur la figure III.32.

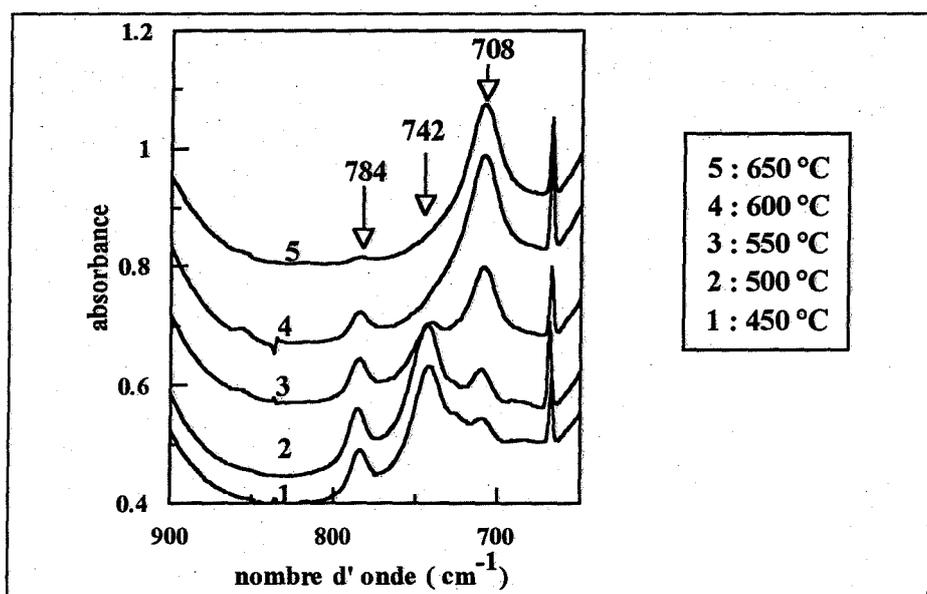


Figure III.32: spectres IR du mélange $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 30 % calciné à différentes températures

4.3.2.2. Analyse par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes du mélange à 30 % présentent, en fonction de la température de calcination, des évolutions caractéristiques (figure III.33).

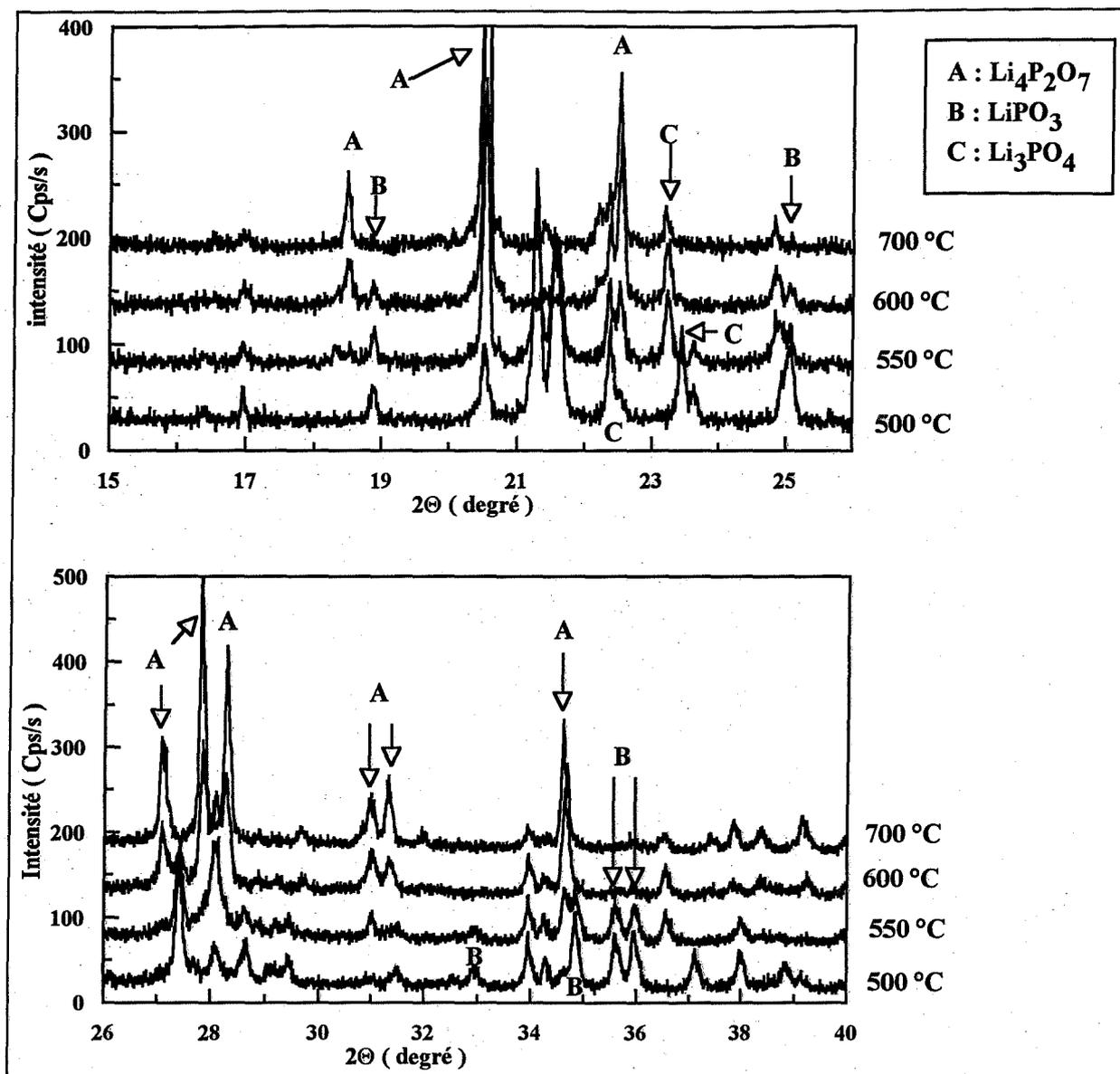


Figure III.33: diffractogrammes du mélange $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 30 % calciné à différentes températures

Après calcination à 500°C , nous distinguons les raies de diffraction caractéristiques de LiPO_3 cristallisé, de Li_3PO_4 ainsi que d'une ou plusieurs phases cristallisées qu'il ne nous a pas été possible d'identifier.

Les intensités des raies de LiPO_3 et des phases indéterminées diminuent à mesure que la température de calcination augmente. A 700°C , nous ne distinguons plus les raies de LiPO_3 ni celles des autres phases indéterminées. La raie principale de Li_3PO_4 est encore présente.

Parallèlement, nous observons l'apparition à partir de 600°C des raies caractéristiques de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Leur intensité augmente avec la température de calcination.

En combinant les résultats ci-dessus et ceux obtenus en spectroscopie infrarouge, nous pouvons attribuer les bandes d'absorption :

- * celles à 784 et 742 cm^{-1} sont liées à LiPO_3 et/ou à une(des) phase(s) cristallisée(s) ou amorphe(s) indéterminée(s) ;
- * celles à 705 cm^{-1} est liée à $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ puisque l'on constate une augmentation de son intensité en fonction de la température alors que simultanément les surfaces des raies de diffraction de cette même phase augmentent avec la température.

4.3.3. Réaction entre Li_3PO_4 et LaPO_4

Nous avons vu au paragraphe 3.2.3.1. qu'il n'était pas possible par diffraction de rayons X de détecter la formation d'une phase cristallisée ou amorphe (par dosage) dans les mélanges $\text{LaPO}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$ calcinés à 1000°C pendant 24 h. Mais compte tenu de la limite de détection de cette méthode d'analyse, ces résultats ne suffisent pas à écarter la possibilité de formation de phases cristallisées ou amorphes. Nous avons donc vérifié par analyse IR si tel est le cas.

Un mélange à 2 % massique en Li_3PO_4 préparé avec du phosphate de lanthane traité au dodécylsulfate de sodium a été calciné à différentes températures puis caractérisé par infrarouge.

Les spectres correspondants (figure III.34) présentent une très faible bande d'absorption à 710 cm^{-1} .

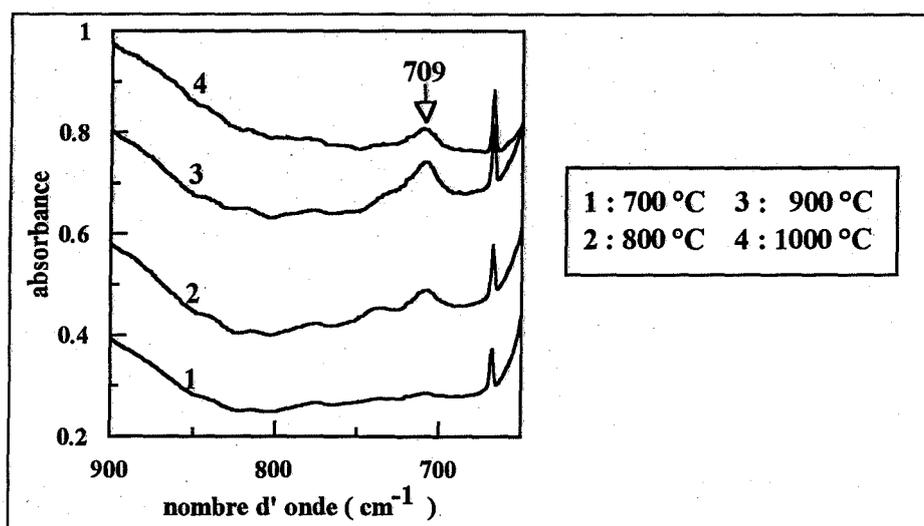


Figure III.34: spectres IR du mélange $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (lavé dodécylsulfate) / Li_3PO_4 à 2 % calciné à différentes températures.

D'après les résultats du paragraphe 4.2.2., cette bande peut être due à $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Cette phase a pu se former par réaction entre Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ que le traitement n'aurait pas permis d' éliminer complètement.

Ce résultat amène plusieurs constatations :

- * Li_3PO_4 et LaPO_4 ne forment pas par réaction de phase amorphe ou cristallisée puisqu' aucune nouvelle bande d'absorption n'apparaît ;
- * $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ne semble pas réagir avec LaPO_4 puisque la présence de LaPO_4 en excès ne semble pas modifier son spectre infrarouge.

Nous retiendrons particulièrement ce dernier résultat qui nous sera utile par la suite.

4.3.4. Conclusion

L'étude des réactions primaires de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_3PO_4 et LaPO_4 entre eux montre que:

- * LaPO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ réagissent entre eux et forment LaP_3O_9 ;
- * Li_3PO_4 et LaPO_4 ne réagissent pas entre eux;
- * Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ réagissent entre eux et forment suivant la température et les proportions du mélange soit LiPO_3 cristallisé et/ou un(des) phase(s) cristallisée(s) ou amorphe(s) indéterminée(s), soit $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (à plus haute température).

Aucune des bandes d'absorption de ces composés ne présente les bandes infrarouge que nous cherchons à identifier dans le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ après calcination.

Il est donc très vraisemblable que les composés que nous voulons identifier soient les produits de réactions plus complexes.

4.4. Réactions secondaires.

Nous allons maintenant montrer que, dans le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$, les produits des réactions primaires réagissent avec $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_3PO_4 et/ ou LaPO_4 .

Nous étudierons ces réactions que nous appellerons "*secondaires*". Nous caractériserons les produits formés et pourrons alors interpréter le spectre I.R. du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à 1% après calcination.

4.4.1. Observations préliminaires

4.4.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Nous avons analysé par infrarouge, après calcination à 500°C, un mélange ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à 30 %)/ LaPO_4 à différents pourcentages de LaPO_4 (0, 20 et 30 %).

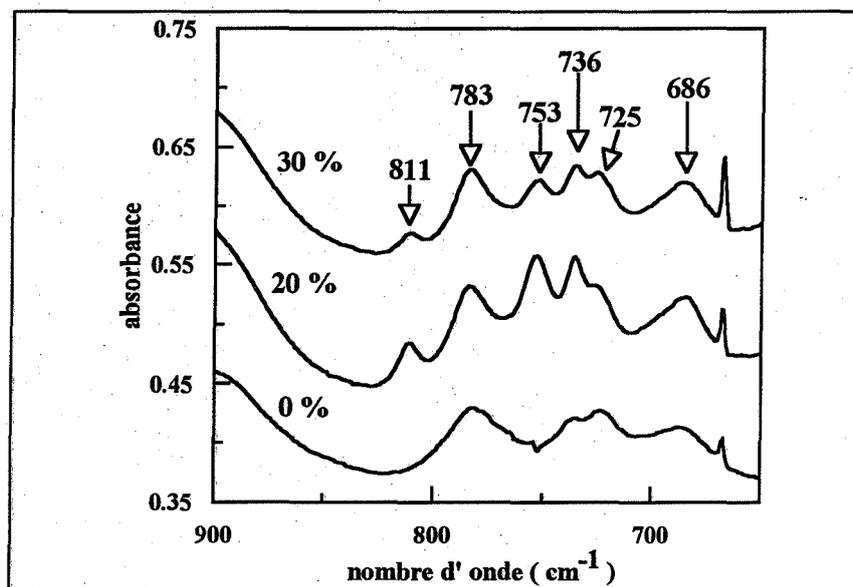


Figure III.35: spectres IR du mélange ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à 30 %)/ LaPO_4 à différents % calciné à 500 °C

L'ajout de LaPO_4 provoque l'apparition des bandes à 811 et 753 cm^{-1} et contribue à l'augmentation en intensité de celles à 736, 725 et 686 cm^{-1} (figure III.35). Or, les bandes à 811, 753 et 736 cm^{-1} sont justement celles que nous cherchons à identifier.

Nous ne distinguons pas les bandes caractéristiques des produits des réactions primaires.

Ces résultats montrent que l'ajout de LaPO_4 dans le mélange $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$ contribue à la formation des composés que nous voulons caractériser.

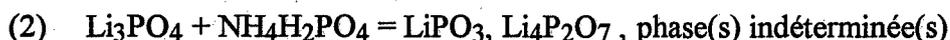
Ils peuvent être formés suite à deux types de réactions:

- * entre LaPO_4 , Li_3PO_4 et/ou $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et les produits des réactions primaires (réactions secondaires);
- * entre LaPO_4 , Li_3PO_4 et/ou $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et les produits des réactions primaires entre eux.

4.4.1.2. Discussion

Nous voyons que les cas à traiter pour identifier les divers produits sont nombreux et complexes. Il ne nous sera toutefois pas nécessaire d'étudier tous les cas possibles car tous ne se produisent pas. Nous allons expliquer pourquoi à partir des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent.

Deux réactions sont possibles dans le mélange. Nous les écrivons sous forme simplifiée (non équilibrée) :



D'après les spectres infrarouge du mélange calciné à différentes températures (paragraphe 4.2.1.), nous savons que les phases que nous cherchons à identifier sont formées dès 700°C, c'est-à-dire à une température à laquelle LiPO₃, Li₄P₂O₇ et la(les) phase(s) indéterminée(s) s'est(se sont) déjà formée(s). Or, nous ne retrouvons pas ses(leurs) bandes infrarouge caractéristiques dans le mélange à cette température, ce qui signifie qu'elle(s) a(ont) déjà réagi. Elles ne peut(peuvent) donc avoir réagi avec LaP₃O₉ qui ne s'est pas formé à cette température. Les possibilités de réactions avec LaP₃O₉ sont alors à éliminer.

Il ne nous reste alors plus qu'à envisager 2 types de réactions :

- * LiPO₃, Li₄P₂O₇ et/ou la(les) phase(s) indéterminée(s) avec LaPO₄ ;
- * LiPO₃, Li₄P₂O₇, phase(s) indéterminée(s), Li₃PO₄ et/ou NH₄H₂PO₄ entre eux.

Le deuxième type de réactions conduit toujours à un ou plusieurs de ces mêmes composés sauf NH₄H₂PO₄ ainsi que l'indique un diagramme de phase du système Li₃PO₄ - LiPO₃ (Annexe III.1)[28]. Il est à noter que la nature des phases indéterminées n'est pas précisée dans cette référence si ce n'est qu'il s'agit de verres.

Il ne nous reste alors plus qu'à envisager les réactions du premier type:

- * entre LiPO₃ et LaPO₄ ;
- * entre Li₄P₂O₇ et LaPO₄.
- * entre la(les) phase(s) indéterminée(s) et LaPO₄;

Li₄P₂O₇ et LaPO₄ ne réagissent pas entre eux, comme nous l'avons signalé au §4.3.3. De plus, la dernière réaction ne peut être étudiée pratiquement.

La seule réaction qu'il nous reste alors à étudier est celle entre LiPO_3 et LaPO_4 .

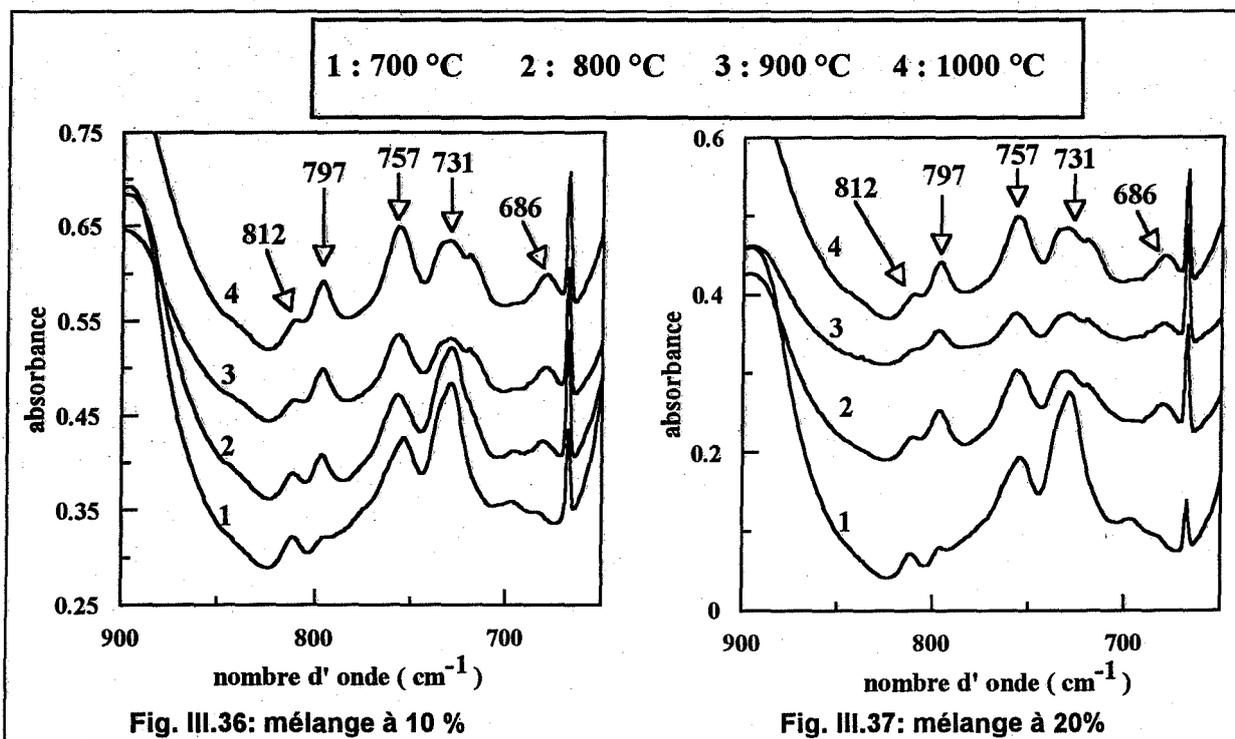
4.4.2. Réaction entre LiPO_3 et LaPO_4

LiPO_3 n'est pas un produit commercial. Il nous a donc fallu le synthétiser et le caractériser par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et par A.T.D. Les résultats expérimentaux correspondants et leurs interprétations figurent en Annexe III.2.

Il en ressort que LiPO_3 présente le comportement d'un verre: il cristallise à 510°C et fond à 630°C .

L'étude de la réaction entre LaPO_4 et LiPO_3 a été effectuée à partir de mélanges LaPO_4 (lavé dodécyl sulfate)/ LiPO_3 à 10 et 20 % qui ont été calcinés à différentes températures ($700, 800, 900$ et 1000°C) à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ puis analysés par spectroscopie infrarouge (figures III.36 et III.37).

Les spectres correspondants nous permettent de distinguer, pour chacun des mélanges, 5 bandes à $811, 797, 757, 731$ et 686 cm^{-1} . La bande à 731 cm^{-1} s'élargit à mesure que la température de calcination augmente, ce qui semble indiquer la présence d'une autre bande à plus faible nombre d'onde.



Figures III.36 et III.37: spectres IR du mélange LaPO_4 (lavé dodécylsulfate)/ LiPO_3 à différents % calciné à différentes températures

Nous retrouvons les 3 bandes caractéristiques à $812, 757$ et 731 cm^{-1} que nous cherchons à identifier.

Les bandes à 797 et 686 cm^{-1} peuvent être attribuées à un ou plusieurs composés qui ont pu se former.

L'analyse par diffraction de rayons X des mêmes mélanges ne permet pas de mettre en évidence de composé cristallisé autre que LaPO_4 et $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ présent en très faible quantité (figure III.38).

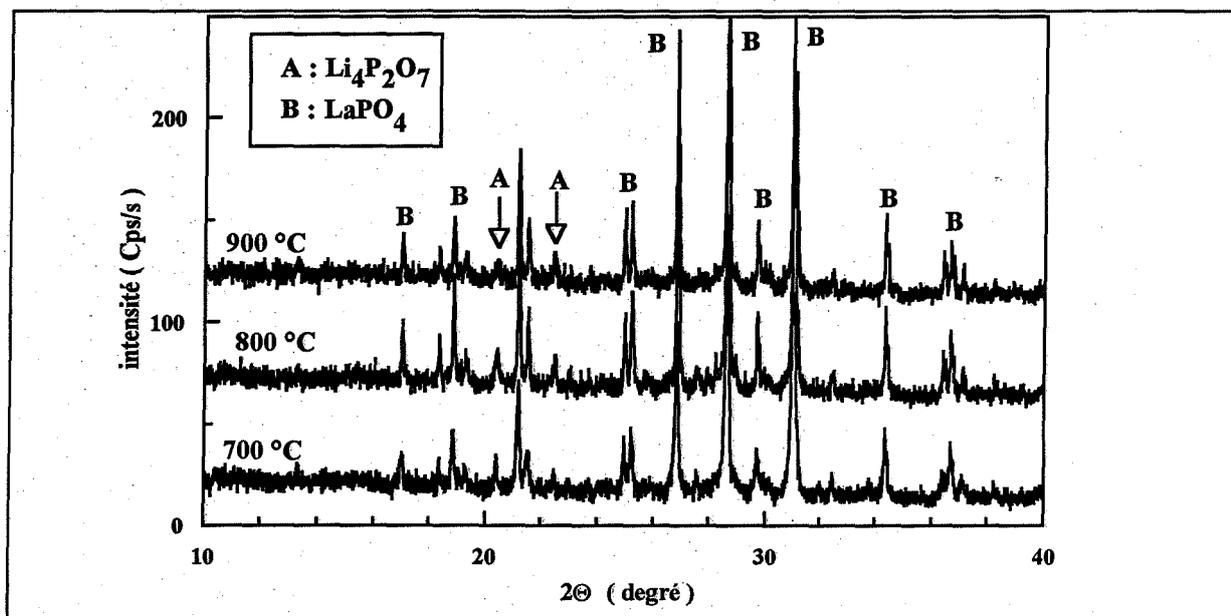
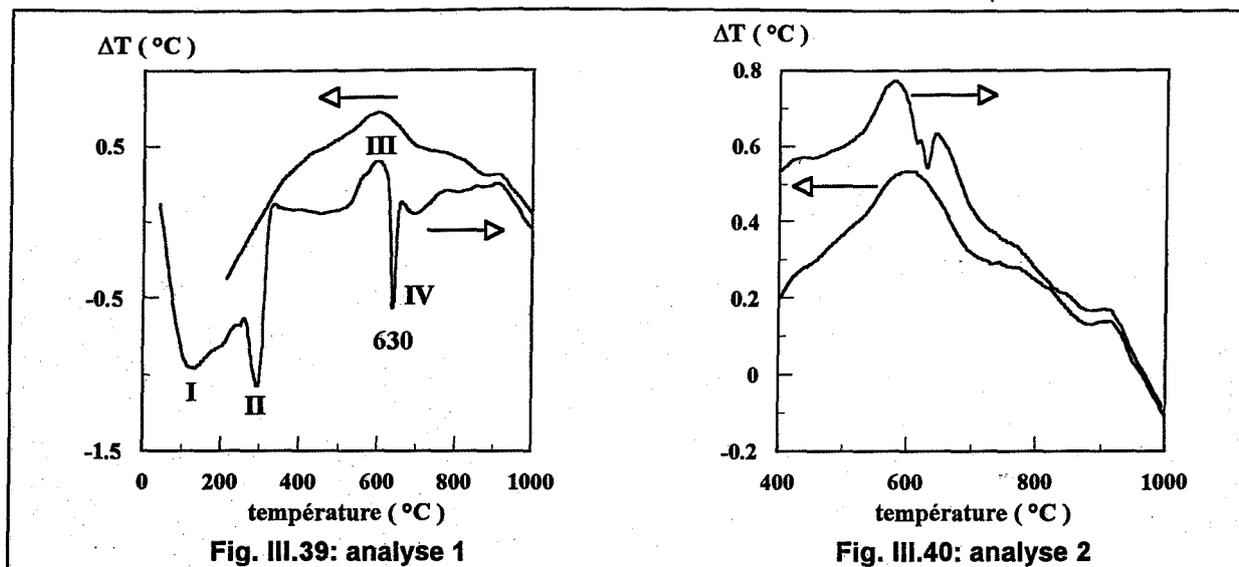


Figure III.38: analyse par D.R.X. du mélange LaPO_4 (lavé dodecylsulfate)/ LiPO_3 à 20% calciné à différentes températures

La présence de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ peut s'expliquer par la transformation d'une petite partie de LiPO_3 en ce composé. L'élargissement de la bande à 731 cm^{-1} s'interprète alors par la présence d'une bande d'absorption à 710 cm^{-1} caractéristique de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Les A.T.D. du mélange LaPO_4 / LiPO_3 20 % sont représentées sur les figures III.39 et III.40.



Figures III.39 et III.40: A.T.D.(montée et descente) de LaPO_4 (lavé dodécyl sulfate)/ LiPO_3 20 %

Lors d'une première analyse du mélange (figure III.39), nous observons en montée de température, outre la déshydratation (pic I et II) et la précipitation de la phase monoclinique (pic III), la fusion de LiPO_3 (pic IV à 630 °C). A la redescente, nous n'observons aucun effet. L'échantillon est alors conservé dans l'appareillage.

Lors de la deuxième analyse, nous observons à la montée un effet endothermique de très faible intensité à 630 °C qui correspond vraisemblablement à la fusion de LiPO_3 (figure III.40).

Nous voyons que LaPO_4 et LiPO_3 réagissent, et ce pour deux raisons:

- * les bandes d'absorption I.R. observées ne sont pas dues à la transformation de LiPO_3 au cours du traitement thermique (voir les résultats de l'annexe III.2);
- * au cours de la deuxième A.T.D., l'effet endothermique lié à la fusion de LiPO_3 est nettement moins intense que lors de la première analyse.

Nous avons vérifié que nous obtenons les mêmes spectres I.R. dans le cas d'un mélange LaPO_4 (lavé dodécyl sulfate)/ LiPO_3 à 3% (figure III.41). Ces proportions se rapprochent plus des proportions réelles de LiPO_3 se formant dans le mélange $\text{LaPO}_{4,x}\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à 1%.

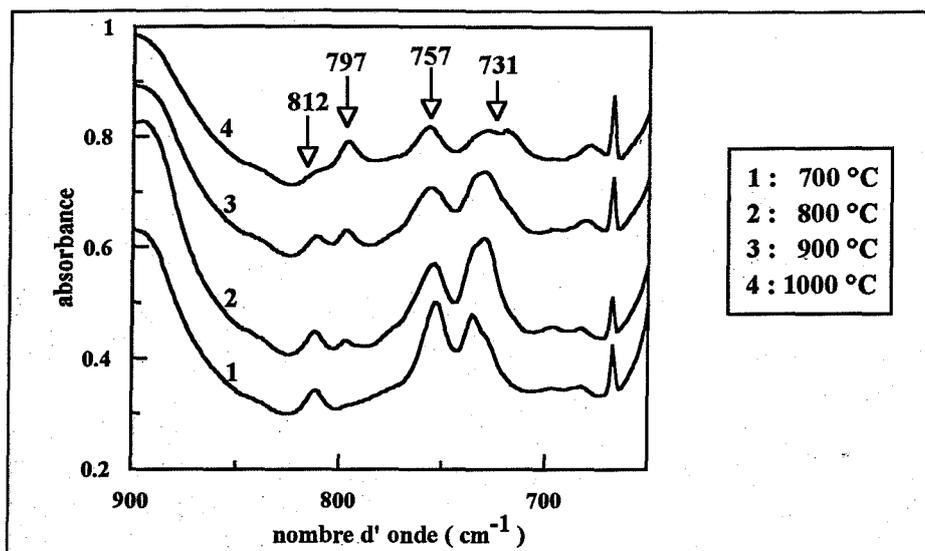


Figure III.41: spectres IR du mélange LaPO_4 (lavé dodecyl sulfate)/ LiPO_3 à 3 % calciné à différentes températures

4.4.3. Conclusion

Au cours du traitement thermique du mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à 1 %, il se forme un composé amorphe caractérisé par des bandes d'absorption dans l'infrarouge à 811, 755 et 735 cm^{-1} .

Il est formé par réaction entre LaPO_4 et LiPO_3 qui est lui-même produit par la réaction entre $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_3PO_4 .

Compte tenu du comportement thermique de LiPO_3 , il s'agit vraisemblablement d'un verre.

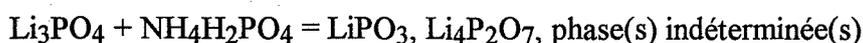
4.5. Différences des spectres infrarouge avec la quantité d'ajout.

Nous avons remarqué au § 4.2.1. une influence de la quantité d'ajout de Li_3PO_4 sur les spectres infrarouge des mélanges après calcination (figures III.24 à III.27).

Nous allons maintenant interpréter cette influence en montrant qu'elle est due à une variation des proportions des composés formés par réaction entre Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans le mélange.

4.5.1. Etude par A.T.D.

L'une des réactions qui se produit dans le mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ est celle décrite au paragraphe 4.3.2. :



Pour suivre l'évolution des proportions des produits de cette réaction en fonction des proportions des réactifs, nous avons étudié le comportement thermique des mélanges $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 10, 20, 30, 40 et 50 % massique de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Les thermogrammes correspondants présentent plusieurs effets endothermiques réversibles à 1150, 880, 650 et 600°C. Nous distinguons également 2 autres effets endothermiques réversibles à 200 et 300°C (figures III.42 et III.43).

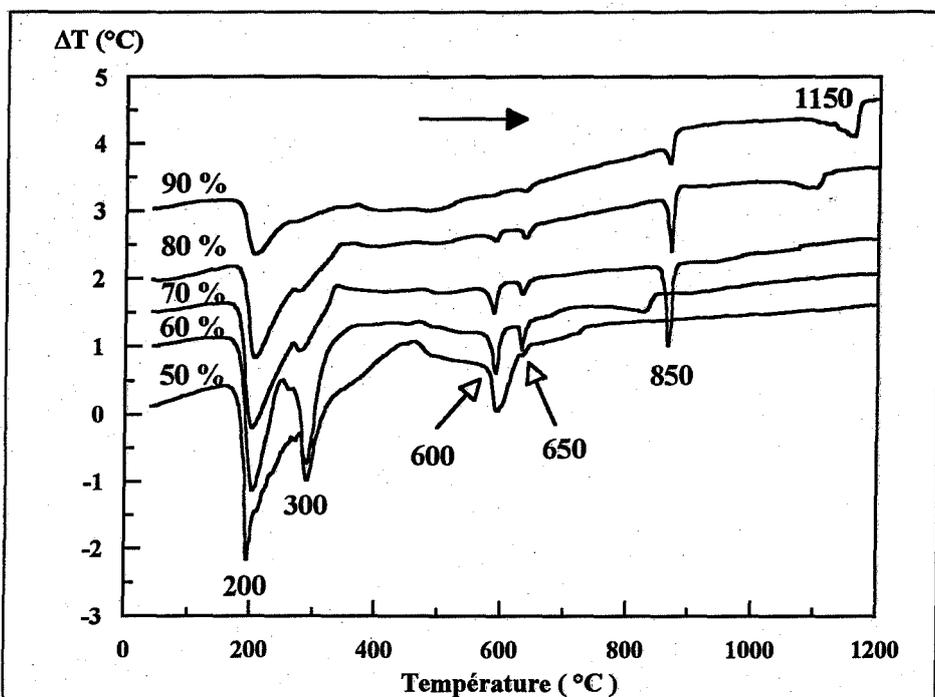


Fig. III.42: montée

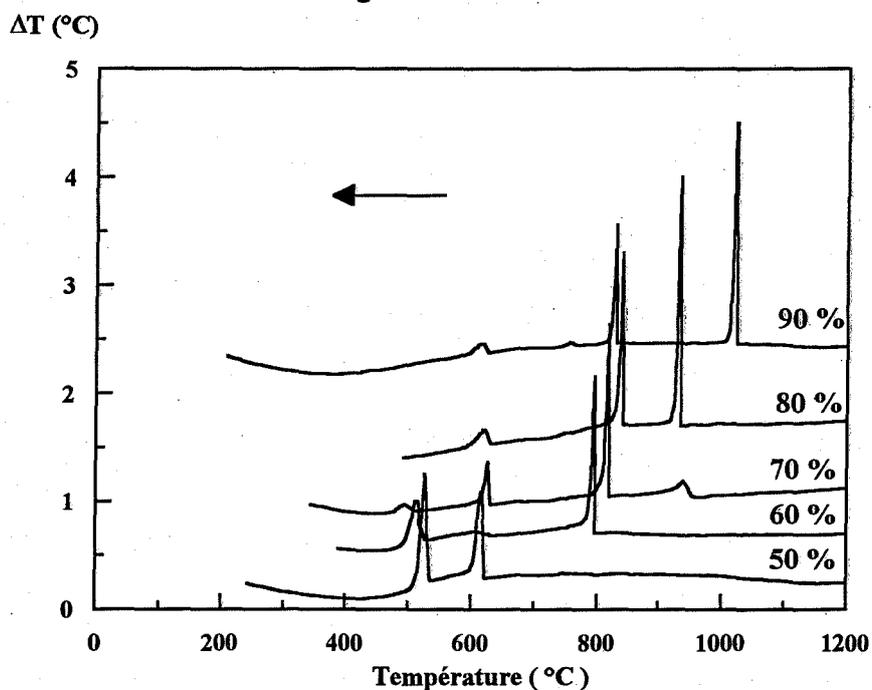


Fig. III.43: descente

Figures III.42 et III.43: A.T.D. du mélange $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à différents % (% massique de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

Chacun de ces effets suit une évolution différente en fonction des proportions du mélange :

- * l'effet à 1150°C voit son intensité diminuer et sa position décalée vers les faibles températures à mesure que le pourcentage de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ augmente pour disparaître à 30 % ;
- * l'effet à 850°C augmente en intensité jusqu'à 30 % de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, puis disparaît à 50 % alors qu'à 40 % il est encore présent (voir les courbes de redescente en température du mélange) ;
- * les effets à 600 et 650°C augmentent en intensité avec le pourcentage de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Il est à noter que dans le mélange à 50 %, les effets à 600 et 650°C sont confondus à la montée en température alors qu'à la descente ils sont bien séparés.

Les deux premiers effets correspondent à la décomposition de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ comme l'indiquent les courbes T.G.-D.S.C. de ce produit (Annexe III.3).

D'après les données de la littérature, nous savons que LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et Li_3PO_4 ont des températures de fusion de 665, 885 respectivement 1205°C [14, 28].

Les effets observés sur les différents mélanges peuvent alors s'interpréter comme étant liés à la fusion de ces composés. L'effet à 600°C est alors à relier à la fusion d'une(de) phase(s) indéterminée(s).

Nous voyons donc qu'à mesure que la proportion de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ augmente, Li_3PO_4 est consommé. Parallèlement, il y a formation de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, LiPO_3 et d'une(de) phase(s) indéterminée(s). Il existe une composition du mélange (50%) pour laquelle il ne se forme que LiPO_3 et une(des) phase(s) indéterminée(s).

4.5.2. Discussion

D'après ce qui précède, les proportions de Li_3PO_4 par rapport à $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans le mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ auront une influence sur les proportions des produits de réaction entre Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Nous avons deux cas dans le mélange :

- (1) Li_3PO_4 est présent en excès par rapport à $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- (2) Li_3PO_4 est présent en défaut par rapport à $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Dans le premier cas, il y aura formation préférentielle de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ au détriment des autres composés. Ceci peut expliquer la présence de la bande à 710 cm^{-1} caractéristique de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dans le mélange à 3 % de Li_3PO_4 .

Dans le deuxième cas, il y aura formation préférentielle de LiPO_3 et d'une(des) phase(s) indéterminée(s). Pour certaines proportions, il pourra y avoir formation préférentielle de(des) la(les) phase(s) indéterminée(s).

Ceci peut expliquer le spectre infrarouge du mélange à 2 % de Li_3PO_4 . Il ne présente pas de bande d'absorption nette entre 900 et 650 cm^{-1} . Par contre, il présente une large bande entre 1300 et 1200 cm^{-1} qui est caractéristique des verres de type métaphosphates^[36].

4.6. Conclusion

Les modifications des spectres infrarouge observées après traitement thermique dans les mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ par rapport à $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ seul sont liées à la formation de produits de réactions complexes dans le mélange.

Les impuretés de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, présentes dans $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$, ont un rôle essentiel dans la formation de ces composés.

Les réactions qui conduisent à leur formation peuvent s'écrire de façon simplifiée :

- (1) $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiPO}_3, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{phase(s) indéterminée(s)}$
- (2) $\text{LaPO}_4 + \text{LiPO}_3 \rightarrow \text{X (amorphe)}$.

Li_3PO_4 est formé par réaction entre LaPO_4 et Li_2CO_3 comme nous l'avons montré dans la partie 3 de ce Chapitre.

Les proportions de chacun des composés formés lors de la réaction (1) dépendent de la quantité d'ajout de Li_2CO_3 qui influe sur la quantité de Li_3PO_4 présente dans le mélange.

Les divers composés formés ont pu être caractérisé par spectroscopie infrarouge et par A.T.D.. Certaines de leurs bandes d'absorption et leur température de fusion sont données dans le tableau récapitulatif III.7.

Composé	LiPO ₃	Li ₄ P ₂ O ₇	X	Phase(s) indéterminée(s)
bande infrarouge en cm ⁻¹	793, 762	710	811	1300 - 1200
	728, 697		753	
			735	
Température de fusion (C°)	630	850	/	600

Tableau III.7: bandes IR et températures de fusion des composés formés dans le mélange
LaPO₄, xH₂O/Li₂CO₃

5. Interprétation des modifications de la morphologie

Nous avons montré au §2.1.1 de ce chapitre que l'ajout de Li₂CO₃ provoque une modification de la morphologie du luminophore liée à la quantité d'ajout. Or, dans la partie précédente, nous avons établi que la quantité d'ajout influe également sur les proportions des divers produits de réaction dans le mélange.

Nous allons donc maintenant tenter de montrer qu'il existe un lien entre la formation des produits identifiés et caractérisés dans la partie 4 de ce Chapitre et le grossissement des grains.

Nous présenterons d'abord quelques résultats expérimentaux complémentaires. Nous proposerons ensuite une interprétation, qui se voudra essentiellement qualitative, du phénomène et qui nous permettra d'expliquer nos résultats.

5.1. Introduction : choix d'un autre ajout et conséquences.

5.1.1. Ajout de Li₃PO₄

Nous avons vu dans le § 4.2.3. que les composés formés dans un mélange LaPO₄, xH₂O / Li₂CO₃, au cours du traitement thermique, sont globalement les mêmes que dans le mélange LaPO₄, xH₂O / Li₃PO₄.

Il nous a alors paru nécessaire de vérifier si l'analogie entre les deux types de mélanges s'applique également aux modifications de la morphologie du phosphate de lanthane après traitement.

Deux mélanges LaPO₄, xH₂O/Li₃PO₄ à 1% et 2% ont été traités selon le protocole du §1.2.2.

L'analyse par MEB montre, pour le mélange à 1%, que les grains de LaPO_4 ont une taille comprise entre 1 et 4 μm et forment des agrégats (photo III.12).

Pour le mélange à 2%, ils ont une taille comprise entre 3 et 4 μm et ne forment pas d'agrégats (photo III.13).

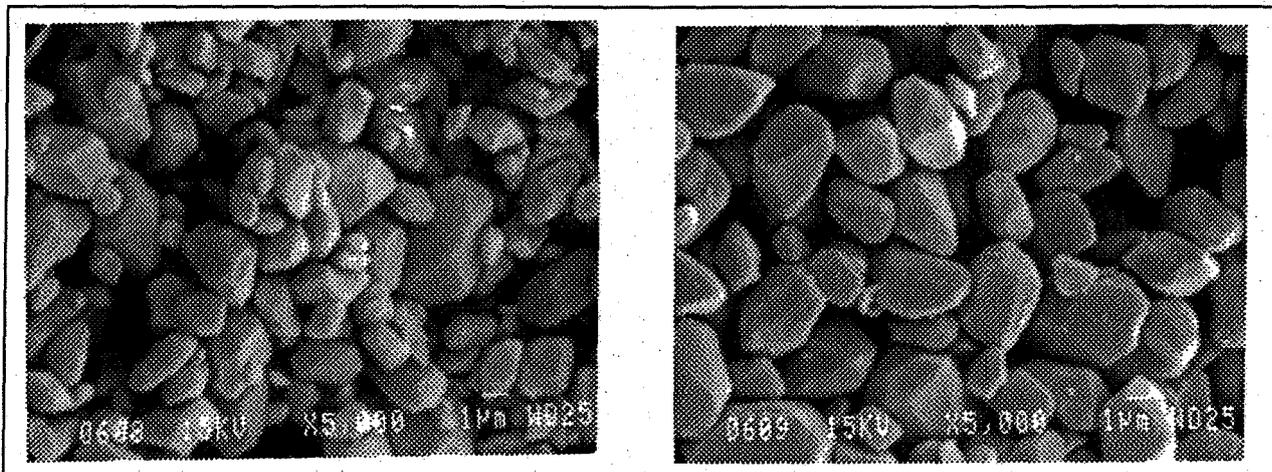


Photo III.12: LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à 1%
(1000 °C)

Photo III.13: LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ à 1%
(1000 °C)

L'effet de l'ajout de Li_3PO_4 sur la morphologie finale des grains est par conséquent identique à celui de Li_2CO_3 .

Ainsi l'analogie entre les deux types d'ajouts s'applique aussi à l'évolution de la morphologie.

Nous disposons alors d' une deuxième méthode pour obtenir des grains de LaPO_4 de taille contrôlée, à savoir l'ajout de Li_3PO_4 à 2% massique au produit de départ.

Nous avons vérifié, comme dans le cas de Li_2CO_3 , que les propriétés optiques du luminophore obtenu ne sont pas modifiées par rapport à un composé préparé sans ajout dans les mêmes conditions.

5.1.2. Discussion.

Nous voyons que la morphologie des grains de LaPO_4 obtenu après ajout de Li_3PO_4 dépend de la quantité initiale d'ajout. Or, d'après les résultats de la partie 4. de ce Chapitre, la proportion initiale d' ajout de Li_3PO_4 influe sur la .proportion des produits de réaction qui se forment dans le mélange.

Nous pouvons donc raisonnablement envisager qu'un lien existe entre la formation de ces produits et la morphologie finale. Leur présence contribuerait à modifier la morphologie des grains de phosphate.

Les réactions qui conduisent à la formation de ces composés mettent en jeu des produits localisés en surface des grains de LaPO_4 (Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Des observations complémentaires nous permettent de le confirmer.

D'après les résultats du §4.2.3., il est possible d'éliminer ces produits par dissolution dans l'acide nitrique. Toutefois, en dessous d'un certain pourcentage d'ajout (0.5 % pour Li_2CO_3 et 1% pour Li_3PO_4) cette dissolution n'est plus possible, tout au moins dans les conditions dans lesquelles elle est effectuée.

Pour les mélanges correspondants à des ajouts de 0.5 % et 1% respectivement pour chacun des deux produits, les grains de phosphate forment après traitement des agrégats de taille variable (photos III.4 et III.12). Par contre, pour les mélanges à 1% de Li_2CO_3 et à 2% de Li_3PO_4 , les grains sont bien séparés et ne forment plus d'agrégats (photos III.5 et III.13).

Ces observations indiquent bien que les produits de réaction identifiés dans la partie 4 se forment et restent localisés en surface des grains puisqu'après leur dissolution les grains de phosphate ne forment plus d'agrégats.

Remarque

La possibilité d'une dissolution de phosphate de lanthane pour expliquer la désagglomération est à écarter car il est insoluble dans l'acide nitrique concentré.

Nous pouvons toutefois envisager la possibilité de dissolution d'une très faible fraction de phosphate proche de la surface des grains. Celle-ci aurait une composition différente qu'au cœur du grain, pouvant s'expliquer par la formation d'une solution solide liée à la présence des divers produits de réaction, ce qui entrainerait une solubilité différente de la surface des grains. Nous revenons alors à la même constatation, à savoir la localisation en surface des produits formés.

5.1.3. Rôle des composés en surface: influence de la nature du cation du carbonate

Lors de l'étude de l'influence de la taille du cation du carbonate ajouté sur la cinétique de la précipitation de la phase monoclinique du phosphate de lanthane, nous avons observé un effet lié à la taille du cation du carbonate ajouté.

Nous allons vérifier si tel est également le cas sur le grossissement de grain.

Différents mélanges de $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec des ajouts de Na_2CO_3 et K_2CO_3 , à % atomique en Na respectivement en K équivalents à ceux de Li dans le mélange avec Li_2CO_3 à 1%, ont été préparés et analysés par M.E.B..

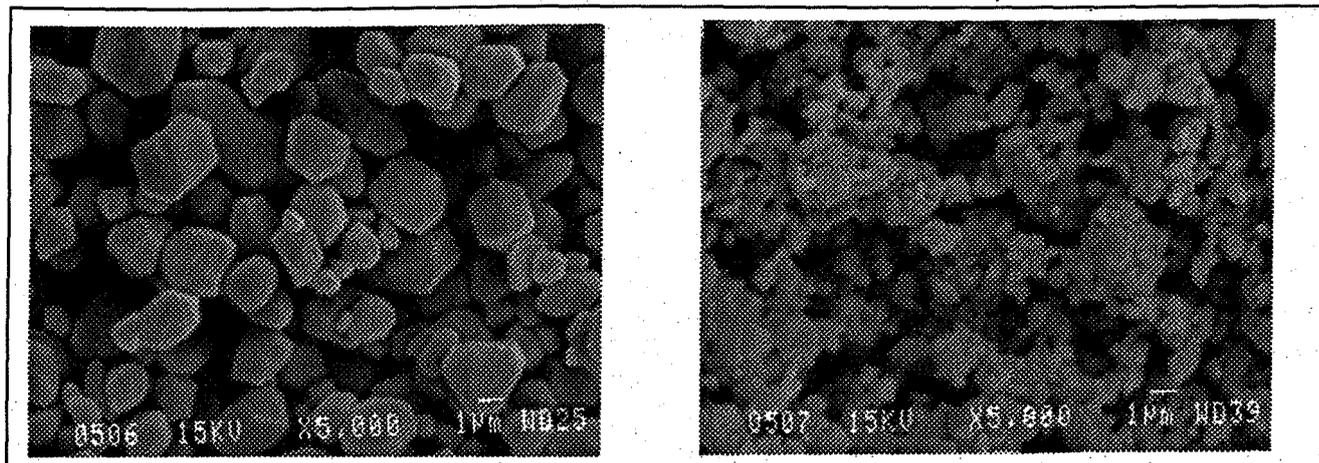


Photo III.14: $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ à 1.4%
(1000 °C)

Photo III.15: $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$ à 1.9%
(1000 °C)

Nous remarquons que pour un ajout de Na_2CO_3 à 1.4 % massique, la taille et l'aspect des grains de phosphate de lanthane obtenu après traitement sont identiques à ceux du mélange avec Li_2CO_3 (photo III.15).

Par contre la taille de ceux obtenus avec un ajout de K_2CO_3 à 1.9 % est nettement inférieure ($< 1 \mu\text{m}$)(photo III.15). Nous constatons cependant qu'elle augmente si le % de K_2CO_3 ajouté augmente (photo III.16).

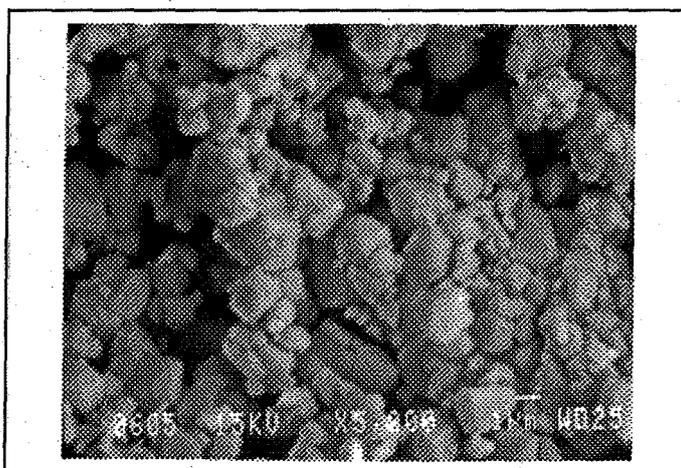


Photo. III.16: $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$ à 5.6% (1000 °C)

Il y a donc bien une relation de cause à effet entre la taille du cation du carbonate ajouté et la morphologie finale des grains de phosphate, ce qui peut laisser supposer un effet lié à la diffusion du cation dans le phosphate.

Ces observations nous permettent également de constater que le grossissement des grains se déroule globalement de façon similaire, c'est à dire en impliquant les mêmes processus, quelle que soit la nature du cation du carbonate ajouté.

Les composés qui se forment dans les mélanges $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ ou $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$ sont de même nature que ceux qui se forment dans le

mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ / Li_2CO_3 . Ils appartiennent au même groupe de composés : métaphosphates cristallisés, pyrophosphates verres de type métaphosphates

Ce dernier point peut être discuté plus précisément.

Nous avons signalé , dans les parties précédentes, que Na_2CO_3 et K_2CO_3 réagissent avec les phosphates de terres rares selon



Ln : terre rare et M : Na, K

M_3PO_4 réagit également avec LaPO_4 à des températures comprises entre 1000 et 1200 °C. Cette réaction n'a pas lieu avec Li_3PO_4 . Ce domaine de température est très supérieur à celui dans lequel les réactions entre Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ont lieu (300 - 700 °C).

La nature des phases formés par réaction dans les mélanges LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ / Na_2CO_3 ou K_2CO_3 sera donc déterminée par la nature des phases formées par réaction entre M_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et LaPO_4 .

D'après les diagrammes de phase des systèmes $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, ces phases sont de même nature que celles formées dans le système $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ pour des compositions indentiques (Annexe III.4)[37-38].

5.1.4. Conclusion

Dans le mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ / Li_3PO_4 , le grossissement des grains de LaPO_4 est du à deux facteurs :

- la nature des composés formés par réaction entre Li_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et LaPO_4 dans le mélange et qui sont localisés en surface des grains;
- la diffusion de Li dans LaPO_4 .

Le grossissement de grain fait intervenir des processus en surface des grains.

5.2 Interprétation du grossissement de grains.

Nous allons maintenant présenter une interprétation qualitative du grossissement des grains du phosphate de lanthane dans le mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ / Li_2CO_3 en tenant compte des facteurs intervenants et qui viennent d'être décrit.

Nous rappellerons brièvement les grandes étapes du frittage avec phase liquide d'après BERNACHE[1] . Nous verrons ensuite comment, par analogie, ce processus peut expliquer le grossissement de grain observé.

5.2.1. Le frittage avec phase liquide.

Le frittage avec phase liquide est un procédé d'élaboration de matériaux céramiques à partir de poudres ayant au moins deux constituants : l'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage, permettant ainsi la présence d'une phase liquide qui assure la densification du matériau.

Le principe de cette méthode repose sur la coexistence à la température de frittage de deux phases, l'une liquide et l'autre solide. Le liquide se forme à la température de frittage et reste présent jusqu'à la solidification lors du refroidissement.

Une variante du frittage avec phase liquide est le frittage avec phase liquide transitoire. La différence réside dans le fait que la solubilité dans le solide des constituants du liquide est élevée: la phase liquide qui se forme à la température de frittage n'est que transitoire. Pendant la présence de phase liquide, les processus mis en jeu s'apparentent à ceux du frittage avec phase liquide. Pour de très faibles quantités de liquide, on rejoint le cas d'un frittage activé en phase solide.

Dans le cas classique, le frittage avec phase liquide peut-être décrit phénoménologiquement par trois étapes qui se produisent dès que la température de frittage est atteinte.

Etape 1 : réarrangement.

Cette première étape intervient dès l'apparition de la phase liquide. Elle provoque le déplacement des particules les unes par rapport aux autres sous l'action de forces capillaires et conduit à un retrait important.

Lors de la fusion, les "gouttes" qui se forment constituent des ponts entre les grains. Ces ponts créent des forces entre les particules qui peuvent être soit répulsives soit attractives. Pour que le frittage avec phase liquide ait lieu, il faut que ces forces soient attractives.

Les forces capillaires et la densification dépendent de nombreux paramètres tels que la fraction volumique de liquide, la mouillabilité, la viscosité, la solubilité du solide dans le liquide, l'homogénéité du mélange, la taille des particules et la température.

La température peut avoir une influence directe sur la mouillabilité, la viscosité et la solubilité.

Etape 2 : densification par dissolution-précipitation.

Cette étape correspond à l'établissement d'un équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

Le liquide, une fois formé, dissout jusqu'à saturation une fraction de solide.

Les ponts de liquide qui relient les grains créent localement des forces de compression entre les particules. Les parties des grains en contact sont soumises à cette compression et l'énergie libre dans le solide y est donc localement plus élevée qu'aux autres points de surface des grains. Ceci conduit à une dissolution de soluté dans le liquide et à une précipitation sur les surfaces libres des grains.

Il convient de préciser que le solide qui précipite est en fait une solution solide, sa composition est légèrement différente du solide initial.

Etape 3 : croissance des grains.

Les mécanismes principaux de cette étape du frittage avec phase liquide sont le mûrissement d' OSTWALD et ce l'on peut appeler la coalescence.

Le mûrissement d' OSTWALD est le grossissement moyen des particules par un mécanisme de dissolution des plus petites particules, diffusion et précipitation sur les grosses.

La coalescence est la fusion de deux particules en une seule après formation entre elles d'un pont de grain.

5.2.2. Application au mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O} / \text{Li}_2\text{CO}_3$.

Les résultats expérimentaux dont nous disposons nous permettent de penser que les phénomènes mis en jeu dans le grossissement des grains de LaPO_4 dans le mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O} / \text{Li}_2\text{CO}_3$ présente une très forte analogie avec ceux ayant lieu dans le frittage avec phase liquide.

Nous allons présenter successivement les différents éléments expérimentaux qui indiquent qu'un tel processus a très certainement lieu en procédant par analogie avec les étapes présentées au 5.3.1.

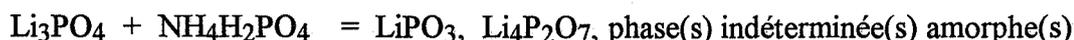
5.2.2.1. Formation de la phase liquide.

Lors du traitement thermique du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O} / \text{Li}_2\text{CO}_3$, il se produit tout d'abord la réaction



qui a lieu dès 550 °C.

Li_3PO_4 formé réagit avec $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ pour conduire à plusieurs composés dont les proportions respectives sont variables en fonction de la quantité de Li_2CO_3 . La réaction peut s'écrire :



LiPO_3 est majoritaire par rapport aux autres composés.

La(les) phase(s) indéterminée(s), LiPO_3 et $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fondent à 600, 630 et 830 °C respectivement.

Il y a donc formation d'une phase liquide au cours du traitement thermique.

Cette phase présente les caractéristiques d'un verre, ainsi que nous l'avons montré, et est dans un état fondu à partir de 600 °C environ.

D'après les résultats que nous avons présentés, cette phase est bien située à la surface des grains de phosphate, compte tenu de la localisation des composés qui interviennent dans sa formation.

5.2.2.2. Dissolution-précipitation.

Pour qu'il y ait analogie avec le frittage avec phase liquide, il faut que la phase solide (LaPO_4) soit soluble dans le liquide. Il semble bien que se soit le cas comme l'indiquent les résultats de 4.4.2.2..

Nous avons vu que LaPO_4 et LiPO_3 réagissent pour donner un composé amorphe. Ceci peut correspondre à l'étape de dissolution d'une fraction de LaPO_4 dans LiPO_3 fondu.

Il ressort de ces résultats que la phase liquide est faiblement soluble dans la phase solide : un mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ / LiPO_3 à 3% présente après calcination à 1000 °C le même spectre I.R. qu'un mélange à 20 % de LiPO_3 .

Ainsi un faible pourcentage de phase liquide (LiPO_3 fondu) a, après réaction avec la phase solide, une composition quasi identique à un fort pourcentage : les spectres I.R. n'indiquent pas de changement.

Nous ne nous trouvons donc pas dans le cas d'un frittage avec phase liquide transitoire qui aurait lieu si la phase liquide était fortement soluble dans la phase solide.

5.2.2.3. Croissance des grains : mûrissement d'Ostwald.

Nous pensons que le grossissement de grains suit un tel mécanisme. Des observations au M.E.B. du mélange LaPO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ / Li_2CO_3 nous en donne la preuve.

L'évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des grains de LaPO_4 dans un mélange à 1% massique peut se traduire:

- * par une augmentation de la taille moyenne des grains avec la température;
- * par une diminution du nombre de petits grains au profit des gros grains à mesure que la température augmente

Les photos III.5 et III.20 rendent compte de cette évolution.

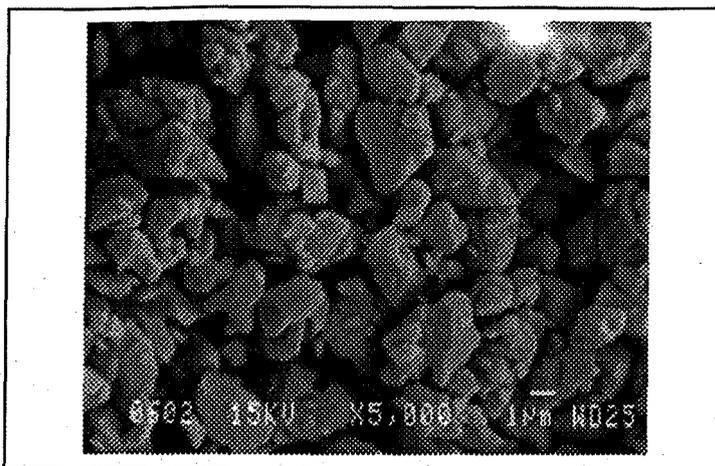


Photo III.20: photographie du mélange $\text{LaPO}_4, x\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 1% calciné à 850 °C

Il semble donc qu'il y ait grossissement des gros grains au détriment des petits. C'est exactement ce qui se passe au cours du processus de mûrissement d' Ostwald.

Remarque

En fait, ces résultats ne sont que l'indication d'une tendance d'évolution. Pour vérifier qu'il y a bien mûrissement, il nous faudrait procéder à une étude cinétique du grossissement des grains. Nous pourrions alors suivre l'évolution des proportions de petits et de gros grains au cours du temps.

5.2.2.4. Paramètres qui influent sur le grossissement de grain

Nous avons noté, au cours de notre étude, que trois paramètres avaient une influence sur le grossissement de grain : la température, la quantité initiale d'ajout et la nature de l'ajout.

Etant donné la complexité des phénomènes mis en jeu au cours du grossissement, l'influence de chacun de ces paramètres ne peut être individualisée : elle se répercute sur toute les étapes du processus.

D'une manière globale, ces différents paramètres influent sur le mouillage du solide par la phase liquide, sur la solubilité de la phase solide dans le liquide, sur la viscosité de la phase liquide etc...

Nous pouvons simplement signaler que la nature du cation du carbonate ajouté a un rôle essentiel sur le grossissement des grains. Les résultats présentés au 5.2.1. le montrent.

Il semble que se soit la taille du cation qui intervienne comme paramètre déterminant. Une explication peut en être donnée.

Le cation alcalin du carbonate peut diffuser dans les grains de phosphate comme nous l'avons signalé et montré dans le cas du lithium. La diffusion sera d'autant plus facile que la taille du cation est faible. La concentration en élément diffusant sera la plus élevée à proximité de la surface des grains. Les propriétés physico - chimiques du phosphate se trouveront alors modifiées en surface. La solubilité du phosphate dans le liquide peut alors être différente ce qui peut entraîner des modifications de la cinétique de dissolution au cours de l'étape de mûrissement.

5.4. Conclusion.

Le grossissement des grains de phosphate de lanthane dans le mélange $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / Li_2CO_3 peut s'interpréter par un processus de frittage avec phase liquide qui suit trois étapes:

- * la formation d' une phase liquide (LiPO_3 qui fond à 600 °C);**
- * la dissolution d'une petite quantité de LaPO_4 par la phase liquide (réaction entre LaPO_4 et LiPO_3) puis la reprecipitation de LaPO_4 ;**
- * le mûrissement d'Ostwald.**

Un paramètre important qui peut influencer le grossissement de grain est la nature du cation du carbonate ajouté : plus sa taille est élevée moins le grossissement est important.

6. Conclusion.

Nous avons mis au point une méthode qui nous permet d'obtenir, à partir d'un précurseur, un luminophore $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ à morphologie contrôlée ayant une taille de grain de 3 à 4 μm adaptée à son domaine d'application.

Les propriétés optiques de ce luminophore ne sont pas altérées par rapport à celles d'un composé obtenu par simple calcination du précurseur sous atmosphère réductrice (méthode classique): le rendement quantique reste de 0.95 et l'intensité d'émission est identique à celle d'échantillons traités sans ajout dans des conditions optimales (1000 °C sous atmosphère de Ar + H₂ 1% ou N₂).

La méthode proposée est simple de mise en oeuvre et consiste à mélanger au précurseur du Li₂CO₃ ou du Li₃PO₄ en très faible quantité. Après calcination le luminophore subit un traitement à l'acide nitrique dilué à 20 % pour éliminer les différents composés qui se sont formés dans le mélange au cours du traitement thermique.

L'étude détaillée de l'évolution du mélange au cours du traitement thermique nous a montré que les impuretés de NH₄H₂PO₄ présentes dans le précurseur avaient un rôle essentiel dans le grossissement des grains.

Elles réagissent avec Li₃PO₄ ajouté ou bien formé par réaction entre LaPO₄ et Li₂CO₃ pour donner des composés divers tels que LiPO₃, Li₄P₂O₇ et des phases amorphes indéterminées. LiPO₃ est majoritaire. L'ensemble de ces composés fondent et réagissent avec LaPO₄.

Le processus de grossissement des grains peut alors être assimilé à un processus de frittage avec phase liquide. Il peut être favorisé ou défavorisé selon la nature du cation du carbonate ajouté. Pour un cation de faible taille tel que Li ou Na le grossissement est important. Par contre, pour un cation de taille élevée tel que K il est beaucoup plus faible.

L'originalité de la méthode que nous avons développé réside dans le fait que nous incluons les impuretés de NH₄H₂PO₄, présentes dans le précurseur, dans le processus de grossissement de grain puisqu'elles ont un rôle déterminant.

Elle présente également l'avantage de permettre l'obtention de grains de taille contrôlée de l'ordre de quelque μm , alors que les méthodes classiques de croissance des phosphates de terres rares reposant sur le même principe, mais utilisant des proportions de phase liquide plus importantes conduisent à de petits monocristaux de taille beaucoup plus élevée (> 100 μm) non adaptés à l'application [39-42].

Bibliographie (Chapître III et Annexes III)

- [1] D. BERNACHE-ASSOLANT
Chimie-Physique du Frittage, Editions Hermès, (1993)
- [2] K. BYRAPPA
Prog. Crystal Growth and Charact., 13, 163-196 (1986)
- [3] SHANON, PREWITT
Acta Crystallogr., B 25, 925-946 (1969)
- [4] American Industrial Hygiene Association, Lithium Oxyde (1984)
- [5] Canadian Centre for occupational Health and Safety, 94-4 (Nov. 1994)
- [6] KURUP, MOOSATH
Bull. Research Inst. Univ. Kerala, 5 (Trivandurum Ser.), 1-5 (1957)
- [7] KURUP, MOOSATH
Bull. Research Inst. Univ. Kerala, 5 (Trivandurum Ser.), 9-14 (1957)
- [8] KURUP, MOOSATH
Bull. Research Inst. Univ. Kerala, 5 (Trivandurum Ser.), 15-20 (1957)
- [9] KURUP, MOOSATH
Bull. Research Inst. Univ. Kerala, 5 (Trivandurum Ser.), 21-26 (1957)
- [10] KURUP, MOOSATH
Proc. of the Indian Acad. Science, 48, 76-83 (1958)
- [11] M. KIZILYALLI, A.J.E. WELCH
Rare earth Mod. Sci. Technol., 2, 59-64 (1980)
- [12] J.J. SERRA, J. COUTURES, A. ROUANET, H. DEXPERT, G. GARRON
Rev. Int. Liantes Temper. Réfract. Fr., 15, 287-313, (1975)
- [13] M. KIZILYALLI, METU
Journal of Pure and Applied Sciences, 8, 2, 179-186, (1975)
- [14] T.Y. TIEN, F.A. HUMMEL
J. Amer. Ceram. Soc., 44, 5, 206-208, (1961)
- [15] C.E. BAMBERGER
Top. f-Elem. Chem., 2, 279-320 (1991)

- [16] C.E. BAMBERGER, R.G. HAIRE, G.M. BEGUN, L.C. ELLINGBOE
Inorg. Chim. Acta, 94, 49-56, (1984)
- [17] C.E. BAMBERGER, W.R. BUSING, G.M. BEGUN, R.G. HAIRE, L.C. ELLINGBOE
J. Solid State Chem., 57, 248-259, (1985)
- [18] A.I. KRYUKOVA, I.A. KORSHUNOV
Russ. J. Inorg. Chem., 22, 8, 1245-1246, (1977)
- [19] A.I. KRYUKOVA, I.A. KORSHUNOV
Russ. J. Inorg. Chem., 21, 9, 1408-1409, (1976)
- [20] R.W. MOONEY, R.L. GOLDSMITH
J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 933-942, (1969)
- [21] A. HEZEL, S.D. ROSS
Spectrochim. Acta, 23, A, 1583-1589, (1967)
- [22] R.W. MOONEY, S.Z. TOMA
Spectrochim. Acta, 23, A, 1541-1549, (1967)
- [23] E. STEGER, G. LEUKROTH
Z. Anorg. all. Chem., 303, 169-176 (1960)
- [24] E. STEGER, B. KÄßNER
Spectrochim. Acta, 24 A, 447-456 (1968)
- [25] W. BUES, H.W. GEHRKE
Z. Anorg. Allg. Chem., 288, 291-306, (1956)
- [26] W. BUES, H.W. GEHRKE
Z. Anorg. Allg. Chem., 288, 307-323, (1956)
- [27] A. SIMON, H. RICHTER
Z. Anorg. all. Chem., 304, 1- 14 (1960)
- [28] S. NAKANO, T. YAMADA, S. MIYAZAWA
J. Am. Ceram. Soc., 62, 9-10, 465-467, (1979)
- [29] J.C. GRENIER, A. DURIF
Z. Krist., 137, 10-16 (1973)
- [30] E. THILO
Angew. Chem., 67, 141, (1955)

- [31] E. THILO, H. GRUNZE
Z. anorg. all. Chem., 281, 262-283 (1955)
- [32] H. GRUNZE, E. THILO
Z. Anorg. all. Chem., 281, 284-292 (1955)
- [33] D.J. WILLIAMS, B.T. BRADBURY, W.R. MADDOCKS
J. Soc. Glass Techn., 43, 337-351 (1959)
- [34] K.P. MÜLLER
Glastechn. Ber., 42, 3, 83-89 (1969)
- [35] R.F. BARTHOLOMEW
J. Non - Crystal. Sol., 7, 221-235 (1972)
- [36] C. GARRIGOU-LAGRANGE, M. OUCHETTO, B. ELOUADI
Cour. J. Chem., 63, 1436-1446, (1985).
- [37] J. BERAK, T. ZNAMIEROWSKA
Pol. J. Chem., 46, 10, 1697 (1972)
- [38] G.W. MOREY
J. Am. Ceram. Soc., 76, 18, 4726 (1954)
- [39] W. HINTZMANN, G. MÜLLER-VOGT
J. Crystal Growth, 5, 274-278 (1969)
- [40] S.H. SMITH, B.M. WANKLYN
J. Crystal Growth, 21, 23-28 (1974)
- [41] H.G. DANIELMEYER, J.P. JESER, E. SCHÖNHERR, W. STETTER
J. Crystal Growth, 22, 298-302 (1974)
- [42] J. NAKANO, S. MIYAZAWA, T. YAMADA
Mat. Res. Bul., 14, 21-26 (1979)

CONCLUSION

CONCLUSION

Cette recherche a permis d'aboutir à une méthode de préparation originale d'un luminophore $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$ à partir d'un précurseur.

Dans un premier temps, nous avons étudié et interprété le comportement thermique du précurseur car l'obtention du luminophore passe par une étape de calcination.

Nous avons ainsi montré que le précurseur subit trois transformations différentes au cours de ce processus:

- * une déshydratation en deux étapes entre 100 et 350 °C;*
- * la précipitation de la forme monoclinique du précurseur, entre 500 et 650 °C, cette étape a fait l'objet d'une modélisation géométrique;*
- * la formation d'un trimétaphosphate, entre 850 et 950 °C, par réaction entre le précurseur et de $NH_4H_2PO_4$ et provenant de l'étape de synthèse.*

Le trimétaphosphate formé se décompose à 1200 °C.

$NH_4H_2PO_4$ peut être éliminé en quasi totalité du précurseur par une méthode de lavage que nous avons mis au point. Nous procédons pour cela à un lavage du précurseur par une solution eau-tensioactif. Cette méthode nous a été très utile dans l'aboutissement de nos recherches..

La seconde partie a été consacrée aux propriétés optiques du luminophore obtenu par calcination de notre précurseur.

Nous avons montré l'importance de la nature de l'atmosphère et de la température de calcination sur le rendement de transfert $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ dans le luminophore.

Si le précurseur est calciné sous une atmosphère oxydante entre 800 et 900 °C, il se forme dans celui-ci du Ce au degré d'oxydation +IV. La présence de ce cérium tétravalant entraîne une absorption concurrente du rayonnement U.V. excitateur incident (254 nm) ce qui contribue à diminuer l'efficacité et l'intensité d'émission du luminophore.

La formation de Ce^{4+} peut être évitée en calcinant le précurseur sous une atmosphère de N_2 et $Ar + H_2$ 1% à 1100 °C. Le luminophore obtenu possède alors un rendement quantique de transfert élevé (0.95).

Enfin, dans une troisième partie, nous avons développé une méthode permettant d'obtenir une morphologie contrôlée et adaptée à l'application de luminophore.

Elle consiste à ajouter du Li_2CO_3 ou du Li_3PO_4 en faible quantité. Le mélange est ensuite traité thermiquement (1000 °C) puis lavé dans une solution d'acide nitrique diluée à 20%.

L'ajout de l'un de ces deux composés contribue au grossissement des grains du luminophore. Il est dû à la présence de nombreuses phases qui se forment dans le mélange

par suite de réactions complexes entre Li_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Dans le cas de l'ajout de Li_2CO_3 , il se forme du Li_3PO_4 par réaction entre Li_2CO_3 et le précurseur.

Dans son ensemble, le grossissement des grains peut être considéré comme un frittage avec phase liquide.

Le mode opératoire que nous avons mis au point n'altère pas les propriétés du luminophore obtenu: elles sont identiques à celles d'un luminophore préparé par calcination seule du précurseur dans des conditions optimales. Toutes les phases parasites qui se forment au cours du traitement sont éliminées par le lavage à l'acide après traitement thermique. Le luminophore final peut donc être considéré comme pur.

ANNEXES

Annexe I.1

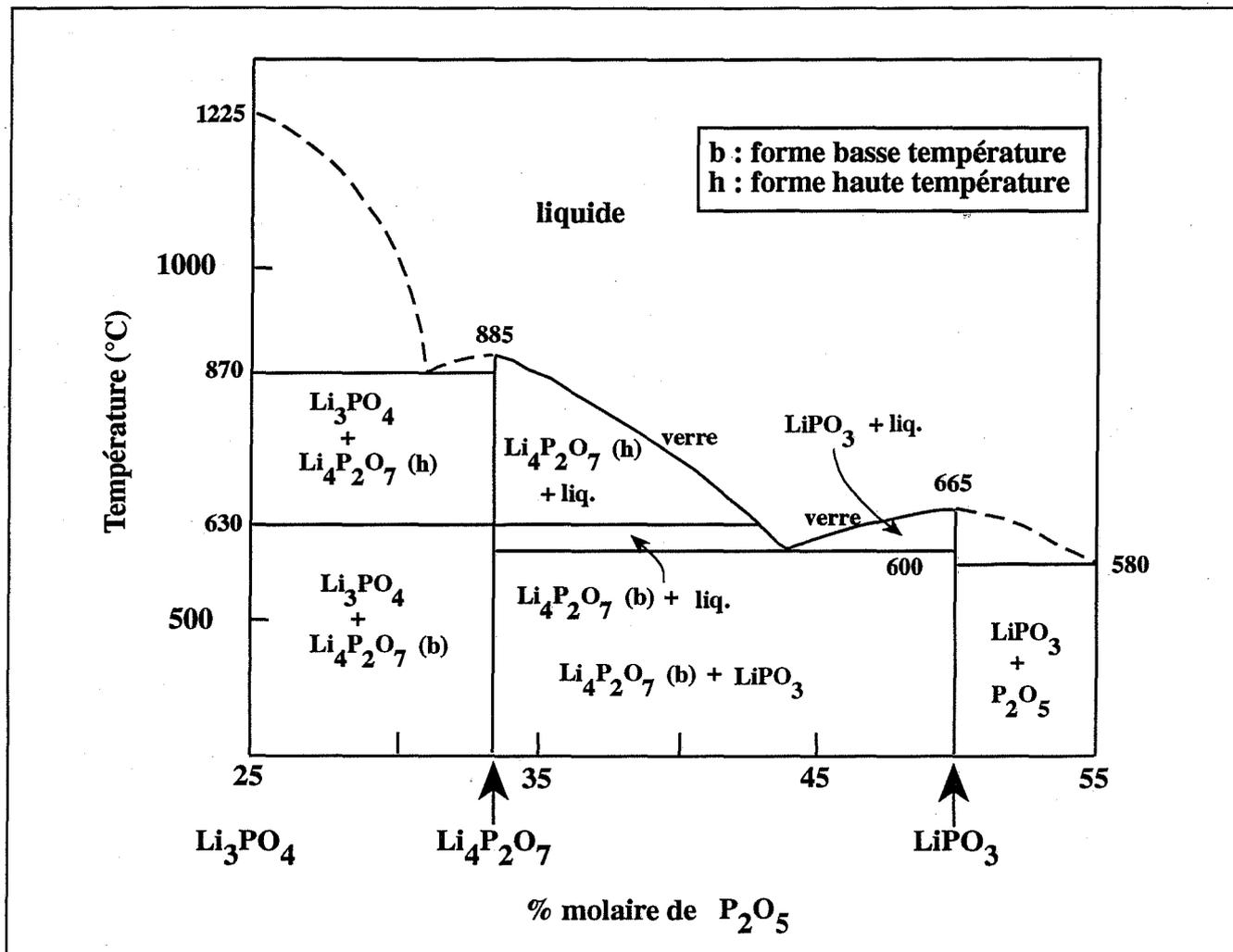
Produit	radial A faible	radial A fort	mampel A faible	mampel A fort	super mampel A faible	super mampel A fort
LaPO ₄ 550 °C (- premier point)	A = 1.1 C = 0.086 R = 0.966	A = 15 C = 0.027 R = 0.949	A = 0.3 C = 0.328 R = 0.944	A = 9500 C = 0.0239 R = 0.969	A = 0.21 C = 0.835 R = 0.944	A = 10000 C = 0.024 R = 0.968
LaPO ₄ 580 °C	A = 0.51 C = 0.31 R = 0.91	A = 70 C = 0.039 R = 0.849	A = 0.09 C = 1.72 R = 0.914	A = 12000 C = 0.04 R = 0.931	A = 0.21 C = 1.40 R = 0.771	A = 10000 C = 0.0398 R = 0.817
LaPO ₄ 580 °C (- dernier point)	A = 0.51 C = 0.41 R = 0.944	A = 70 C = 0.055 R = 0.924	A = 0.09 C = 2.27 R = 0.949	A = 12000 C = 0.057 R = 0.908	A = 0.21 C = 2.05 R = 0.842	A = 10000 C = 0.057 R = 0.905
LaPO ₄ 600 °C	A = 0.68 C = 0.289 R = 0.754	A = 75 C = 0.0453 R = 0.764	A = 0.1 C = 1.98 R = 0.808	A = 12500 C = 0.046 R = 0.622	A = 0;21 C = 1.66 R = 0.582	A = 10000 C = 0.047 R = 0.624
LaPO ₄ 600 °C (- dernier point)	A = 0.68 C = 0.617 R = 0.858	A = 75 C = 0.097 R = 0.897	A = 0.1 C = 3.95 R = 0.870	A = 12500 C = 0.11 R = 0.797	A = 0.21 C = 4.10 R = 0.738	A = 10000 C = 0.113 R = 0.788
LaPO ₄ 600 °C (- 2 derniers points)	A = 0.68 C = 0.771 R = 0.941	A = 75 C = 0.106 R = 0.748	A = 0.1 C = 4.87 R = 0.952	A = 12500 C = 0.146 R = 0.903	A = 0.21 C = 5.59 R = 0.875	A = 10000 C = 0.149 R = 0.894
LaPO ₄ 650 °C	A = 0.62 C = 0.998 R = 0.79	A = 70 C = 0.12 R = 0.622	A = 0.2 C = 3.16 R = 0.772	A = 11000 C = 0.12 R = 0.592	A = 0.21 C = 4.66 R = 0.65	A = 10000 C = 0.121 R = 0.585
LaPO ₄ 650 °C (- dernier point)	A = 0.62 C = 1.53 R = 0.917	A = 70 C = 0.201 R = 0.807	A = 0.2 C = 4.88 R = 0.903	A = 11000 C = 0.201 R = 0.760	A = 0.21 C = 7.47 R = 0.77	A = 10000 C = 0.204 R = 0.761
LaPO ₄ 650 °C (- 2 derniers points)	A = 0.62 C = 2.01 R = 0.941	A = 70 C = 0.295 R = 0.893	A = 0.2 C = 6.52 R = 0.925	A = 11000 C = 0.303 R = 0.853	A = 0.21 C = 11.1 R = 0.829	A = 10000 C = 0.305 R = 0.85
LaPO ₄ 700 °C	A = 0.85 C = 5.96 R = 0.904	A = 60 C = 0.95 R = 0.69	A = 0.2 C = 24 R = 0.841	A = 9500 C = 0.95 R = 0.67	A = 0.21 C = 37.2 R = 0.777	A = 10000 C = 0.955 R = 0.657
LaPO ₄ 700 °C (- dernier point)	A = 0.85 C = 7.92 R = 0.94	A = 60 C = 1.46 R = 0.844	A = 0.2 C = 33.3 R = 0.903	A = 9500 C = 1.47 R = 0.818	A = 0.21 C = 53.7 R = 0.832	A = 10000 C = 1.48 R = 0.829

Tableau.1: paramètres caractéristiques (A) , constante de proportionnalité (C) et coefficient de corrélation (R) pour chaque modèle complexe de germination - croissance dans le cas de LaPO₄ , xH₂O

Produit	radial A faible	radial A fort	mampel A faible	mampel A fort	super mampel A faible	super mampel A fort
LaCeTb 600 °C	A = 0.75 C = 0.16 R = 0.873	A = 60 C = 0.031 R = 0.864	A = 0.11 C = 1.05 R = 0.888	A = 11000 C = 0.032 R = 0.818	A = 0.21 C = 1.12 R = 0.714	
LaCeTb 630 °C	A = 0.5 C = 1.19 R = 0.921	A = 70 C = 0.065 R = 0.91	A = 0.25 C = 1.83 R = 0.965	A = 9500 C = 0.069 R = 0.91	A = 0.21 C = 3.09 R = 0.947	
LaCeTb 630 °C (- dernier point)	A = 0.5 C = 0.719 R = 0.928	A = 70 C = 0.084 R = 0.852	A = 0.25 C = 1.57 R = 0.875	A = 9500 C = 0.086 R = 0.783	A = 0.21 C = 3.06 R = 0.731	
LaCeTb 650 °C	A = 0.54 C = 1.37 R = 0.896	A = 70 C = 0.173 R = 0.805	A = 0.25 C = 3.04 R = 0.79	A = 9500 C = 0.176 R = 0.748	A = 0.21 C = 6.29 R = 0.725	A = 10000 C = 0.177 R = 0.758
LaCeTb 650 °C (- dernier point)	A = 0.54 C = 1.83 R = 0.886	A = 70 C = 0.249 R = 0.895	A = 0.25 C = 4.44 R = 0.902	A = 9500 C = 0.261 R = 0.859	A = 0.21 C = 9.38 R = 0.816	A = 10000 C = 0.261 R = 0.8605
LaCeTb 650 °C (- 2 derniers points)						A = 10000 C = 0.345 R = 0.966
LaCeTb 670 °C	A = 0.54 C = 7.47 R = 0.886	A = 60 C = 0.543 R = 0.938	A = 0.2 C = 20.1 R = 0.89	A = 9500 C = 0.578 R = 0.937	A = 0.21 C = 12.8 R = 0.964	A = 10000 C = 0.584 R = 0.994
LaCeTb 670 °C (- dernier point)	A = 0.54 C = 7.47 R = 0.886	A = 60 C = 0.608 R = 0.99	A = 0.2 C = 20.3 R = 0.849	A = 9500 C = 0.639 R = 0.971	A = 0.21 C = 27.6 R = 0.886	
LaCeTb 670 °C (- 2 derniers points)	A = 0.54 C = 4.51 R = 0.988	A = 60 C = 0.576 R = 0.9989	A = 0.2 C = 12.8 R = 0.987	A = 9500 C = 0.585 R = 0.994	A = 0.21 C = 21 R = 0.987	
LaCeTb 700 °C	A = 0.52 C = 16.7 R = 0.89	A = 60 C = 1.25 R = 0.994	A = 0.2 C = 43.8 R = 0.897	A = 9500 C = 1.33 R = 0.989	A = 0.21 C = 58.5 R = 0.97	A = 10000 C = 1.21 R = 0.991
LaCeTb 700 °C (- dernier point)	A = 0.52 C = 10.5 R = 0.998	A = 60 C = 1.26 R = 0.982	A = 0.2 C = 28.9 R = 0.919	A = 9500 C = 1.28 R = 0.983	A = 0.21 C = 45.7 R = 0.976	

Tableau 2: paramètres caractéristiques (A), constante de proportionnalité (C) et coefficient de corrélation (R) pour chaque modèle complexe de germination croissance pour LaCeT.

Annexe III.1

Fig. 1: diagramme de phase du système Li₃PO₄ - LiPO₃ [28]

Annexe III.2

1. Synthèse et caractérisation de LiPO₃

Le métaphosphate de lithium cristallisé peut être synthétisé de deux façons différentes:

- par réaction entre (NH₄)₂HPO₄ et Li₂CO₃ selon :



cette méthode étant une méthode par flux^[29].

- par déshydratation à 500-600°C de LiH₂PO₄ ^[30].

Nous avons choisi la deuxième méthode.

Nous avons tout d'abord synthétisé LiH₂PO₄ qui n'est, également, pas un produit commercialisé, en prenant le protocole opératoire suivant :

- dissolution de LiOH dans H₃PO₄ dilué à 25 % jusqu'à obtention d'un pH d'environ 2, le PKa de l'équilibre $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ étant de 2 ;
- chauffage à 60°C au bain marie de la solution sous agitation jusqu'à évaporation complète de l'eau.

Les cristaux ainsi obtenus ont été identifiés par diffraction de rayons X comme étant bien du LiH₂PO₄ cristallisé.

LiH₂PO₄ est alors chauffé dans un creuset en platine à 700°C pendant 1 h avec une vitesse de montée en température de 3°C/min. Le refroidissement est effectué à la même température.

Le produit obtenu est identifié par diffraction de rayons X comme étant bien du LiPO₃. Son diffractogramme n'est toutefois pas identique à celui d'un composé de référence puisqu'il présente des raies de diffraction supplémentaires (figure 1)^[29].

Elles peuvent être dues à la présence d'autres phases cristallisées qui se seraient formées au cours de la déshydratation de LiH₂PO₄.

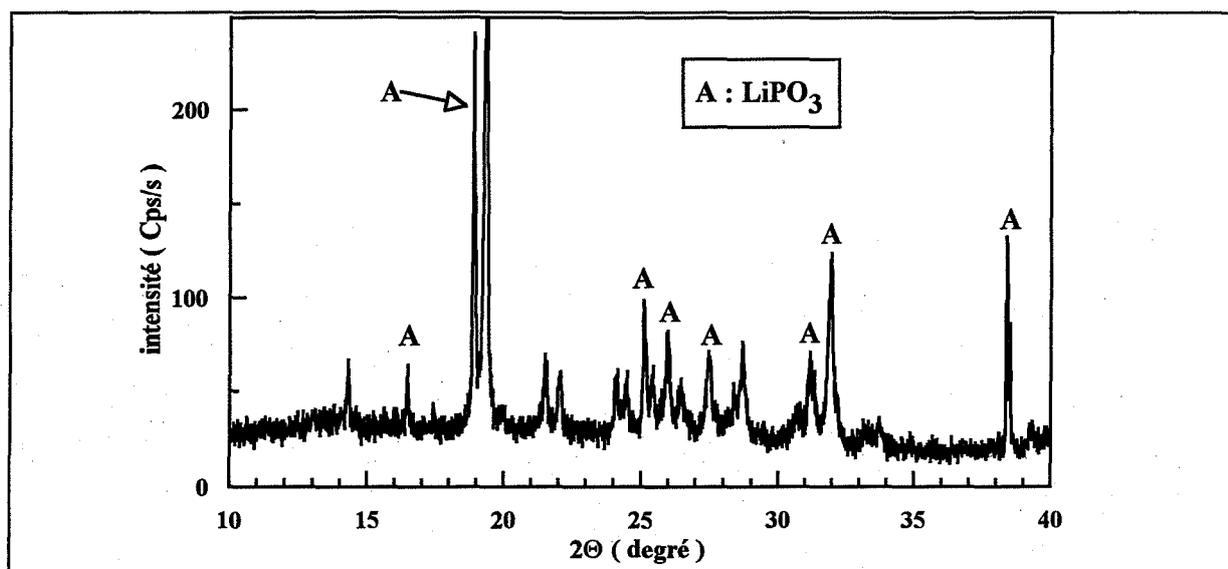
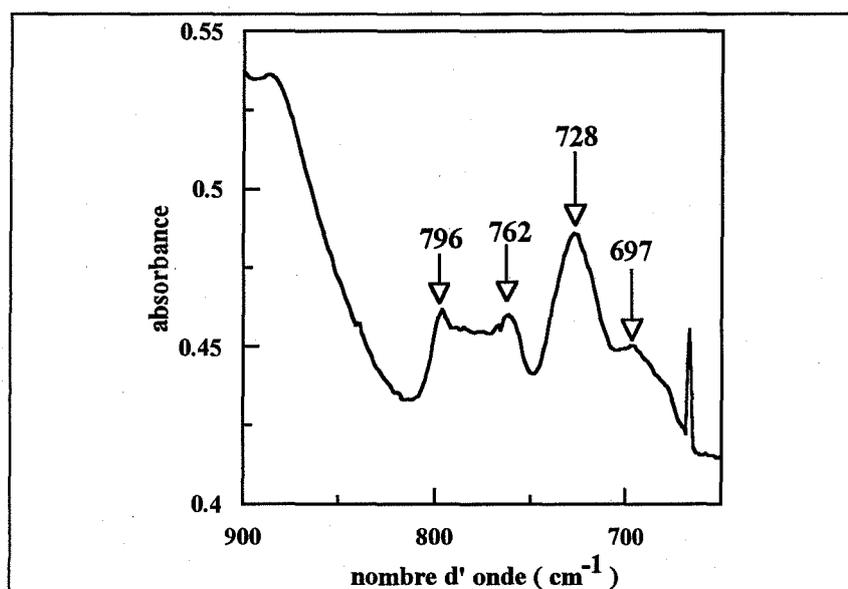


Figure 1: diffractogramme de LiPO_3 synthétisé à partir de LiH_2PO_4

Des études montrent que la déshydratation de LiH_2PO_4 est, en fait, une succession de nombreuses réactions conduisant à la formation de divers intermédiaires. Ces produits ont été identifiés par chromatographie sur papier mais non par diffractométrie [31-32]. Les raies supplémentaires observées dans le diffractogramme de LiPO_3 que nous avons synthétisé ne peuvent donc leur être attribuées. Une recherche par comparaison à des spectres référence ne permet pas non plus leur identification.

Le spectre I.R. de notre LiPO_3 (figure 2) est caractérisé entre 900 et 500 cm^{-1} par plusieurs bandes d'absorption à 796 , 762 et 697 cm^{-1} d'intensité moyenne et par une bande à 728 cm^{-1} plus intense.

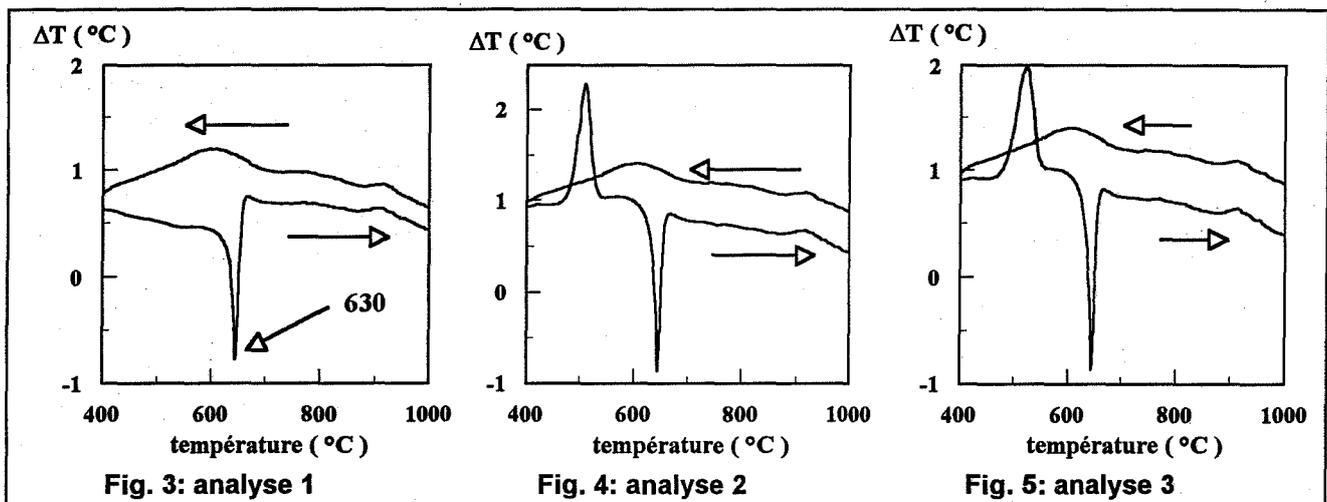


Figures 2: spectre IR de LiPO_3 synthétisé à partir de LiH_2PO_4

2. Comportement thermique de LiPO_3

Nous allons maintenant analyser le comportement thermique de LiPO_3 . Ce résultat nous sera utile par la suite

L'étude a été menée en plusieurs étapes par A.T.D.. Nous effectuons une première analyse en montée et en descente de température. Puis, en laissant l'échantillon dans l'enceinte de mesure, nous procédons à une deuxième et troisième analyse dans des conditions identiques de vitesse de montée et de descente en température (20 °C/min) et d'atmosphère gazeuse (balayage de N_2).



Figures 3 à 5: A.T.D. de LiPO_3

Les thermogrammes obtenus à chaque étape de l'étude peuvent alors être résumés (figure 3 à 5) :

- lors de la première analyse, le thermogramme présente un intense effet endothermique à 630 °C à la montée, alors qu'il n'y a pas d'effet à la descente;
- lors des deuxième et troisième analyses, le thermogramme présente un effet exothermique à 510 °C suivi d'un effet endothermique à 630 ° à la montée et aucun effet à la descente, chacun des effets ayant une intensité comparable.

Selon les données de la littérature l'effet à 630 °C correspond à la fusion de LiPO_3 [14,28].

L'effet exothermique à 510 °C, observé en montée de température lors des deuxième et troisième analyse, est d'une interprétation plus délicate. Pour l'interpréter nous pouvons établir une analogie avec les résultats obtenus sur NaPO_3 et KPO_3 . Ces composés fondent à plus haute température pour former des verres dont la nature dépend de la vitesse de chauffage et de refroidissement [25-26].

LiPO_3 peut présenter un comportement similaire. L'effet observé à 510°C est alors dû à la recristallisation du verre formé par fusion lors de la montée en température et qui reste en l'état lors du refroidissement. La cristallisation n'est pas observée lors de la première analyse puisque LiPO_3 est déjà cristallisé.

L'allure des spectres I.R. obtenus après calcination de LiPO_3 à 1000°C à deux vitesses de chauffage et refroidissement différentes ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ et $2^\circ\text{C}/\text{min}$) confirme l'influence de ce paramètre sur la nature du composé final (figures 6 et 7).

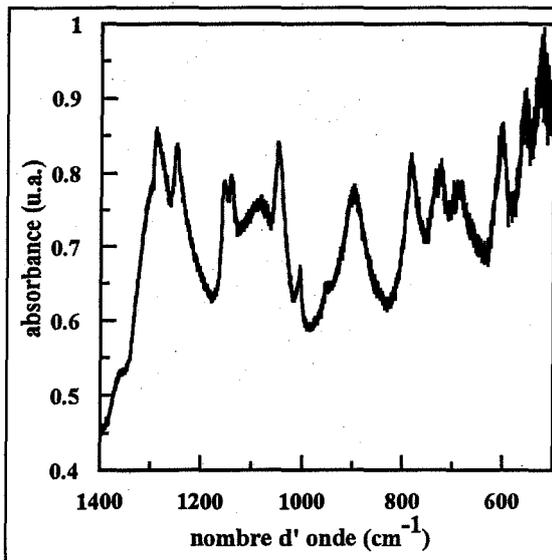


Fig. 6: IR de LiPO_3 (1000°C)
 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

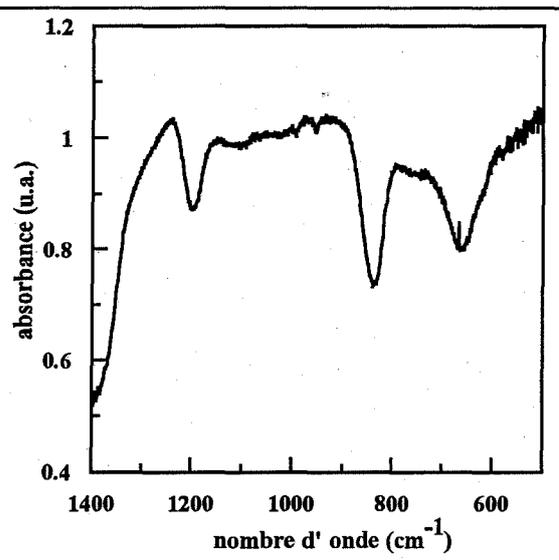
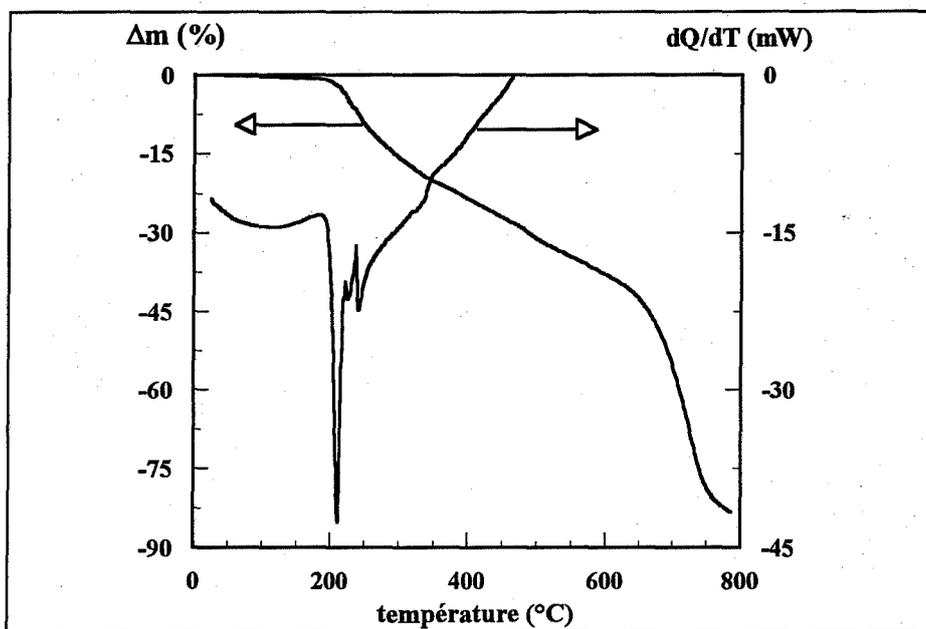


Fig. 7: IR de LiPO_3 (1000°C)
 $2^\circ\text{C}/\text{min}$

Pour une vitesse rapide ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), le produit présente un grand nombre de bandes d'absorption indiquant une structure complexe vraisemblablement constituée de différents types de groupements phosphate selon les études précitées [25-26].

Par contre pour une vitesse lente, le spectre I.R. n'est constitué que de quelques bandes larges. Il s'apparente alors à celui de verres qui se forment dans les systèmes $\text{M}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ (avec $\text{M} : \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ou Ag) pour certaines compositions [33-35].

Annexe III.3

Figure 1: TG-D.S.C. de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Annexe III.4

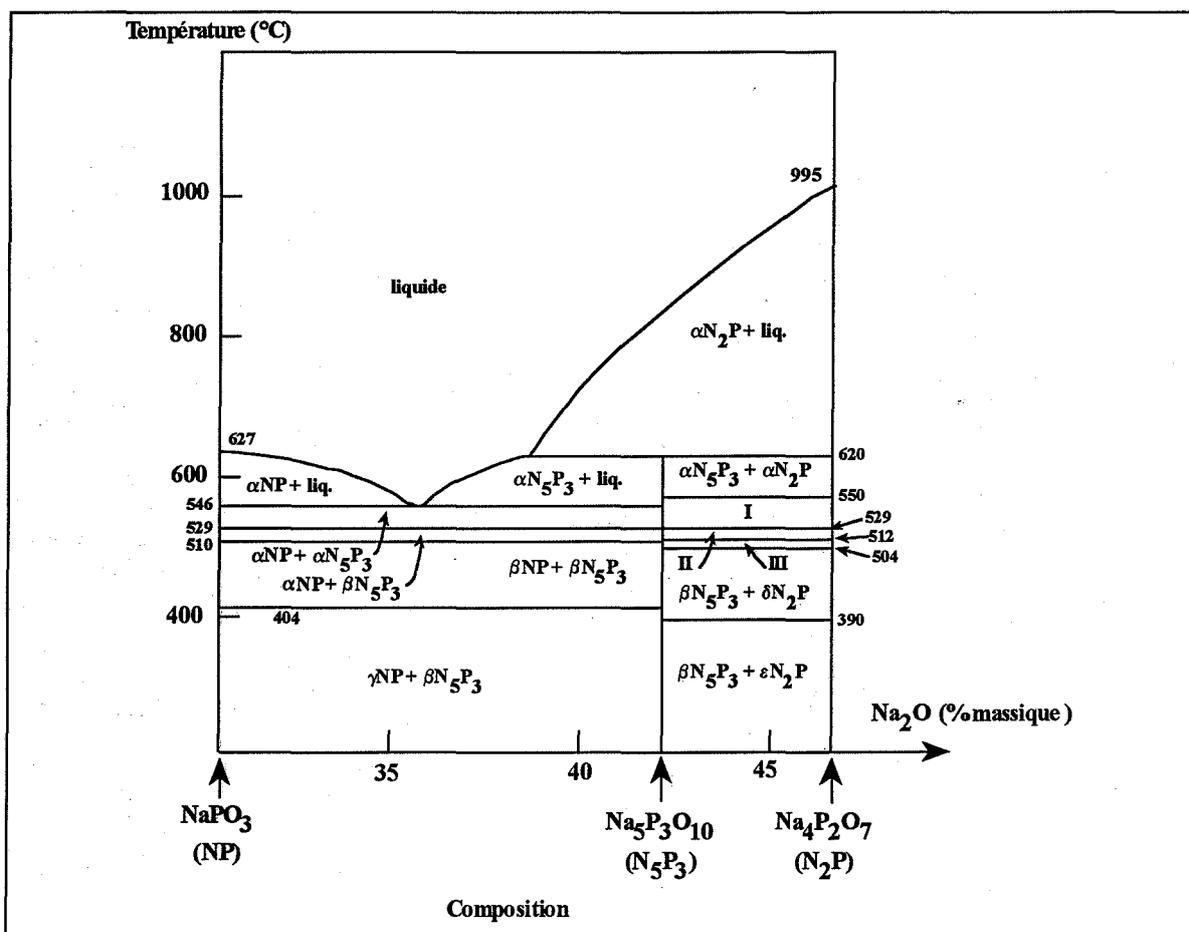


Fig. 1: diagramme de phase du système Na₂O - P₂O₅[37]

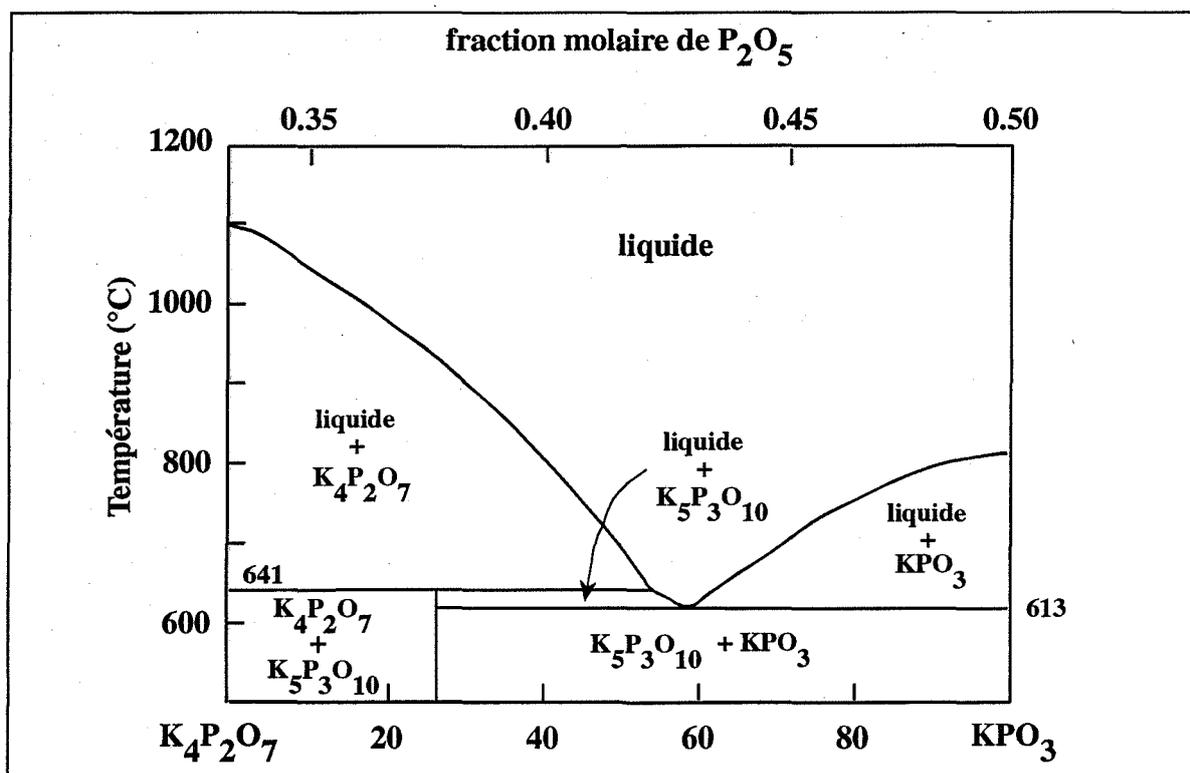


Fig. 2: diagramme de phase du système système K₂O - P₂O₅[38]

Nom : Michel JUNKER

**Titre : ETUDE ET OPTIMISATION DES PROPRIETES OPTIQUES ET
MORPHOLOGIQUES D'UN LUMINOPHORE DU TYPE $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : phosphate mixte de lanthane-cérium-terbium
rendement quantique
degré d'oxydation du cérium
grossissement de grain
frittage avec phase liquide
mélanges de phosphates
précipitation de phase

Résumé :

L'un des luminophores utilisés dans les lampes trichromatiques est un phosphate mixte de lanthane-cérium-terbium $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$. Ses propriétés optiques et morphologiques doivent être adaptées à son utilisation.

Ce travail concerne l'étude et l'optimisation de ces propriétés.

Comme le luminophore est obtenu par calcination d'un précurseur, il apparaît que cette étape a une influence sur son rendement quantique, c'est à dire sur son efficacité. C'est la nature de l'atmosphère de calcination qui est déterminante.

La morphologie finale du luminophore peut être contrôlée par l'ajout, avant l'étape de calcination, d'un composé au précurseur. La nature de ce composé dépend des impuretés présentes dans le précurseur et provenant de la synthèse de celui-ci.