HAL
open science

Elaboration de luminophores de morphologie contrôlée. Application au BaMgAl O : Eu

Frédéric Duault

To cite this version:

Frédéric Duault. Elaboration de luminophores de morphologie contrôlée. Application au BaMgAl O : Eu. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : . tel-01178376

HAL Id: tel-01178376

https://theses.hal.science/tel-01178376v1

Submitted on 21 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 379 GP

THESE

Présentée par

Frédéric DUAULT

Ingénieur E.N.S.C.I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Dans la spécialité : GENIE DES PROCEDES

Elaboration de Luminophores de Morphologie Contrôlée Application au $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu

Soutenue à Nice le 04 novembre 2005

COMPOSITION du JURY

Gilbert FANTOZZI	**Pr Lyon INSA**	**Président et Rapporteur**
Bernard MOINE	**DR Lyon Université**	**Rapporteur**
Philippe GROSSEAU	**MR Saint Etienne ENSMSE**	**Examinateur Directeur**
Bernard GUILHOT	**DR Saint Etienne ENSMSE**	**Examinateur Co-Directeur**
Philibert IACCONI	**Pr Nice Université**	**Examinateur Co-Directeur**
Membre invité :		
Mourad BENABDESSELAM	**Pr Nice Université**	**Examinateur**

Thèse préparée au centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels – Centre de REcherche sur les Solides et leurs Applications

CONFIDENTIEL

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Multi-composants (PCMM) du centre Sciences et Procédés Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (ENSMSE), le Laboratoire de Physique Electronique des Solides – Centre de REcherche sur les Ssolides et leurs Applications (LPES-CRESA) de l'université de Nice – Sophia Antipolis, le Laboratoire de Physico-Chimie de Matériaux Luminescents (LPCML) et le centre de recherche de Rhodia à Aubervilliers.

Je tiens tout d'abord à remercier MM GROSSEAU et GUILHOT, pour m'avoir accueilli dans leur équipe et m'avoir fait confiance pendant ces trois années de travail. Leur bonne humeur, leurs conseils et leur aide scientifique ont été des facteurs essentiels au bon déroulement de cette thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à MM IACCONI et BENABESSELAM pour leur disponibilité, leur aide précieuse ainsi que pour l'accueil que j'ai reçu lors de mes différents séjours à Nice. Je pense naturellement à toute l'équipe pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Merci également à M MOINE pour son aide précieuse ainsi que pour avoir bien voulu être un des rapporteurs de ma thèse.

Je remercie M FANTOZZI pour avoir accepté d'examiner ce travail et de présider mon jury de thèse.

Je ne saurais oublier M LE MERCIER de l'entreprise Rhodia, qui bien que très occupé, a pu suivre mes travaux tout au long de ces trois années.

A tous les membres du laboratoire, ainsi qu'à tous les membres du centre SPIN, en particulier Frédérique, Christian et Elodie qui ont partagé à un moment ou un autre le bureau, Marie-Claude et Henri pour leur disponibilité et tous ceux du café.

Enfin je tiens à remercier ma famille et plus particulièrement ma Mère et ma tante Marithé qui sont venu me soutenir pour ma soutenance à Nice et ceux qui mont supporté ces trois ans et pour longtemps encore j'espère : Marilyne, Utah et les lapins Poppi et Mia (même si je me demande des fois jusqu'à quand ils vont tenir ceux-là !!!)

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I : Généralités 3
1. Le luminophore $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu 5
2. Techniques de synthèse du $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu – Importance de sa morphologie 8
2.1) Les luminophores et les différentes techniques de dépôt 8
2.2) Importance de la morphologie des poudres de luminophore 13
3. Synthèse des luminophores 15
3.1) Spray pyrolysis 15
3.2) Procédé par voie sol-gel 17
3.3) Synthèse hydrothermale 18
3.4) Procédé par combustion d'une solution 19
4. Synthèse des luminophores par réaction à l'état solide 20
4.1) La morphologie des matières premières 21
4.2) Le traitement thermique 22
4.3) Les fondants 25
a) Industrie céramique traditionnelle / industrie verrière 25
b) Croissance de monocristaux 26
c) Luminophores 27
5. Conclusion 35

Bibliographie du chapitre I 36

Chapitre II : Comportement thermique : Du précurseur au luminophore 39
1. Comportement thermique du précurseur de BAM 41
1.1) Techniques expérimentales 41
1.2) Résultats 41
2. Morphologie des poudres 46
2.1) Techniques expérimentales 46
2.2) Résultats 48
3. Propriétés optiques 52
3.1) Techniques expérimentales 52
3.2) Résultats 54
4. Choix des fondants 57
5. Protocole opératoire d'obtention des échantillons avec ajout 58
6. Conclusion 59

Bibliographie du chapitre II 60

CONFIDENTIEL

Chapitre III : Action des fondants et du traitement thermique sur la structure cristalline et les propriétés optiques du BAM 61
1. Etude du paramètre de maille du BAM en fonction du traitement thermique et du fondant utilisé 63
2. Evolution du spectre d'émission du BAM avec la température de calcination et le taux de fondant 66
3. Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du traitement thermique et du fondant utilisé 71
3.1) Procédure expérimentale 72
3.2) Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du traitement thermique 74
a) Défauts cristallins du BAM 74
b) Thermoluminescence du BAM 76
c) Effet du traitement thermique sur la TLN du BAM 78
4. Influence des fondants sur la fluorescence du BAM et de ses défauts cristallins 82
4.1) Etude de la fluorescence du BAM en fonction du fondant utilisé 82
4.2) Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du fondant utilisé 86
5. Conclusion 92

Bibliographie du chapitre III 94

Chapitre IV : Interaction entre le précurseur de luminophore et le fondant : Modification de la morphologie du BAM 95
1. Action des fondants sur la taille des grains de poudre de BAM 97
1.1) Etude de la surface spécifique du BAM adjuvanté 97
1.2) Analyse granulométrique du BAM adjuvanté 98
2. Action des fondants sur la forme des grains de poudre de BAM 100
3. Mode d'interaction entre le précurseur de BAM et les fondants 112
3.1) Analyse dilatométrique : procédure expérimentale et dilatométrie du BAM sans ajout 112
a) Procédure expérimentale 112
b) Transformations physico-chimiques du précurseur de BAM lors du traitement thermique 114
3.2) Analyse dilatométrique de comprimés de BAM avec ajout de différents fondants 116
a) Influence de la vitesse de montée en température 116
b) Influence de la nature et de la quantité de fondant ajouté 116
4. Corrélation entre la cristallisation du BAM et le point χ 122
4.1) Evolution de la cristallisation du BAM en fonction de la nature et de la quantité de fondant introduit 125
5. Conclusion 129

Chapitre V : Mouillabilité du BAM par les fondants 131
1. Mouillabilité du BAM par les fondants 133
1.1) Protocole expérimental 133
1.2) Mouillabilité du BAM avec BaF_2, CaF_2, LiF et MgF_2 135
a) Mouillabilité du BAM par CaF_2 136
b) Mouillabilité du BAM par BaF_2 138
c) Mouillabilité du BAM par LiF 140
d) Mouillabilité du BAM par MgF_2 142
e) Evolution de la hauteur et du diamètre de base des pastilles de fondant 144
1.3) Conclusion 145
2. Etude micrographique des comprimés de BAM « mouillés » par les fondants 146
2.1) Protocole expérimental 146
2.2) Etude de la pénétration de **BaF_2** dans le comprimé de BAM 147
2.3) Etude de la pénétration de **CaF_2** dans le comprimé de BAM 150
2.4) Etude de la pénétration de **MgF_2** dans le comprimé de BAM 153
2.5) Etude de la pénétration de **AlF_3** dans le comprimé de BAM 156
2.6) Etude de la pénétration de LiF dans le comprimé de BAM 159
2.7) Conclusion 161
3. Conclusion 163

Conclusion 165

Annexes 169

Introduction

Les luminophores sont des solides minéraux ayant la particularité d'émettre un rayonnement allant de l'infrarouge à l'ultraviolet selon le cas lors d'une excitation fournie par une source d'énergie extérieure non thermique. Ces sources peuvent être des UV, des rayons X, des protons, une réaction chimique, etc…
Bien entendu, les luminophores émettant dans le domaine du visible, sont particulièrement intéressants, car ils entrent dans la fabrication de nombreuses applications, telles que les écrans de télévision et les écrans plasmas pour les dispositifs de visualisation, les lampes trichromatiques pour les dispositifs d'éclairage ou encore les traceurs et la radiographie X dans le domaine médical.

Afin d'obtenir des dispositifs de visualisation ayant un rendu visuel optimal, c'est à dire pouvant reproduire toutes les nuances de la lumière du jour, il suffit théoriquement de bien choisir trois luminophores différents émettant chacun dans l'une des trois couleurs primaires : bleu (450 nm), vert (550 nm) et rouge (610 nm). Les luminophores répondants à cette exigence sont le $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ et le $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$ pour le bleu, le $LaPO_4$: Ce, Tb, le $MgAl_{11}O_{19}$: Ce, Tb et le MgB_5O_{10} : Gd, Ce, Tb pour le vert et le $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ pour le rouge.

La société Rhodia est entre autres spécialisée dans l'élaboration de produits dopés aux terres rares, (Europium, Cérium, Terbium…). Ainsi, l'optimisation des luminophores, poudres dopées par ces éléments, est une des activités développées par la branche « Electronique et catalyse de la société Rhodia ». C'est donc dans cette optique que s'inscrit mon travail de recherche sur le contrôle de la morphologie des luminophores.

En effet, la morphologie des luminophores (taille et forme des grains) est un des paramètres clés dans leurs applications industrielles. La taille et la forme des grains ont une influence importante sur l'intensité d'émission et sur le rendement du luminophore.
Les grains de luminophore doivent être non agrégés et leur granulométrie doit être comprise entre 1 et 8 µm, taille adaptée à la technique de dépôt du luminophore. Ceci permet une compacité optimale de la poudre, ce qui augmente la brillance du dispositif. En dessous de

CONFIDENTIEL

cette taille, le luminophore perd peu à peu ses propriétés optiques et le rendement du luminophore baisse.
Pour les mêmes raisons de rendement et de compacité, les grains de luminophore doivent avoir une surface la plus régulière possible et leur forme doit s'approcher au mieux de celle désirée (sphère, plaquette…).

Dans l'industrie, les luminophores sont élaborés à partir d'un précurseur par réaction à l'état solide lors d'un traitement thermique à haute température. Afin de maîtriser la morphologie des grains, une méthode consiste à ajouter des fondants (Li_3PO_4, Li_2CO_3, NaCl, AlF_3, MgF_2…) mais cette méthode reste empirique et aucune étude complète n'a été menée sur ce sujet.

Le luminophore $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (BAM), présentant un intérêt particulier pour l'entreprise Rhodia, a été choisi dans le but de comprendre l'action de certains fondants sur sa morphologie et ainsi en évaluer l'impact sur sa brillance.
Le produit fourni par Rhodia est une poudre dopée avec 10% d'europium, destinée à la fabrication de lampes tri-chromatiques et constituée d'un sol d'alumine (Boehmite) et de sels de nitrates (Baryum, Magnésium, Europium).
Habituellement calciné à 900°C sous air, il donne le précurseur du BAM. Celui-ci, calciné à haute température et sous atmosphère réductrice produit le luminophore.

L'exposé des travaux de recherche suivra notre démarche expérimentale.
Après un premier chapitre consacré à quelques rappels sur les fondants, le BAM et des différents procédés de préparation de ce composé, le chapitre II sera consacré aux transformations de la poudre de précurseur sans ajout de fondant, au cours du procédé utilisé pour l'élaboration du BAM et aux différentes propriétés physico-chimiques qui en résultent.
Puis dans le troisième chapitre nous étudierons les conséquences du traitement thermique et des fondants sur la structure cristalline du BAM et sur ses propriétés optiques. Le chapitre IV constituera quant à lui le cœur de notre étude puisqu'il sera consacré aux interactions entre les fondants et le précurseur de BAM et en particulier sur les modifications de la morphologie du BAM.
Enfin, la formation d'une phase liquide ayant été constatée dans le chapitre IV, nous étudierons dans le cinquième chapitre une propriété particulière des différents couples fondant-précurseur : la mouillabilité du précurseur vis-à-vis du fondant.

CONFIDENTIEL

Chapitre I

Généralités

1. Le luminophore $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu…… 5
2. Techniques de synthèse du $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu – Importance de sa morphologie…….. 8
2.1) Les luminophores et les différentes techniques de dépôt..... 8
2.2) Importance de la morphologie des poudres de luminophore 13
3. Synthèse des luminophores……... 15
3.1) Spray pyrolysis..... 15
3.2) Procédé par voie sol-gel 17
3.3) Synthèse hydrothermale..... 18
3.4) Procédé par combustion d'une solution 19
4. Synthèse des luminophores par réaction à l'état solide…… 20
4.1) La morphologie des matières premières 21
4.2) Le traitement thermique 22
4.3) Les fondants 25
a) Industrie céramique traditionnelle / industrie verrière 25
b) Croissance de monocristaux 26
c) Luminophores 27
5. Conclusion…… 35
Bibliographie du chapitre I……36

1. Le luminophore $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu

L'utilisation des luminophores dans les applications telles que les lampes trichromatiques ou les dispositifs de visualisation est soumise à certaines contraintes. En conséquence, les luminophores utilisés doivent suivre un cahier des charges précis, imposé par les constructeurs.

Concernant les écrans à plasma, il est impératif pour le luminophore de posséder un bon rendement quantique (typiquement supérieur à 80%). De plus les dispositifs d'affichages nécessitant une faible rémanence, les luminophores doivent présenter un temps de déclin de phosphorescence faible (inférieur à 10 ms). Enfin la couleur des luminophores est bien sûr importante. Pour quantifier la couleur, des coordonnées chromatiques (XYZ), définies en 1971 par la Commission Internationale de l'Eclairage à partir des travaux de Judd [I1] sont utilisées. Ainsi à partir de ces coordonnées, des standards de colorimétrie ont été définis (norme UER) imposant :

- $x > 0,65$ et $y < 0,35$ pour la composante rouge
- $x < 0,21$ et $y > 0,71$ pour la composante verte
- $x < 0,15$ et $y < 0,06$ pour la composante bleue

La relation entre XYZ et xyz est donnée en annexe 1

Les luminophores susceptibles d'être utilisés pour la fabrication des dispositifs de visualisation sont peu nombreux et le BAM est un des seuls luminophores bleus répondant à ces exigences. Le tableau I.1 présente les luminophores les plus utilisés dans le domaine des écrans plasma [I2, I3].

Luminophore	Couleur	CIE - x	CIE - y	Déclin de fluorescence (ms)
$BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+}	Bleu	0.147	0.067	<1
$BaMgAl_{14}O_{23}$:Eu^{2+}	Bleu	0.142	0.087	<1
$SrAl_2O_4$:Eu^{2+}	Vert	0.260	0.590	<1
$SrAl_{12}O_{19}$:Mn^{2+}	Vert	0.160	0.650	-
Zn_2SiO_4 :Eu^{2+}	Vert	0.242	0.708	14
$BaAl_{12}O_{19}$:Mn^{2+}	Vert	0.182	0.732	17
$BaMgAl_{14}O_{23}$:Eu^{2+}	Vert	0.150	0.730	-
$(Y,Gd)BO_3$:Eu^{3+}	Rouge	0.641	0.356	9
Y_2O_3 :Eu^{3+}	Rouge	0.648	0.347	3

Tab I.1 Luminophores les plus couramment utilisés dans les écrans plasma

Le BAM étant également largement utilisé dans la fabrication des tubes et lampes trichromatiques, ceci explique l'intérêt tout particulier que nous avons porté sur son procédé de fabrication, le contrôle de sa morphologie et donc l'amélioration de ses propriétés.

L'étude du BAM a débuté il y a plus de vingt ans. En 1986, Iyi et al. [I4] ont défini sa structure cristallographique comme étant semblable à celle de l'alumine beta, les ions Al^{3+}, Mg^{2+} et O^{2-} formant deux blocs spinelles compacts, séparés par un plan de conduction ionique ou plan intermédiaire (Ba-O). Sa structure est hexagonale, de paramètre de maille a = 0,56275 nm et c = 2,2658 nm (volume de 0,62142 nm^3) et son groupe d'espace est le $P6_3/mmc$.
Lorsque le BAM est dopé avec de l'Eu^{2+}, celui-ci se substitue aux ions Ba^{2+} dans le plan de conduction. Les études récentes sur la luminescence des ions Sm^{2+} dans le BAM, grâce à des mesures Mössbauer ^{151}Eu et de diffraction de neutrons [I5, I6] ont montré que si l'europium se substitue effectivement au baryum dans sa position théorique (position Beevers-Ross, symétrie D3h) il prend également au moins deux autres positions : anti-Beevers-Ross (symétrie D3h) [I5] et middle oxygen (symétrie C_{2v}) [I6]. La figure I.1 représente la structure cristalline du BAM [I7] et la partie riche en aluminium du diagramme ternaire $BaO-Al_2O_3-MgO$ [I8].

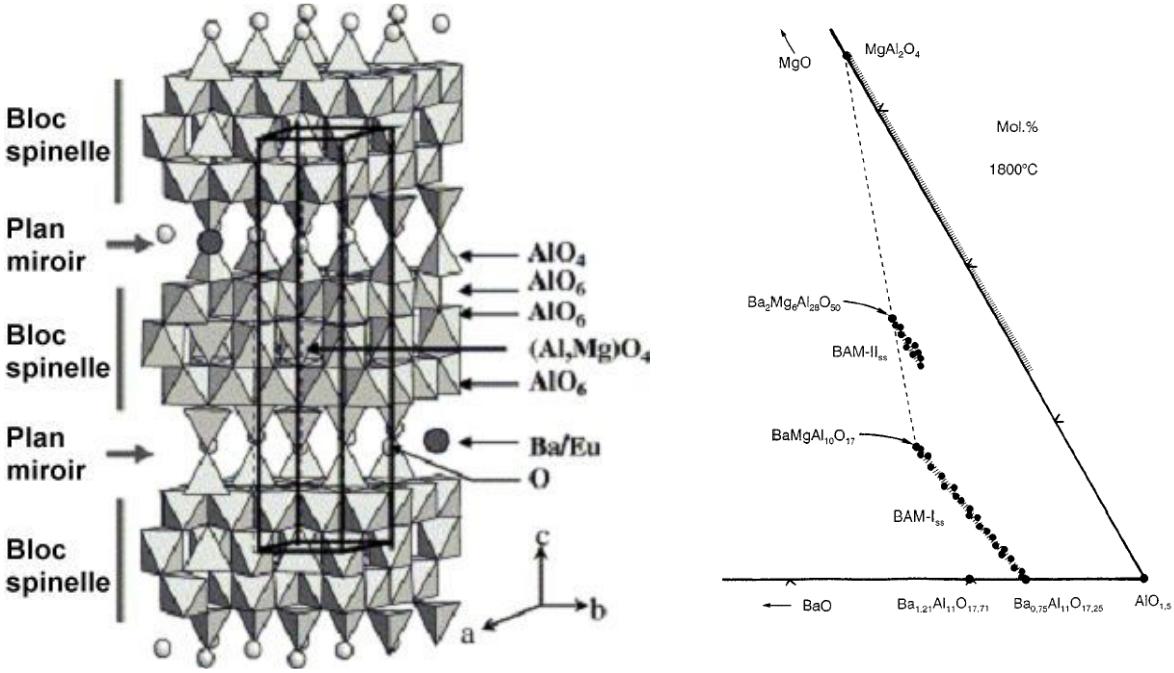


Fig. I.1. Structure cristalline du $(Ba_{1-x},Eu_x)MgAl_{10}O_{17}$ et partie riche en Al_2O_3 du diagramme ternaire $BaO-Al_2O_3-MgO$

Le BAM, excité par un rayonnement de l'Ultra Violet du Vide (U.V.V) entre 147 et 190 nm ou UV à 254 nm, présente un spectre de bande centré sur 450 nm dû à la transition $4f^6 5d^1$ à $4f^7$ de l'europium divalent [I9].

Les figures I.2 et I.3 présentent respectivement les spectres d'excitation et d'émission du BAM (excité avec une lampe à mercure, 254 nm) obtenus à température ambiante sur un échantillon de BAM obtenu après un traitement thermique à 1600°C.

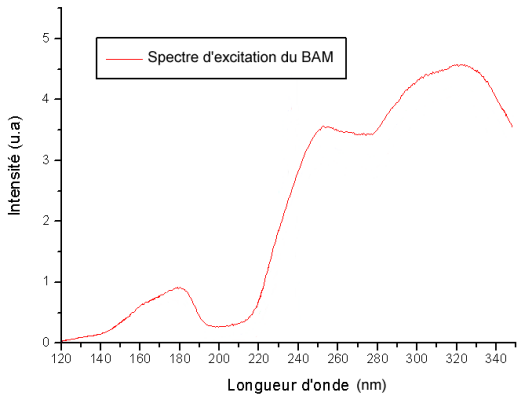


Fig. I.2. Spectre d'excitation du BAM (température ambiante)

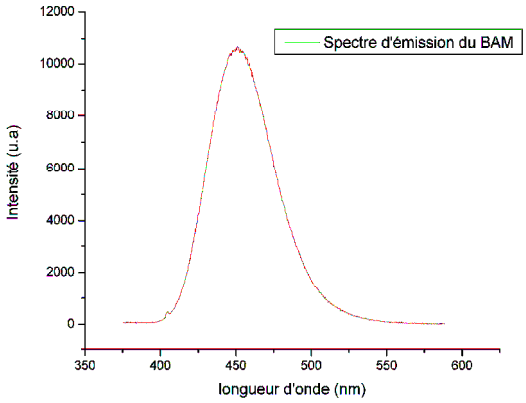


Fig. I.3. Spectre d'émission du BAM (température ambiante)

La structure du spectre d'excitation est bien connue [I3, I10, I11, I12] :

- dans la plage d'excitation comprise entre 220 et 350 nm, les processus d'excitation sont directs et deux bandes larges sont observées, l'une centrée sur 250 nm, l'autre à 320 nm. Ces processus sont dus aux transitions entre l'état fondamental $4f^7$ et les niveaux $4f^6 5d$ après la levée de l'interdiction correspondant à la règle de Laporte par le champ cristallin.
- entre 120 nm et 190 nm, gamme d'absorption de la matrice, l'Eu^{2+} est excité indirectement. Après migration dans les bandes de valence et de conduction, les charges se recombinent sur le dopant. Notons que ce mécanisme de recombinaison n'est à ce jour pas clairement établi.

Le spectre d'émission du BAM ou plutôt celui de l'europium dans le BAM, se caractérise par une large bande centrée à 450 nm. Remarquons que la structure de ce pic n'est pas symétrique. En effet, l'europium étant positionné dans plusieurs sites, c'est chacune de ces positions qui apporte sa contribution au spectre d'émission.

2. Techniques de synthèse du $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu – Importance de sa morphologie

2.1) Les luminophores et les différentes techniques de dépôt

La fabrication de produits impliquant des luminophores débute généralement par le dépôt de la poudre puis suivent plusieurs autres étapes telles que le recuit (baking) ou l'évacuation de la poudre résiduelle (evacuating). Concernant les applications telles que les lampes trichromatiques ainsi que les dispositifs de visualisation, les luminophores sont utilisés dans la plupart des cas sous forme de poudre ayant une répartition granulométrique allant de 1 à 10 µm. Les connaissances acquises dans les domaines de la peinture et de l'imprimerie ont fortement aidé le développement rapide des différentes techniques de dépôt des couches de luminophore. Un certain nombre de polymères organiques est utilisé afin d'obtenir les couches les plus uniformes possibles. L'uniformité des couches est très importante car elle conditionne l'homogénéité de la brillance du dispositif et le rendu des couleurs sur toute sa surface. Dans la plupart des cas, pour une question d'optimisation de la brillance du dispositif, l'épaisseur de la couche déposée varie entre 10 et 30 µm. Pour des raisons d'économie de matière et grâce aux nouveaux développements récemment effectués, cette épaisseur tend à diminuer [I13].

La technique de dépôt utilisée dépendra évidemment de l'application visée. Pour les lampes fluorescentes par exemple, c'est un mélange de trois luminophores qui sera déposé sur la paroi du tube tandis que pour un téléviseur couleur, les luminophores seront déposés l'un après l'autre. La figure I.4 montre les trois principales configurations :

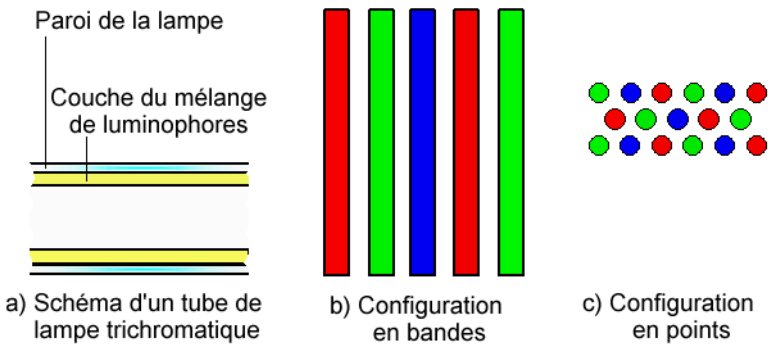


Fig. I.4. Schéma d'un tube de lampe trichromatique (a) et écran « mosaïque » à trois couleurs primaires à configuration en bandes (b) et à configuration en points (c)

Les différentes structures d'écran sont les suivantes :

- *Ecrans monochromes* : Loin d'être complètement désuets, les écrans monochromes sont toujours utilisés dans les écrans d'instrumentation (oscilloscopes, radar, échographie, etc). Monochrome veut dire qu'une seule couleur est utilisée pour le dépôt sur le tube entier, ce qui simplifie grandement la technique de dépôt employée.

Les luminophores utilisés dans ce cas ne sont pas forcément d'une des trois couleurs primaires et il peut arriver qu'un mélange de plusieurs luminophores soit utilisé afin d'obtenir la couleur désirée.

- *Ecrans multicouches* : Des écrans de radar ainsi que certains écrans cathodiques à modulation de voltage (penetration tube) sont basés sur cette structure. Dans ce cas, les différents luminophores sont déposés couche par couche avec ou sans film isolant entre elles.
- *Ecrans mosaïques* : Les écrans mosaïques sont utilisés dans la fabrication des écrans couleurs (écrans cathodiques, plasmas, etc…) et sont les plus répandus. Les luminophores de chaque couleur primaire (vert, bleu et rouge) sont déposés sur les motifs bidimensionnels de la face interne du verre du dispositif. Les figures I.4 (b) et (c) présentent les deux configurations possibles de ces motifs et la figure I.5, une photo au microscope électronique à balayage montrant les canaux d'un panneau d'écran plasma, dans lesquels les luminophores devront être déposés.

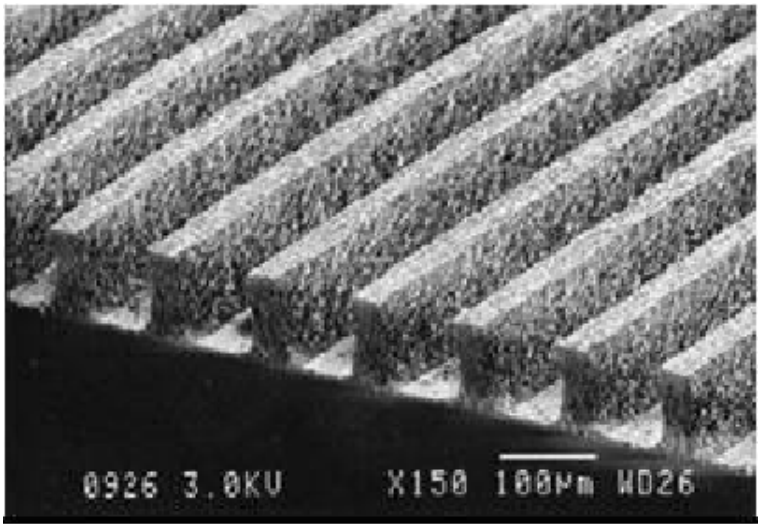


Fig. I.5. Canaux d'un écran plasma destinés à accueillir les poudres de luminophore

Afin de déposer les luminophores dans ces dispositifs différemment structurés, les procédés principalement employés sont les procédés par **sédimentation,** par coulage d'une **«barbotine»** et par **sérigraphie** [I13, I14]

- *Procédé par sédimentation (settling process) :*

Ce procédé est très simple et adapté uniquement pour le dépôt de luminophores destinés aux applications monochromes. La figure I.6 présente les différentes étapes du procédé.

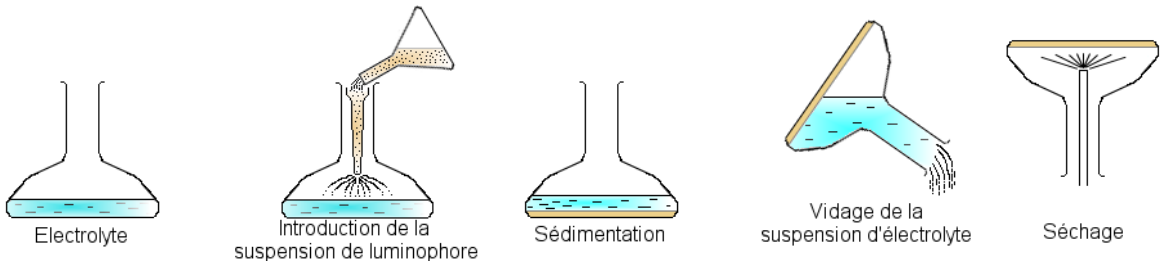


Fig. I.6. Différentes étapes du procédé par sédimentation

Une solution aqueuse d'électrolyte est introduite dans le tube de l'écran. Une suspension silicatée de poudre de luminophore est versée rapidement à l'aide d'un entonnoir à embout perforé. Après la sédimentation de la poudre de luminophore sur la face avant du tube et la solidification de la couche par les silicates, le surplus de solution est vidé lentement afin d'éviter tout dommage sur le dépôt. Finalement, l'écran est séché grâce à de l'air chaud. L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée par la quantité de suspension introduite ainsi que par la granulométrie des grains de luminophore.

Ce procédé peut être également utilisé pour le dépôt des luminophores dans les lampes trichromatiques.

- *Procédé par coulage d'une barbotine (slurry method):*

C'est le procédé typiquement utilisé pour la fabrication des écrans « mosaïque ». La figure I.7 décrit les différentes étapes du procédé.

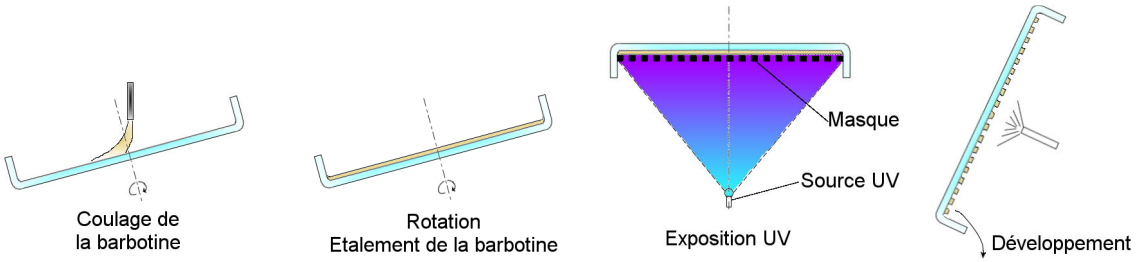


Fig. I.7. Différentes étapes du procédé par coulage d'une barbotine

Une suspension est préparée en ajoutant la poudre de luminophore à une solution aqueuse d'alcool polyvinilique (PVA). Afin de rendre cette suspension photosensible, une solution aqueuse de dichromate y est ajoutée. La suspension obtenue est appelée barbotine, d'où le nom du procédé. Le panneau à traiter est disposé face en bas sur une machine à revêtement par centrifugation. La suspension est déposée sur le panneau alors qu'il tourne doucement sur lui-même avec une légère inclinaison. Le but de cette opération est de recouvrir la totalité de la surface du panneau avec le moins de barbotine en évitant tout défaut du revêtement. La vitesse de rotation peut être modifiée afin de contrôler l'épaisseur de la couche de

luminophore déposée et tout excès de barbotine est recyclé. Ensuite le panneau est séché grâce à un rayonnement infrarouge.

Un masque est disposé sur le revêtement de luminophore qui est alors exposé aux ultraviolets. Le revêtement étant photosensible, seules les parties exposées seront fixées sur l'écran. Un système de lentilles et de filtres est utilisé afin de garantir l'homogénéité du rayonnement sur toute la surface exposée.

Après l'exposition aux UV, le revêtement est développé en aspergeant l'intérieur du dispositif avec de l'eau chaude afin de laver les parties de la couche de luminophore cachées par le masque et donc non exposées.

Ce procédé est alors répété pour les deux autres couches de luminophore à déposer.

- *Procédé par sérigraphie (printing method) :*

Le procédé par sérigraphie, décrit sur la figure I.8, est le plus pratique et surtout le plus efficace.

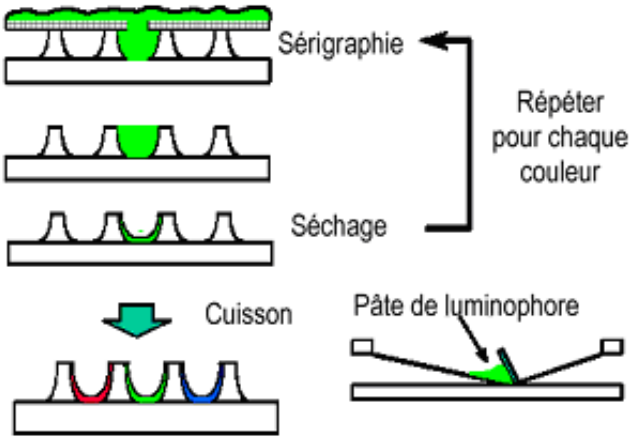


Fig. I.8. Différentes étapes du procédé de sérigraphie

La poudre de luminophore est mélangée avec des liants organiques liquides pour obtenir une encre. Celle-ci est appliquée dans les canaux à travers un « masque », sorte de pochoir dont les motifs sont découpés dans une plaque bloquant l'encre. Ces motifs peuvent être en forme de bandes ou de trous selon le cas. Le procédé est répété pour chaque luminophore à appliquer et l'épaisseur de la couche déposée peut être contrôlée par la composition de l'encre (taille des grains de poudre, liants organiques utilisés, rapport luminophore/liants). La figure I.9 montre les couches des trois luminophores déposées par ce procédé, observé sur une image prise au microscope électronique à balayage.

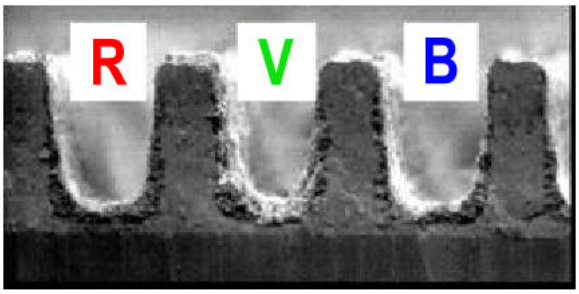


Fig. I.9. Couches de luminophores déposées par sérigraphie

- *Application des revêtements de luminophores pour les lampes :*

Il existe de nombreuses lampes utilisant des luminophores comme source de lumière. Parmi celles-ci, les lampes fluorescentes (Fig. I.10) sont les plus utilisées et donc produites en très grande quantité. Il en existe différents types mais elles sont toutes construites sur le schéma suivant :

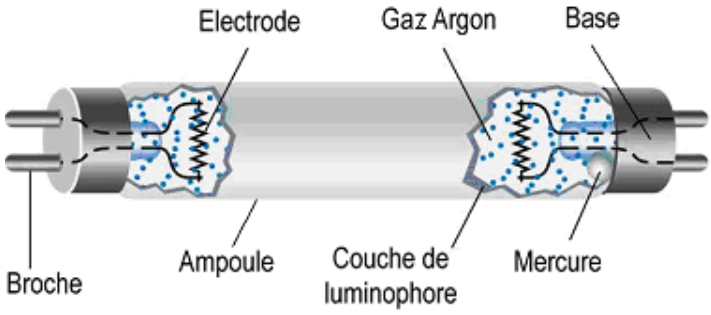


Fig. I.10. Schéma de principe d'une lampe fluorescente

Afin d'appliquer la poudre de luminophore sur les parois de la lampe, de nombreuses techniques peuvent être utilisées. Nous présenterons ici deux d'entre elles.

La première, décrite sur la figure I.11.a, consiste à faire couler une suspension de luminophore le long de la paroi du tube tandis que l'excédent de suspension est recyclé. Un léger traitement thermique est alors appliqué afin de sécher la poudre et de la fixer sur la paroi.

La seconde (Fig. I.11.b), le dépôt par électrophorèse, consiste à utiliser un champ électrique dont l'une des électrodes est la buse servant à l'introduction du luminophore et l'autre est le verre de la lampe, porté à un potentiel opposé à celui de la buse. En sélectionnant les espèces d'ions appropriées et en contrôlant leur concentration, la poudre de luminophore peut être uniformément déposée sur la paroi de la lampe, anode ou cathode selon le cas. Cette méthode est très utilisée car elle permet l'obtention d'une couche très uniforme et très dense, ceci grâce aux forces électrostatiques, beaucoup plus forte que la force de gravité.

D'autres procédés sont encore utilisés et font l'objet de brevets. Parmi ceux-ci nous pouvons citer le « wet dusting » et l'électrophotopraghie [I13, I15].

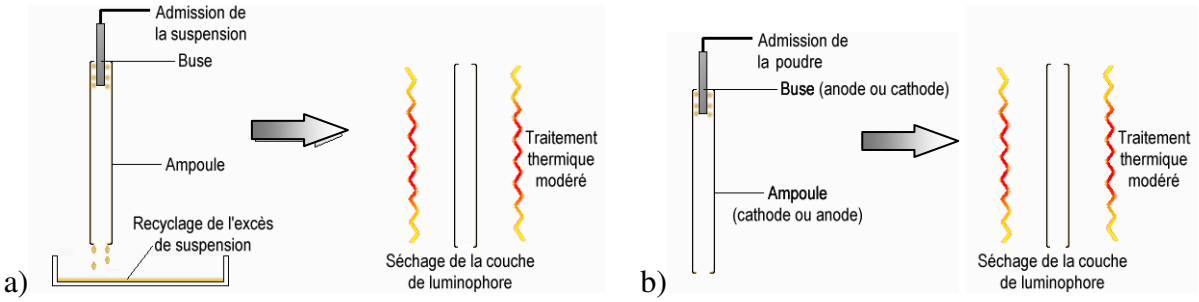


Fig. I.11. Techniques de dépôt des poudres de luminophore sur les parois des lampes fluorescentes, par écoulement (a) et par électrophorèse (b).

2.2) Importance de la morphologie des poudres de luminophore

Il apparaît que dans la plupart de ces techniques de dépôt, la morphologie joue un rôle important. En effet des études ont montré qu'il existe une épaisseur optimale pour la couche de luminophore à déposer. Cette couche varie selon l'application mais ne dépasse pas 20 µm. Une théorie développée par Johnson en 1952 [I16], utilisant comme paramètres le diamètre des particules (6,7 µm), le nombre de couches de particules et les coefficients d'absorption du luminophore (1,71) et du verre de l'ampoule (1,55) montre que l'épaisseur optimale de cette couche est de 20,1 µm soit 3 couches (cf. Tab I.2).

Masse de luminophore par unité de surface (g/cm² x10)	Intensité lumineuse (u.a)	Nombre de couches calculé de luminophore
0	0,091	0
0,66	0,305	0,31
1,32	0,495	0,62
1,98	0,817	0,92
3,43	0,958	1,6
5,85	0,998	2,7
10,3	0,916	4,8
16,7	0,776	7,8

Tab I.2 Intensité lumineuse calculée en fonction du nombre de couches de luminophore

Cependant les progrès réalisés dans le domaine du dépôt des luminophores font que cette épaisseur optimale ne cesse de diminuer. En effet, en 1972 une étude japonaise [I17], voulant vérifier la théorie de Johnson a réalisé l'expérience. La figure I.12 compare les résultats expérimentaux obtenus à la théorie.

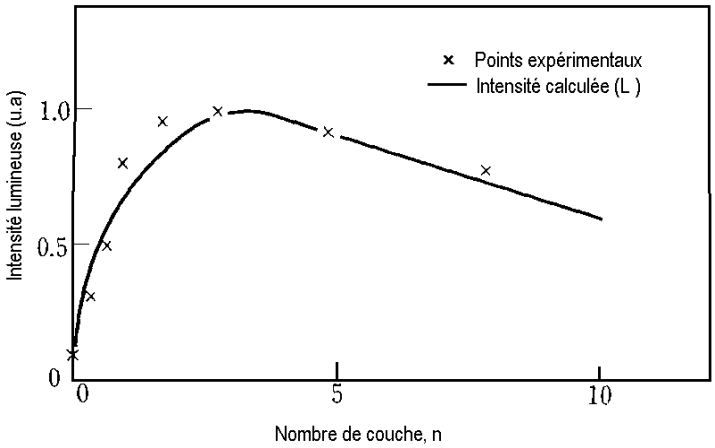


Fig. I.12. Relation entre le nombre de couche de luminophore mesuré et l'intensité lumineuse émise

Cette figure montre que l'expérience et le calcul ne concordent pas exactement puisque le maximum d'intensité émise par le dispositif expérimental est obtenu, selon les expérimentateurs, pour un nombre de couche égal à 2,2, soit 14,74 µm. En réalité la théorie de Johnson ne tient pas compte de la répartition granulométrique de la poudre, qui joue un rôle important dans l'homogénéité de la couche déposée.

Dans l'industrie, le luminophore doit être déposé de telle façon qu'il forme une couche dense sans défaut (pinhole) sur le substrat [I13]. Selon la taille des particules cette homogénéité est garantie par 2 à 4 couches de luminophore au minimum. Au-delà, la couche est toujours homogène, mais l'efficacité lumineuse du dépôt diminue.

L'épaisseur optimale de la couche est à peu près proportionnelle à la taille moyenne des particules de luminophore [I13], donc plus leur taille est petite, plus l'épaisseur de la couche à déposer pourra être faible. Ainsi une poudre de luminophore dont les particules ont un diamètre moyen faible est très avantageuse si ce luminophore possède un coût de fabrication élevé. Cependant, l'inconvénient d'utiliser ces poudres, est que leur rendement tend à diminuer avec leur taille moyenne. A titre d'exemple, Y_2O_3 :Eu^{2+} et $BaMg_2Al_{16}O_{27}$:Eu^{2+} ont un très bon rendement pour une taille de particule de l'ordre de 3 µm tandis que les halophosphates, luminophores parmi les moins coûteux à produire, doivent être composés de particules de diamètre moyen d'au minimum 8 µm pour parvenir au même rendement. Par conséquent l'épaisseur du dépôt s'en trouve augmentée.

Dans le cas des tubes cathodiques, l'épaisseur optimale du dépôt est approximativement 1,4 fois le diamètre moyen des particules [I18]. Or, la différence de rendement entre les petites et les grosses particules est plus prononcé à cause de la haute tension d'accélération utilisée pour cette application [I13]. La surface des luminophores est recouverte d'une fine couche de phase mal cristallisée et donc, de très faible rendement. Ainsi, plus la tension est élevée et

plus les électrons ont la possibilité de rencontrer cette couche de faible rendement dans le cas des fines particules, dissipant ainsi une large partie de l'énergie électronique en produisant une faible émission (Fig. I.13).

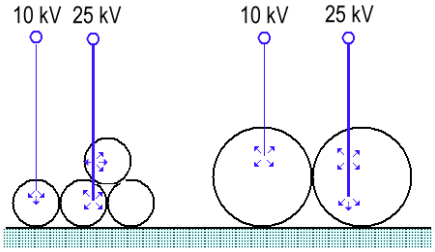


Fig. I.13. Pénétration d'un faisceau d'électrons dans des particules de luminophores [I13]

Ici encore, un meilleur rendement et un revêtement homogène peuvent être obtenus en ajustant la morphologie des luminophores. Pour l'utilisation des luminophores dans les applications « tube cathodique », la taille des particules de luminophore généralement employée varie de 4 à 7 µm.

3. Synthèse des luminophores

Il existe beaucoup de techniques mises au point afin de produire des luminophores et toutes viennent de l'industrie des poudres ou de l'industrie céramique. Outre leur obtention par réaction à l'état solide qui fera l'objet du paragraphe suivant, les techniques le plus souvent utilisées et ayant le plus d'intérêt, car elles permettent un certain contrôle de la morphologie des particules, sont le « spray pyrolysis », le procédé par voie « sol-gel », la « synthèse hydrothermale » et la « facile combustion ».

3.1) Spray pyrolysis

C'est une technique qui a été développée dans les années 40 dans le but de produire des poudres très fines (nanoparticules) à l'échelle industrielle. Elle fait l'objet de plusieurs brevets [I19], mais c'est en laboratoire qu'elle est le plus utilisée [I20-I26]. Cette technique dérive du procédé d'atomisation (spray drying) à la différence que la poudre est portée à plus haute température (plus de 900°C). Elle a l'avantage de permettre l'obtention de particules de taille contrôlée, de quelques centaines de nanomètres à quelques microns, avec une granulométrie resserrée et de composition relativement homogène [I20]. La figure I.14 présente le schéma d'un appareillage classique [I21].

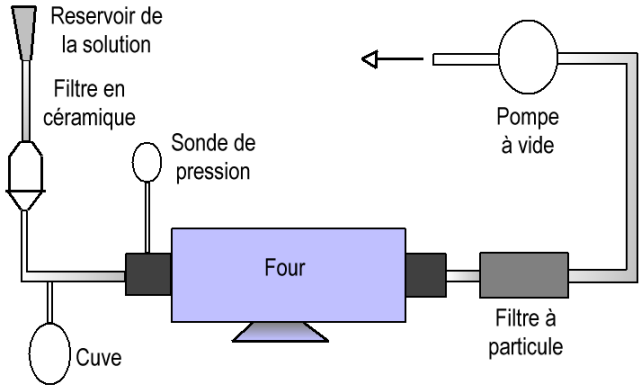


Fig. I.14. Schéma d'un appareil de « spray-pyrolysis »

En revanche, cette technique présente les inconvénients de ne pas convenir ou d'être difficile à mettre en œuvre pour les poudres nécessitant plus de deux composants à cause de problèmes d'homogénéité et de solubilité. Par ailleurs, des particules de formes variées ainsi que des distorsions (grains éclatés) et une forte tendance à l'agglomération sont souvent rencontrées dans la poudre. De plus les particules produites sont souvent très peu denses et de surface irrégulière posant des problèmes de faible brillance à l'usage ou nécessitant un post traitement. Enfin, bien que cette technique soit applicable industriellement, la production horaire de luminophore est très faible par rapport à celle de luminophore obtenus par réaction à l'état solide [I27]. La figure I.15 présente quelques poudres obtenues par cette voie de synthèse.

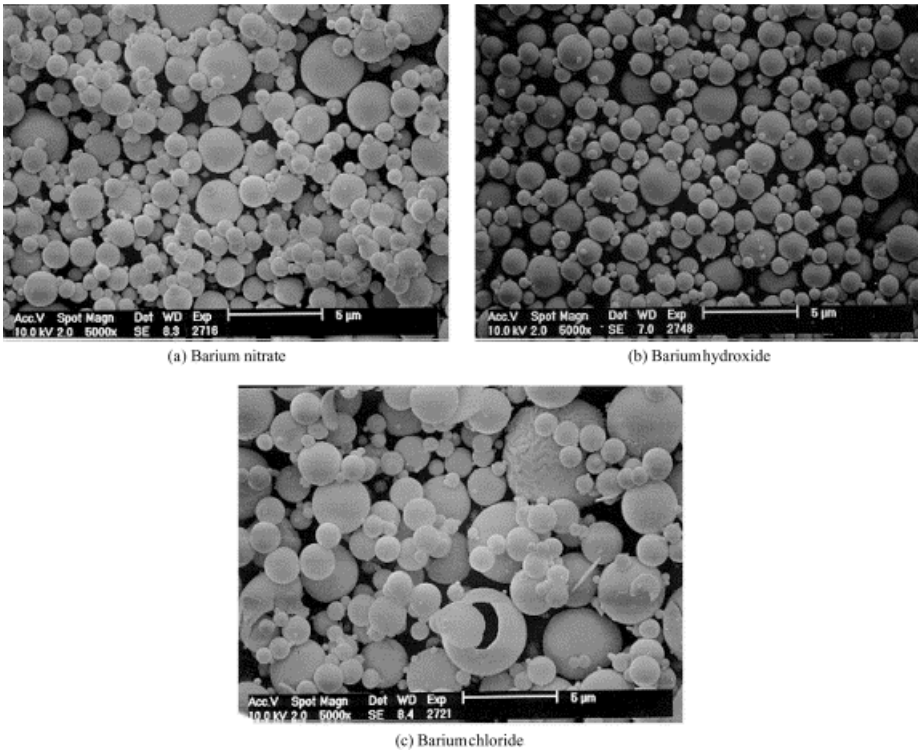


Fig. I.15. Exemple de poudre de BAM obtenues par spray pyrolysis à partir de différents précurseurs de barium [I23] ((a) nitrate de baryum, (b) hydroxyde de baryum et (c) chlorure de baryum)

3.2) Procédé par voie sol-gel

Le procédé sol-gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation analogues à celles utilisées dans le domaine des polymères organiques. Le sol est dans 95% des cas un alcoxyde métallique mais peut être également une suspension colloïdale stabilisée de particules d'oxydes hydratés ou d'hydroxyde dans l'eau ou encore sur un halogénure. Dans le premier cas, la réaction de polymérisation peut se décomposer en deux étapes principales qui sont l'hydrolyse et la condensation :

1. Réaction d'hydrolyse :

$$M-O-R + H_2O \rightarrow M-OH + ROH$$

2. Réaction de condensation :

$$M-OH + RO-M \Rightarrow M-O-M + ROH$$

$$M-OH + HO-M \Rightarrow M-O-M + H_2O$$

M : métal (ex Si)

R : chaine carbonnée

ROH : alcool

Les paramètres influençant les réactions sont la température, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. [I27, I28]

Cette voie de synthèse a été utilisée pour la production de nombreux luminophores : $BaMgAl_{16}O_{27}$:Eu, $MgAl_{11}O_{17,5}$:Ce [I29], Zn_2SiO_4 :Eu,Tb [A20], BAM [I38], etc.…

La figure I.16 décrit deux différents procédé sol-gel pour la synthèse de luminophores.

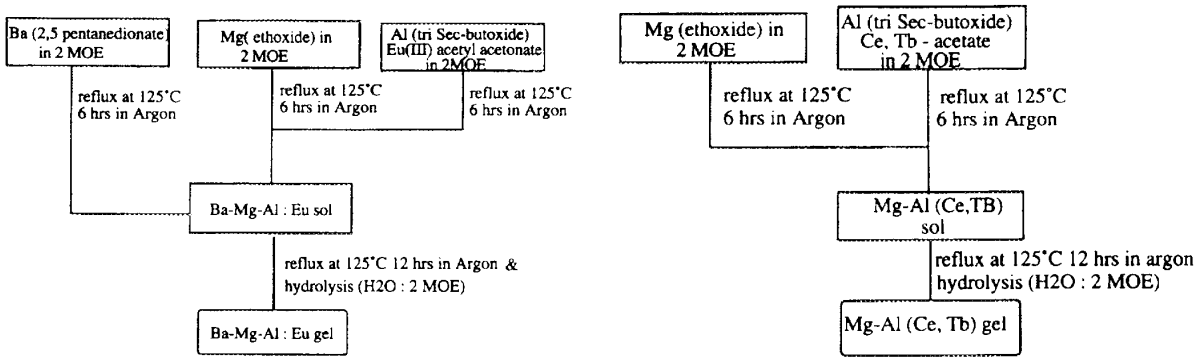


Fig. I.16. a) Séquence de réactions utilisée pour la formation de $BaMgAl_{16}O_{27}$:Eu et b), séquence de réactions utilisée pour la formation de $MgAl_{11}O_{17,5}$:Ce [I29]

CONFIDENTIEL

Malgré les nombreux avantages de cette voie de synthèse, (grande variété de luminophore produits, qualité des particules produites, homogénéité de leur morphologie, faible température du traitement) ce procédé n'est pas économiquement viable dans l'industrie du luminophore en l'état actuel des choses. Aujourd'hui, seuls quelques marchés de niche peuvent en tirer partie, notamment dans le domaine médical où certains luminophores nanométriques sont utilisés comme traceurs.

3.3) Synthèse hydrothermale

C'est une méthode dérivée des procédés par voie chimique (wet chemical process). Le qualificatif « hydrothermal » peut être appliqué à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en général entre 90 et 500°C (le plus souvent entre 100 et 350°C) dans un réacteur sous pression [I30].

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies « chimiques » d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs (ou de dérivés intermédiaires) suivie d'une précipitation des produits, la solubilité des réactifs (sels, hydroxydes...) étant plus élevée dans le milieu que celle des oxydes formés. La nature chimique des précurseurs et les réactions mises en jeu sont parfois semblables à celles d'autres méthodes à pression ambiante, mais l'influence des facteurs pression et température est de favoriser la cristallinité des particules solides formées par germination et croissance. Les étapes ultérieures de calcination et de broyage peuvent être alors le plus souvent évitées.

Les voies de synthèse hydrothermales actuellement développées à l'échelle industrielle mettent en œuvre des précurseurs inorganiques peu coûteux et les réactions ont lieu à des températures modérées, souvent inférieures à 250°C. Cependant, l'utilisation de pressions plus élevées, de l'ordre de quelques méga-pascals, nécessite des installations pouvant être complexes, ce qui fait que le prix des poudres « hydrothermales » est actuellement environ 30 fois supérieur à celui des poudres obtenues par réaction à l'état solide, ce surcoût étant en partie compensé par une augmentation importante de la qualité des produits.

Cette voie de synthèse permet l'obtention de poudres de luminophores constituées de particules submicroniques comme la poudre d'Y_2O_3 synthétisée par Wu et al. [I31] et de $BaBeF_4$:Eu,Tb synthétisé par Liu et al. [I32] (Fig. I.17) ou de monocristaux de plusieurs centaines de microns pour les applications laser [I33], dont la taille varie selon la température, la pression et la durée du traitement.

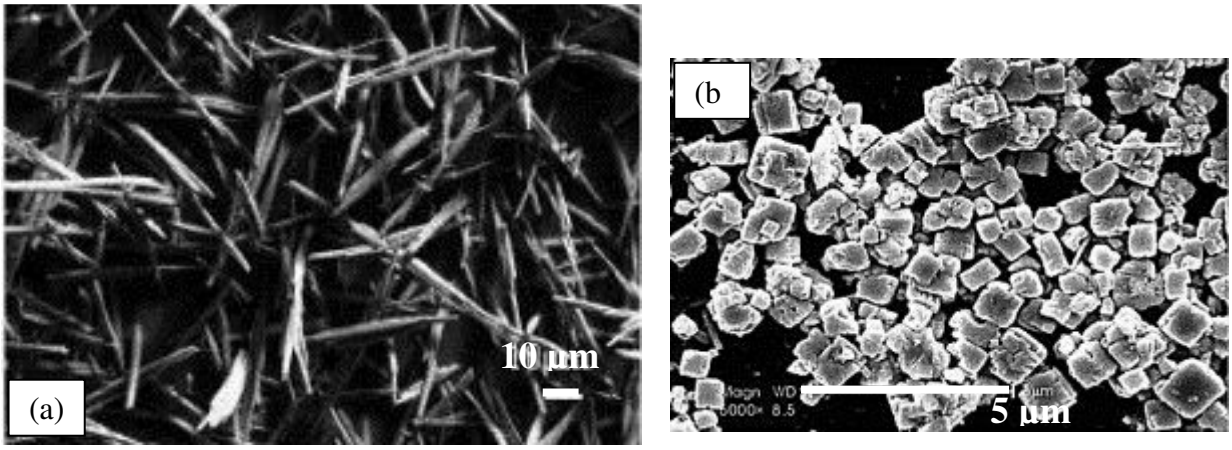


Fig. I.17. Images MEB d'aiguilles de diamètre nanométrique d'Y_2O_3 :Eu [I31] (a) et de poudre de $BaBeF_4$:Eu,Tb [I32] (b)

Enfin, des poudres de BAM et de divers autres aluminates ont été obtenues par cette voie de synthèse [I34], sans toutefois produire des cristaux ni de taille, ni de forme originale (Fig. I.18).

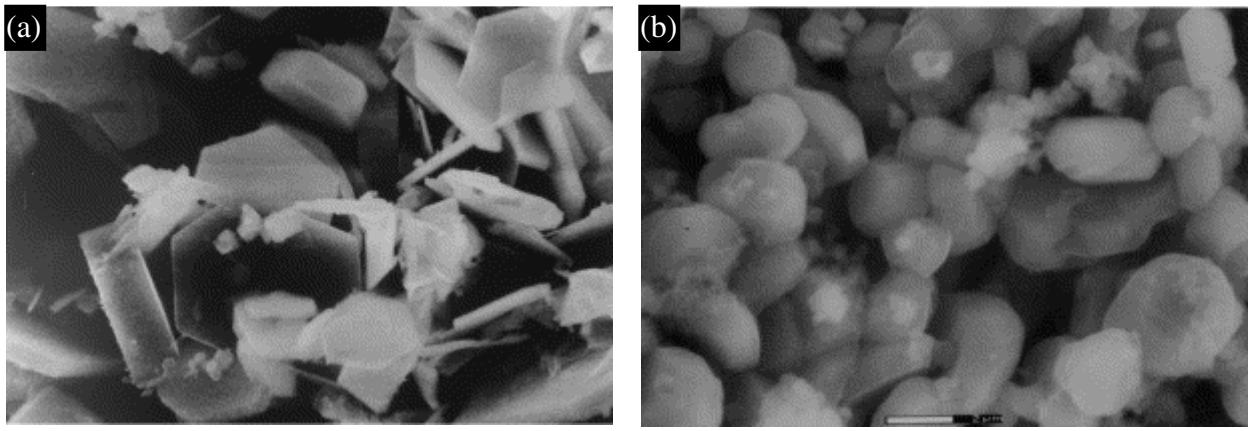


Fig. I.18. Images MEB de particules hexagonales de BAM d'environ 5 µm (a) et de particules de $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ (b) [I34]

3.4) Procédé par combustion d'une solution

Le procédé par combustion d'une solution ou « Facile combustion » implique le chauffage rapide d'une solution aqueuse de nitrates, phosphates ou carbonates contenant les ions métalliques du futur luminophore grâce à un combustible, souvent à base d'urée (CH_4N_2O) à 400 - 500°C pendant quelques minutes. L'avantage de cette technique est d'utiliser l'enthalpie de combustion afin de pouvoir former des cristaux de luminophore de bonne qualité à relativement basse température. De plus, plusieurs auteurs montrent que la concentration des diverses espèces en présence joue un rôle important dans le contrôle de la morphologie des particules obtenues. Par exemple, Kandori et al. [I35] ont montré, que l'augmentation de la

concentration en urée a pour effet de diminuer le diamètre moyen des particules de phosphates d'aluminium (Fig. 19).

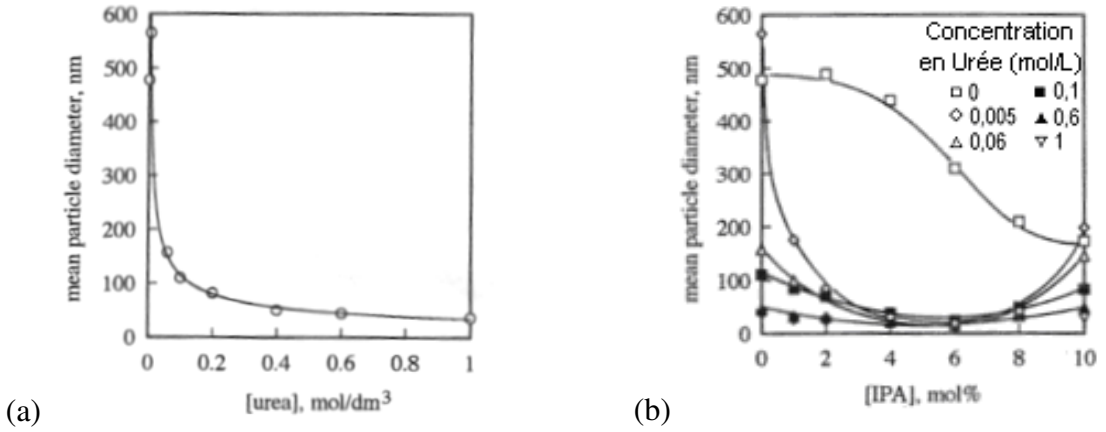


Fig. I.19. Evolution du diamètre moyen des particules de phosphate d'aluminium en fonction, a) de la concentration en urée et b) de la concentration en isopropylamine (IPA)

De plus, Ekambaram et al. [I36] ont montré que l'utilisation d'autres combustibles (carbohydrazide (CH) ou diformyl hydrazine (DFH)) à la place de l'urée avait un effet significatif sur la morphologie des particules de luminophore obtenues (Tab I.3).

Particulate properties of blue phosphors

Properties	$BaMgAl_{10}O_{17}$		$BaMg_2Al_{16}O_{27}$		$Ba_{0.64}Al_{12}O_{18.64}$		
	Urea	DFH	Urea	DFH	Urea	DFH	CH
Powder density (g cm^{-3})	3.6	3.42	2.98	2.86	2.39	2.32	2.28
Surface area (m^2 g^{-1})	10	18	11	15	8	13	22
Particle size from surface area (μm)	0.166	0.097	0.183	0.139	0.314	0.199	0.119
50% average agglomerate size (μm)	8	6.7	8.7	6.5	8.4	6.1	5.7

Tab I.3 Propriétés morphologiques des particules de différents luminophores bleus selon le combustible utilisé

4. Synthèse des luminophores par réaction à l'état solide

Malgré l'apparition des nouvelles techniques mentionnées ci-dessus, la majorité de la production mondiale de luminophore est obtenue par réaction à l'état solide des matériaux brut à haute température. La figure I.20 décrit le procédé dans les grandes lignes.

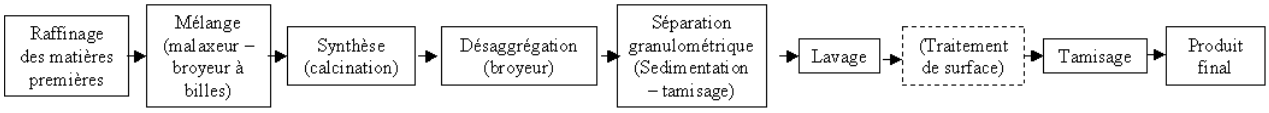


Fig. I.20. Procédé de synthèse d'un luminophore par réaction à l'état solide

Les processus élémentaires de ce type de réaction ont lieu durant le traitement thermique des matières premières parmi lesquelles on retrouve les éléments constitutifs de la matrice du

luminophore ou la matrice elle-même, ainsi que l'activateur, éventuellement le sensibilisateur et enfin un ou plusieurs fondants. Les fondants (flux en anglais), sont des solides ayant la faculté d'abaisser la température de fusion d'un ou plusieurs solides (matières premières) et facilitant le transport de matière vers la zone de réaction.
Par exemple le Y_2O_2S :Eu^{3+}, luminophore très utilisé dans la fabrication de tubes cathodiques, est obtenu à partir d'Y_2O_3, de S, de Na_2CO_3, d'Eu_2O_3 et de K_3PO_4 comme fondant. L'oxyde d'yttrium peut être transformé en Y_2O_2S à partir de 700°C, mais la réaction est alors très lente. Au contraire, à 1180°C, la sulfinisation est réalisée en un temps très court (10 min). Dans ce cas la forme et la taille des particules d'Y_2O_2S obtenues demeurent identiques à celles de la poudre initiale de Y_2O_3. Ceci indique que la réaction s'est produite entre le solide Y_2O_3 et la phase gazeuse S_x ou NaS_x. Ainsi en contrôlant la morphologie de départ de la poudre de Y_2O_3, il est possible de contrôler la morphologie de la poudre d'Y_2O_2S, d'autant plus que les grains grossissent et cristallisent mieux grâce à l'ajout du fondant.

Cet exemple montre bien quels sont les acteurs influençant la morphologie finale de la poudre de luminophore et donc sur quels leviers il est possible d'agir afin de pouvoir la contrôler : la morphologie des matières premières, le traitement thermique et le(s) fondant(s) utilisé(s).

4.1) La morphologie des matières premières

Il peut être avantageux de préparer le luminophore à partir de matières premières de morphologie contrôlée. En effet, dans certains cas le luminophore final conserve cette morphologie au cours du traitement thermique auquel il est soumis. Citons par exemple les cas des halophosphates de calcium et des chlorophosphates de strontium qui conservent à plus de 70% la morphologie de $CaHPO_4$ et de $SrHPO_4$ dont ils sont issus, malgré un léger grossissement de grains [I13].

De plus, Oshio et al. [I18] ont mené une étude sur l'influence de la forme des particules d'alumine sur la morphologie finale de BAM préparé à partir de celle-ci. Ils ont montré que la morphologie finale du BAM découlait de la morphologie initiale de l'alumine, même en l'absence de fondant (Fig. I.21).

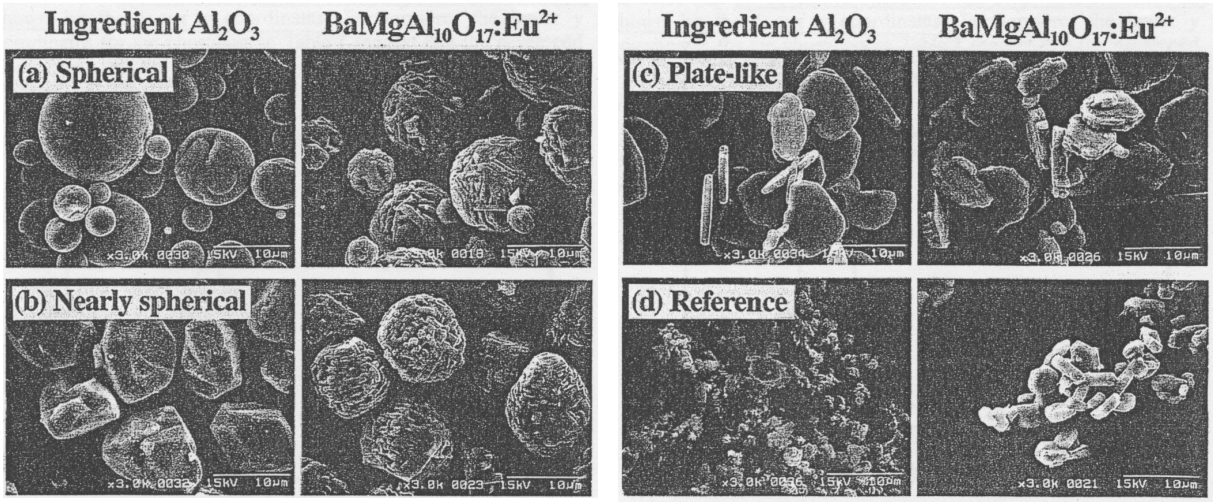


Fig. I.21. Micrographies MEB d'Al_2O_3 et de $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu obtenu sans fondant à une température de calcination supérieure à 1700°C (a-c) et de la référence de $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu préparé avec AlF_3 comme fondant d'après Oshio et al..

Par ailleurs, S.H. Cho et al. ont utilisé la technique de spray pyrolysis afin d'obtenir un précurseur d'Y_2O_3 :Eu de morphologie contrôlée [I21]. Un post-traitement thermique à 1200°C pendant 3 heures finalise alors la préparation du luminophore qui garde la forme du précurseur. La poudre obtenue possède alors une brillance de 30% plus élevée que celle d'une poudre commerciale. L'inconvénient de cette technique est encore la difficulté du transfert au niveau industriel.

4.2) Le traitement thermique

C'est évidemment une étape clé dans le processus. Des paramètres de cette opération, en particulier la température finale et la durée du palier à cette température, vont dépendre quelques-unes des propriétés finales du luminophore.

Une température trop basse peut être insuffisante pour obtenir le produit désiré. Au contraire si elle est trop élevée, cela risque de provoquer le frittage de la poudre avec grossissement important des grains. Cependant, plus la température et la durée du palier seront importants et plus les éléments diffuseront dans la matrice, rapidement et de façon homogène. Par exemple, pour la préparation du luminophore Y_2O_2S : Eu, Kaneshisa et al. [I39] ont montré qu'un palier de 2 heures à 700°C était équivalent à un palier de 10 minutes à 1200°C pour que l'ion Eu^{3+} diffuse dans le réseau hôte pour se répartir de manière homogène. Ils montrent d'ailleurs que ceci a une influence sur la brillance du luminophore (Fig. I.22.a). Ding et al. [I40] montrent également que cette diffusion des ions de terre rare (TR), dont la vitesse est augmentée par la température de calcination, a un impact direct sur la brillance du luminophore

$La(BO_3,PO_4)$:Ce, Tb, Gd. En effet une répartition plus homogène des ions TR est obtenue, augmentant ainsi les qualités optiques du luminophore synthétisé (Fig. I.22.b).

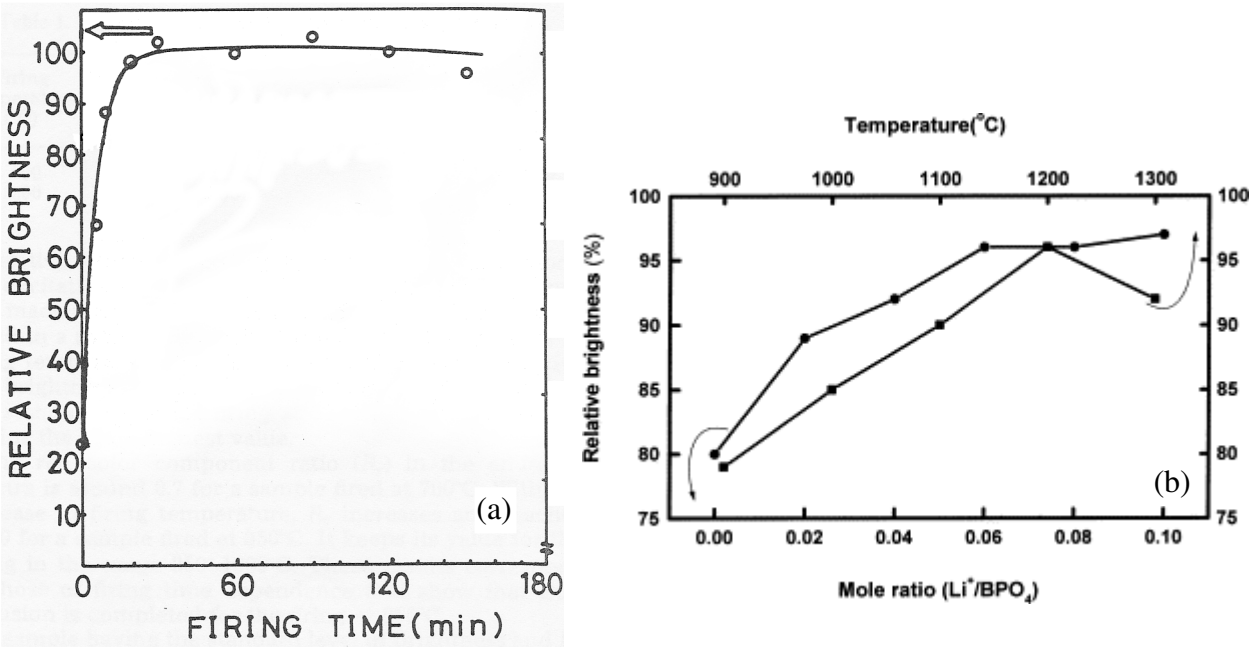


Fig. I.22. (a) Brillance relative d'Y_2O_2S :Eu calciné à 1180°C en fonction de la durée de palier [I39] et (b) brillance relative de $La(BO_3,PO_4)$: Ce, Tb, Gd en fonction de la température de calcination et de la quantité de fondant ajouté [I40].

La température de calcination et la durée du palier jouent également un rôle sur la morphologie finale du luminophore. En effet les particules peuvent grossir et changer de morphologie durant ce palier et ce d'autant qu'un fondant est présent (ce point fera l'objet du chapitre suivant). Les figures suivantes montrent ce phénomène à nouveau avec l'exemple d'Y_2O_2S : Eu. L. Ozawa [I41] et Kaneshisa et al. [I39] montrent l'augmentation du diamètre moyen des particules d'Y_2O_2S : Eu en fonction de la durée du palier (cf. Fig. I.23).

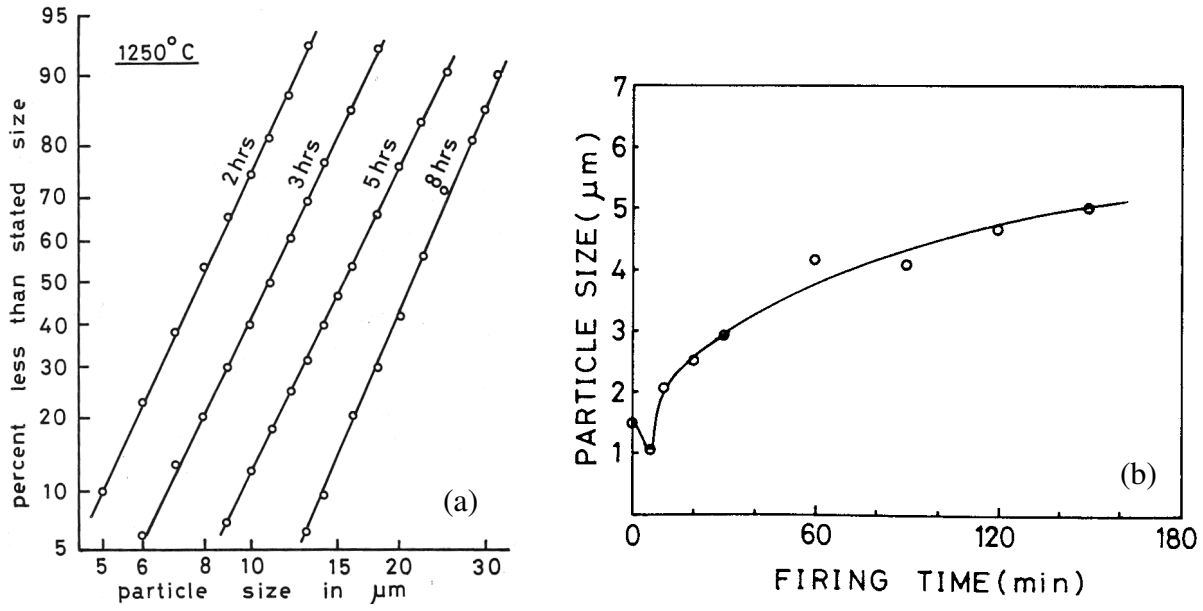


Fig. I.23. (a) Distribution granulométrique d'Y_2O_2S : Eu calciné à 1250°C en fonction de la durée du palier [I41] et (b), taille moyenne des particules d'Y_2O_2S : Eu calciné à 1180°C en fonction de la durée du palier [I39]

Lo et al. [I42] montrent la même influence de la durée du palier et, également que l'augmentation de la température de calcination lors de la fabrication d'Y_2O_2S : Eu entraîne un grossissement des grains quel que soit le fondant utilisé (cf. Fig. I.24).

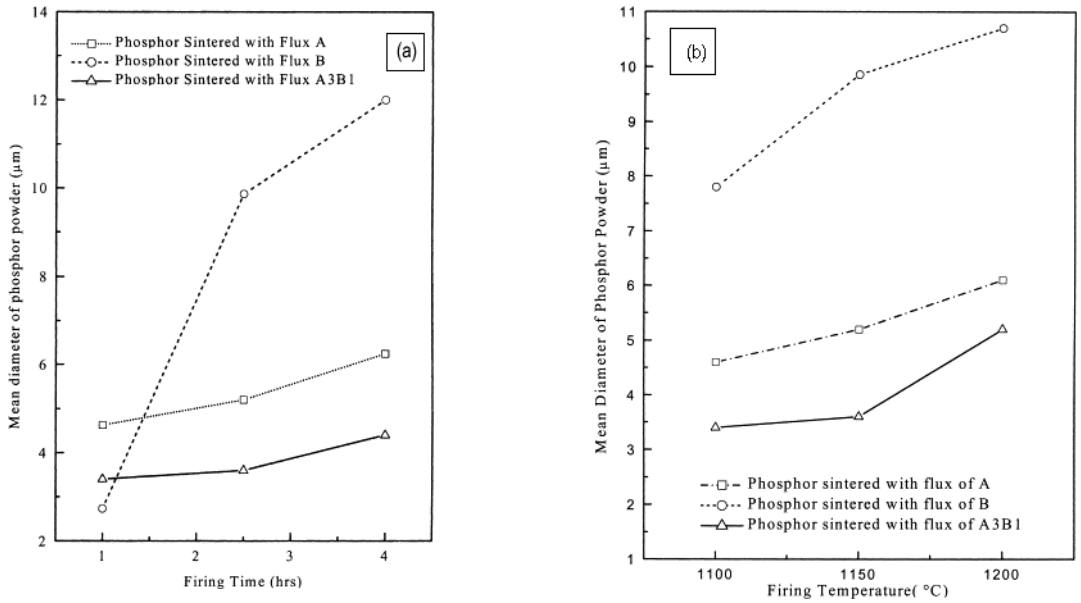


Fig. I.24. Influence de la durée du palier (a) et de la température de calcination (b) sur le diamètre moyen des particules d'Y_2O_2S formées [I42]

Junker [I43], quant à lui, montre que la taille des particules de $LaPO_4$, élaborées à partir d'un précurseur Rhodia, augmente avec la température de calcination. Junker interprète ce phénomène par un grossissement des gros grains au détriment des petits, comparable au

phénomène de mûrissement d'Ostwald qui peut être observé lors d'opérations de frittage. Il remarque que celui-ci est favorisé par une température de calcination élevée. La durée du palier n'a que très peu d'influence. Il note également que l'augmentation de la vitesse de montée en température favorise la formation de grains de petite taille (Fig. I.25).

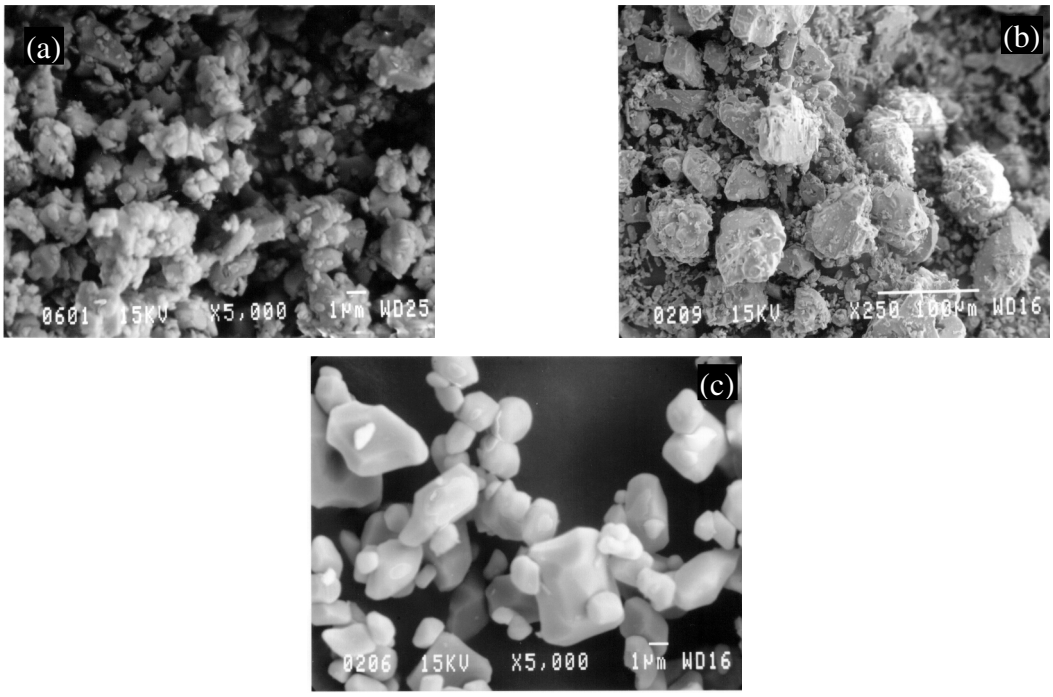


Fig. I.25. $LaPO_4$, xH_2O / Li_2CO_3 1% calciné à 800°C (a), 1200°C (b) et à 1000°C (c) à 5°C.min^{-1}

4.3) Les fondants

Un fondant (« flux » en anglais), dans le sens où nous l'employons ici est un solide qui permet le transport de matière jusqu'à la zone de réaction par un mécanisme de dissolution reprécipitation. Les fondants sont employés pour différentes applications présentées de manière non exhaustive dans les paragraphes suivants.

a) Industrie céramique traditionnelle / industrie verrière

Dans l'industrie céramique traditionnelle et l'industrie verrière les fondants sont principalement utilisés dans le but de diminuer la température maximale du procédé afin d'économiser de l'énergie. Dans l'industrie de la porcelaine par exemple, des oxydes alcalino-terreux (CaO, MgO, BaO) et les feldspaths sont traditionnellement utilisés comme matériau de base mais ils jouent le rôle de fondant [I44, I45]. Cependant certaines équipes recherchent toujours de nouveaux fondants afin d'améliorer certaines propriétés des produits [I44, I46,

I47]. L'intérêt des borates de zinc notamment a été démontré. En effet, Wala et al. [I46] ont montré que ce fondant diminue la température de frittage de la porcelaine et améliore également la tenue mécanique de la céramique à cru et après frittage (cf. Fig. I.26).

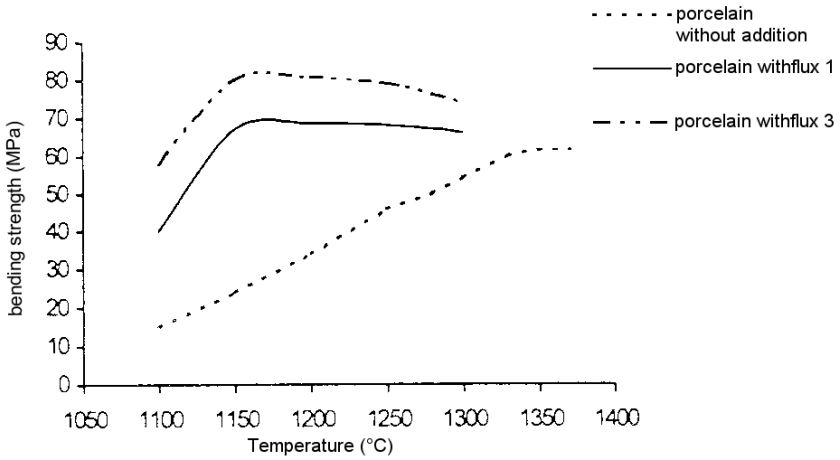


Fig. I.26. Evolution de la résistance en fonction de la température de calcination de la porcelaine, avec ou sans fondant

De la même manière des verres sodo-calciques ont été substitués avantageusement au feldspath, permettant de diminuer de 100°C la température de frittage de la porcelaine [I44]. Une autre tendance récente consiste également à utiliser une roche, la néphéline syénite ((Na, K)$_2$O, Al_2O_3, SiO_2) en tant que puissant fondant ce qui permet de beaucoup diminuer la température de frittage mais aussi d'augmenter la teneur en alcalin des phases vitreuses [I45]. Enfin des recherches ont été menées dans le but d'utiliser des fondants ayant la capacité de former une porcelaine qui n'aurait pas besoin d'émail, celui-ci se formant grâce aux fondants [I47].

En ce qui concerne l'industrie verrière, les fondants sont utilisés car bien sûr ils abaissent la température de fusion mais aussi parce qu'ils rendent le verre fondu plus fluide. Ceci permet alors un meilleur dégagement des espèces gazeuses formées par la décomposition de certains composés (notamment les carbonates) et évite ainsi la formation de bulles dans le verre. Les fondants généralement utilisés sont les oxydes de métaux alcalins, l'oxyde de bore, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane et l'oxyde de plomb (tendant à disparaître du fait de sa toxicité) [I48].

b) Croissance de monocristaux

La croissance de monocristaux est un autre domaine où l'utilisation de fondant a été largement étudiée. Certains auteurs [I49, I51] s'intéressent plus particulièrement aux

paramètres suivants : la viscosité du fondant et la solubilité de la phase à cristalliser dans le fondant.

Concernant la solubilité, Ehrentraut et al. [I49] soulignent que la solubilité de $BaSO_4$ est grandement influencée par le rayon ionique du cation du fondant utilisé. La figure I.27a montre que $BaSO_4$ est d'autant plus soluble que le rayon du cation du solvant est faible. De plus Kannan et al. [I50] montrent l'augmentation de la solubilité de $RbTiOPO_4$ dans le fondant $Rb_6P_4O_{13}$ avec l'augmentation de la température (Fig. I.27b).

Enfin, tous les auteurs soulignent qu'une viscosité élevée du solvant empêche la croissance des cristaux. Goodrum [I51] insiste notamment sur le fait qu'une forte viscosité inhibe la germination et/ou la diffusion vers les sites de croissance. Selon lui, les solutions à base de K_2O sont plus visqueuses que celles à base de Na_2O et Li_2O où la germination est favorisée.

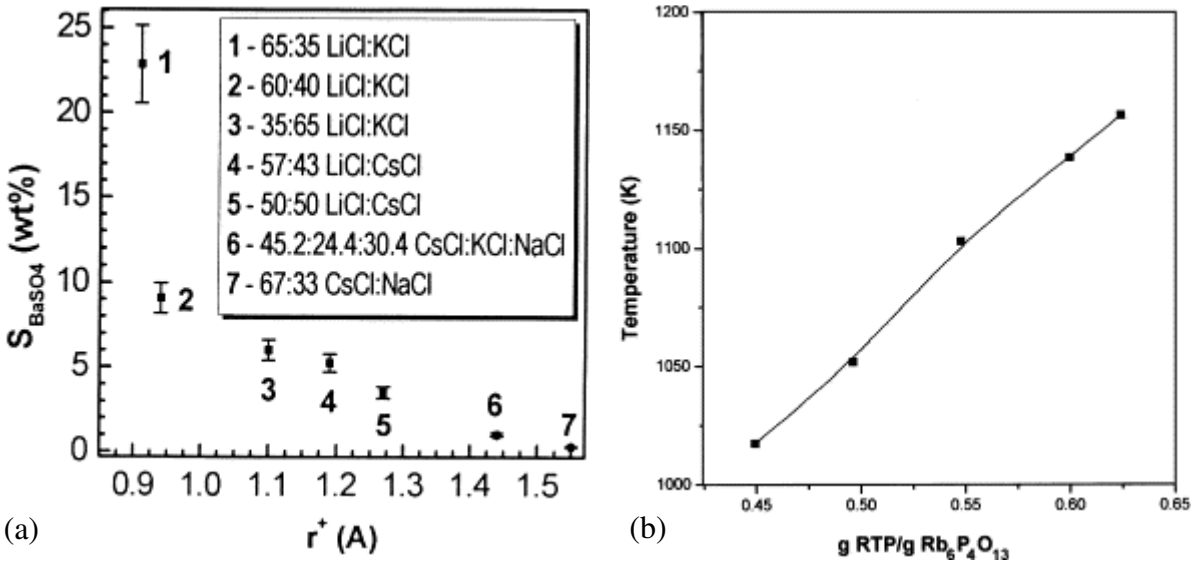


Fig. I.27. (a), Solubilité de $BaSO_4$ en fonction du rayon moyen du cation utilisé dans le solvant et (b), diagramme de solubilité de $RbTiOPO_4$ (RTP) dans le fondant $Rb_6P_4O_{13}$.

c) Luminophores

Lorsqu'ils sont préparés par réaction à l'état solide et même quelquefois par spray-pyrolysis, comme nous l'avons vu, un ou plusieurs fondants sont introduits. Le premier des objectifs est, d'abaisser la température de formation de la phase en question, mais il s'agit aussi d'obtenir une meilleure cristallisation qui conduira à une meilleure brillance. De plus cela permettra également de contrôler la morphologie des grains afin d'optimiser le dépôt du luminophore.

Hedden et al. [I52] montrent en effet, lors de leur synthèse de $RTaO_4$ (R = Gd, Y, Lu) que les fondants tels que Li_2SO_4, LiCl et Na_2SO_4, ont en premier lieu, un rôle classique de fondant,

c'est à dire d'abaisser la température de réaction et de permettre la croissance cristalline. Ils montrent qu'en réagissant avec les produits initiaux, les fondants forment des intermédiaires de réaction facilitant l'obtention de RTaO$_4$. Hedden et al. nomment d'ailleurs ces fondants « catalyseurs » ou plus justement « fondants réactifs ». L'exemple ci-dessous montre la formation du GdTaO$_4$ à partir de Ta$_2$O$_5$ et de Gd$_2$O$_3$ avec comme fondant le Li$_2$SO$_4$. Les intermédiaires sont alors LiTaO$_3$ et GdO$_2$SO$_4$.

$$Ta_2O_5 + Gd_2O_3 + Li_2SO_4 \xrightarrow{\sim 860°C} 2LiTaO_3 + Gd_2O_2SO_4 \qquad \text{(a)}$$

$$2LiTaO_3 + Gd_2O_2SO_4 \xrightarrow{860-1000°C} 2GdTaO_4 + Li_2SO_4 \qquad \text{(b)}$$

De plus, Lin et al. [I53] qui ont travaillé sur le LaPO$_4$:Ce ont montré que l'utilisation de Li$_2$CO$_3$ comme fondant pouvait être très bénéfique à la brillance du luminophore. En effet, le lithium rentrant dans la matrice du LaPO$_4$, permet d'obtenir une distribution plus homogène des ions Ce^{4+} dans la matrice et donc de réduire le transfert de charge entre les ions Ce^{4+} et Ce^{3+} qui est nuisible à la brillance du luminophore (cf. Fig. I.29).

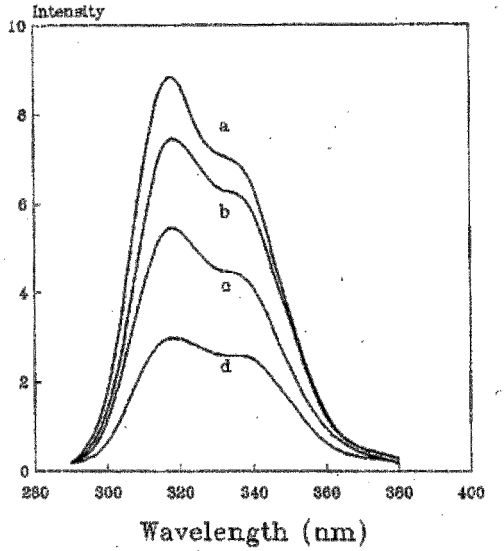


Fig. I.28. Spectres d'émission de LaPO4 : Ce [I53] sous atmosphère réductrice (CO) ou oxydante (air), (a) dopé au lithium (CO), (b) non-dopé (CO), (c) dopé au lithium (air) et (d) non dopé (air)

Enfin, Tang et al. [I54] ont constaté que l'ajout de LiCl comme fondant, lors de la formation de ZnS : Sm, favorisait la formation de la phase hexagonale du luminophore, au détriment de la phase cubique. Ceci a pour effet d'augmenter la brillance du luminophore, comme le montre la figure I.29.

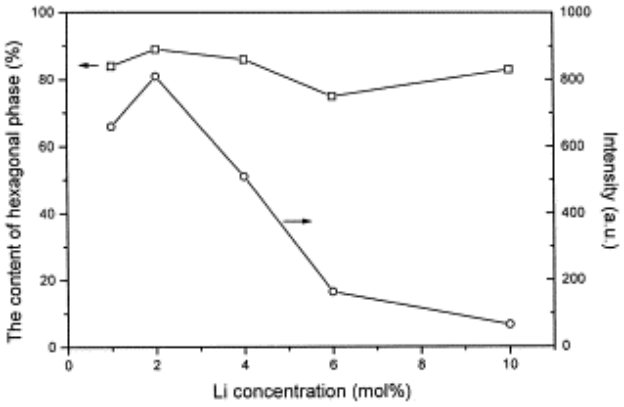


Fig. I.29. Effet de la concentration en LiCl sur la proportion de phase hexagonale présente dans le luminophore ZnS : Eu et sur son intensité lumineuse

Le contrôle de la morphologie des luminophores est un des sujets de recherche les plus fréquemment rencontrés dans la bibliographie sur ces matériaux.

Dans un premier temps, constatant que l'ajout de fondants, utilisés dans le but premier d'abaisser la température de réaction et d'améliorer la cristallisation du luminophore, provoquait dans la plupart des cas, des grossissements de grain, certains auteurs ont proposé d'utiliser ces fondants dans le but de contrôler la taille des particules. Ainsi, en 1995, Kottaisami et al. [I55] rapportent que l'ajout de K_3PO_4 au fondant Na_2CO_3 utilisé pour la préparation d'Y_2O_2S : Eu permet un bon contrôle de la taille des particules de luminophore. En effet, l'ajout de K_3PO_4 conduit à une diminution du d_{50} de la poudre de luminophore (Le diamètre médian (le d_{50}) est la lecture à 50% sur la courbe. C'est à dire que la masse d'échantillon dont les diamètres sont inférieurs au d_{50} représentent 50% de la masse de l'échantillon). De plus Chao-Yong et al. [I56] montrent qu'il est possible de modifier la distribution granulométrique du BAM par l'ajout de différents fondants. Ils parviennent ainsi à préparer des poudres dont le diamètre moyen des particules varie de 4,42 à 6,42 µm. La figure suivante présente les résultats obtenus.

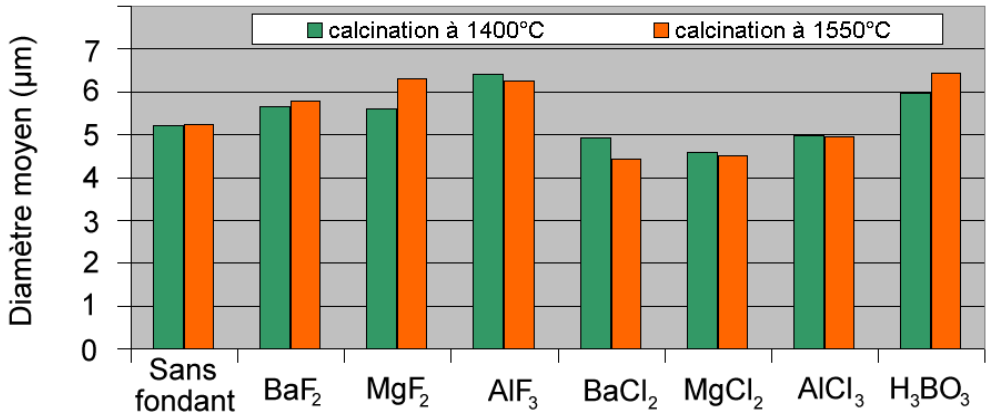


Fig. I.30. Diamètre moyen des particules de BAM préparé à 1400°C ou 1550°C avec différents fondants [I56]

Outre le contrôle de la taille des particules de luminophore, il est également possible de contrôler la forme des grains de poudre par l'ajout de fondants. Dès 1995, Junker [I43] montrait que tous les fondants n'avaient pas la même influence sur la morphologie finale du luminophore. Son travail sur le phosphate de lanthane l'a conduit à comparer l'utilisation de carbonates d'éléments alcalins et de phosphate de lithium comme fondant. Il en conclut que le rayon ionique du cation présent dans le fondant, ainsi que la quantité de fondant ajouté au précurseur déterminent la morphologie finale du luminophore. En effet, plus ce rayon est élevé et moins le grossissement est important, conséquence d'une diffusion moins importante du cation dans le réseau hôte. La figure I.31 montre l'évolution de la morphologie du phosphate de lanthane en fonction de la nature du fondant utilisé.

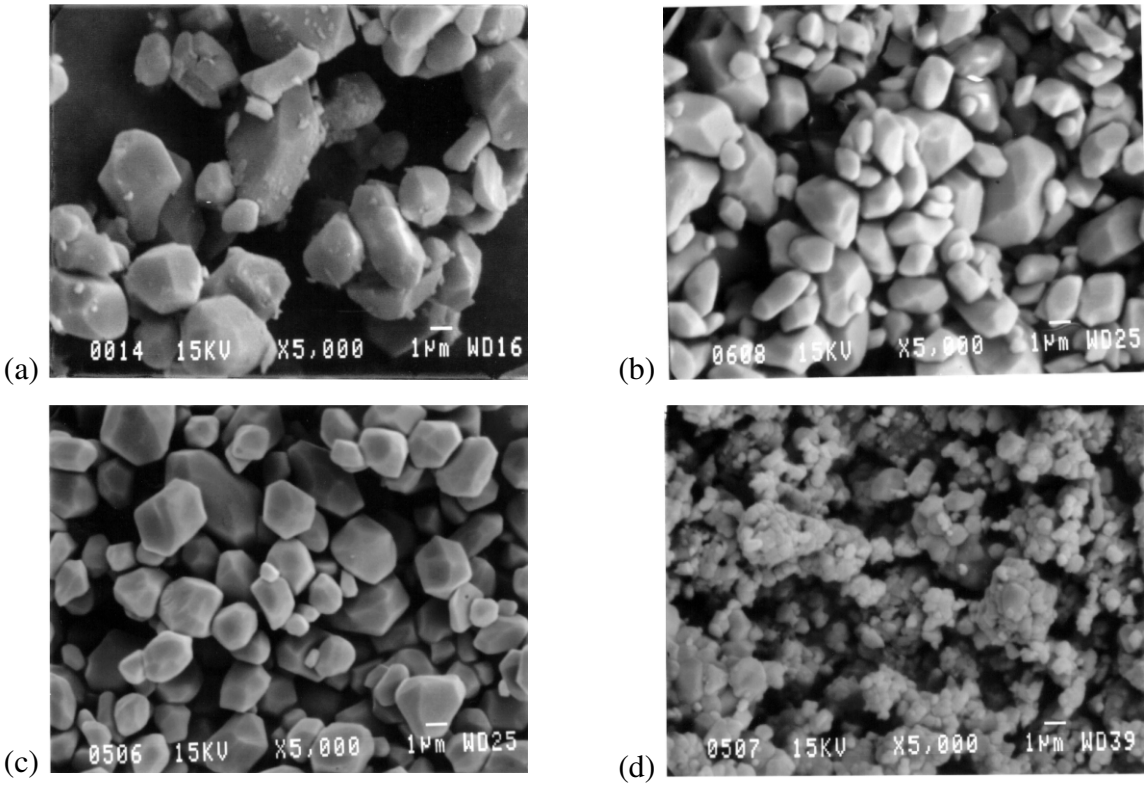


Fig. I.31. Micrographies MEB représentant l'évolution de la morphologie du phosphate de lanthane calciné à 1000°C selon le fondant utilisé : (a) 1% Li_2CO_3, (b) 1% Li_3PO_4, (c) 1,4% Na_2CO_3 et (d) 1,9% K_2CO_3

Junker montre que plus la quantité de fondant introduit est importante, plus la taille des grains augmente et la forme des grains évolue. Les micrographies de la figure I.32 montrent l'évolution de la morphologie du phosphate de lanthane en fonction de la quantité de Li_2CO_3 introduit et le tableau I.4 en répertorie les principales informations.

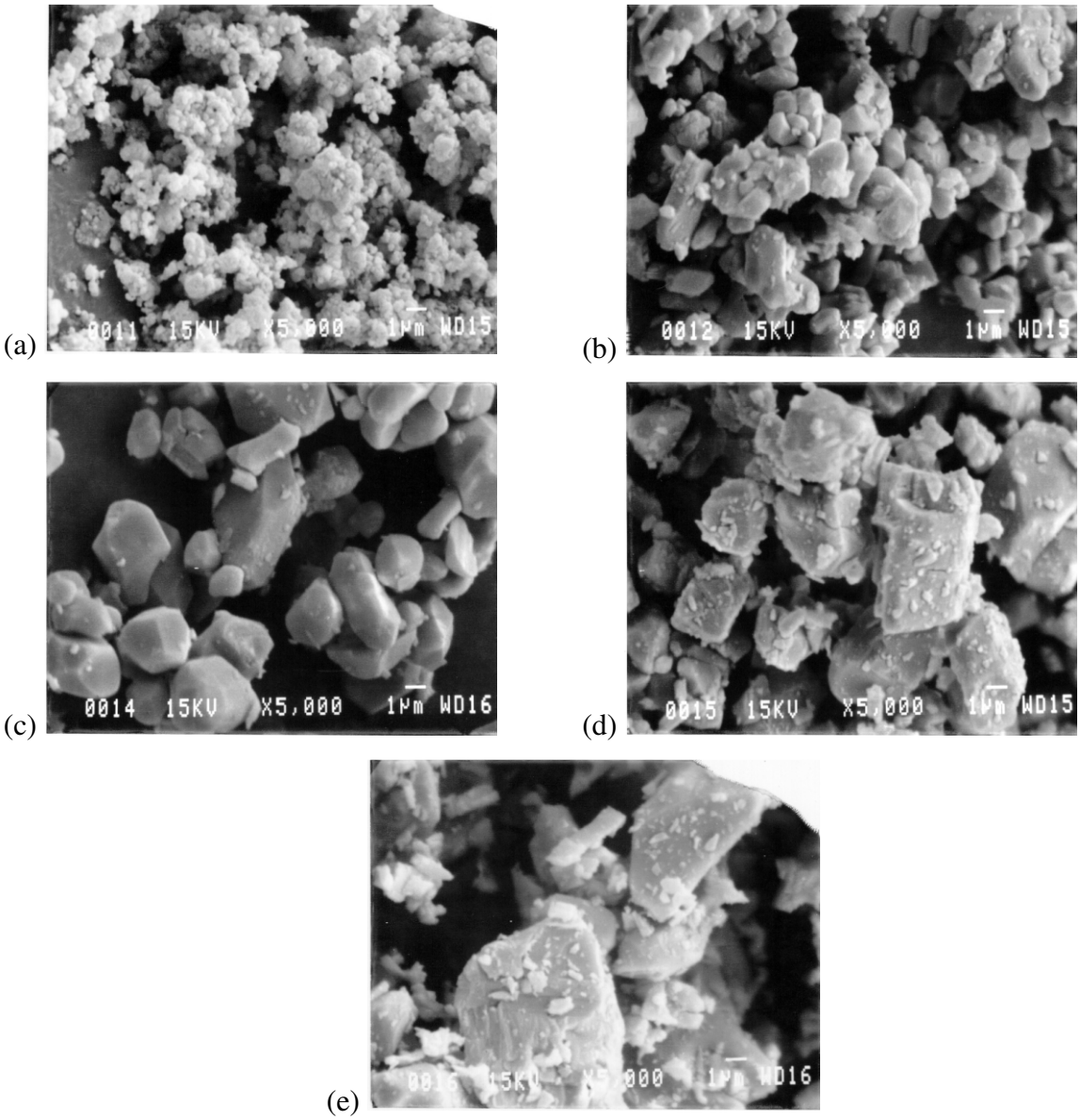


Fig. I.32. Evolution de la morphologie du phosphate de lanthane en fonction de la quantité de Li_2CO_3 introduite : (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 1%, (d) 2% et (e) 3% de Li_2CO_3

Pourcentage massique de Li_2CO_3	Diamètre moyen des particules (µm)	Observations générales
0	0,1	Forme sphérique
0,5	0,5 - 2	Forme quasi-isotrope avec facettes planes, nombreux agrégats
1	2 - 4	Forme quasi-isotrope avec de nombreuses facettes planes
2	4 - 7	Forme parallélépipédique, petits fragments en surface
3	7 - 10	Forme parallélépipédique, petits fragments en surface

Tab I.4 Influence du pourcentage d'ajout de Li_2CO_3 sur la morphologie des grains [I43]

Plus récemment, Lo et al. [I42] réalisent une étude très intéressante sur l'action de divers fondants sur le luminophore Y_2O_2S : Eu. Selon leur étude, Li_3PO_4 contribuerait à diminuer le diamètre moyen des particules du luminophore produit. Le tableau I.5 présente les constituants, notés A et B, permettant d'élaborer le luminophore ainsi que les fondants utilisés. Constatant que les fondants avaient des actions très différentes sur le produit final (Fig. I.33 et I.34), Lo et al. ont eu l'idée d'en faire des mélanges. Ils ont noté un mélange contenant en masse deux fois plus de A que de B, « A2B1 », trois fois plus de A que de B, « A3B1 », etc.). La figure I.35 montre l'évolution de la répartition granulométrique de la poudre du luminophore obtenu en fonction de la durée de calcination et du mélange de fondants utilisés.

Materials	wt%	Remark
Phosphors with flux A		
Y_2O_3	46.73	Host materials
Eu_2O_3	2.80	Activator
S	22.43	Host materials
Na_2CO_3	16.35	Base materials of flux
Li_3PO_4	9.35	Flux for round particles
K_2CO_3	2.34	Softening rods
Phosphors with flux B		
Y_2O_3	49.80	
Eu_2O_3	2.98	
S	21.94	
K_2CO_3	2.49	
Li_2CO_3	22.79	

Tab I.5 Composition des matériaux initiaux du luminophore [I42]

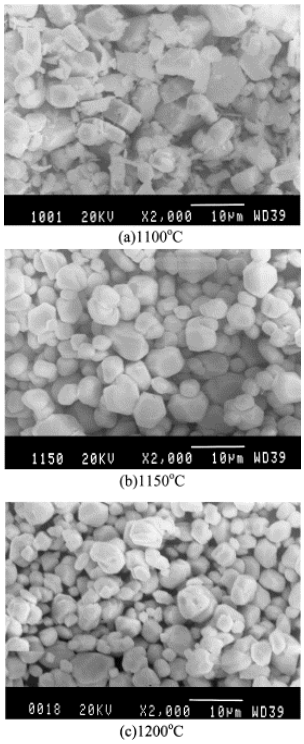


Fig. I.33. Morphologies des particules de Y_2O_2S :Eu calcinés avec le fondant A pendant 2,5 h à différentes températures [I42]

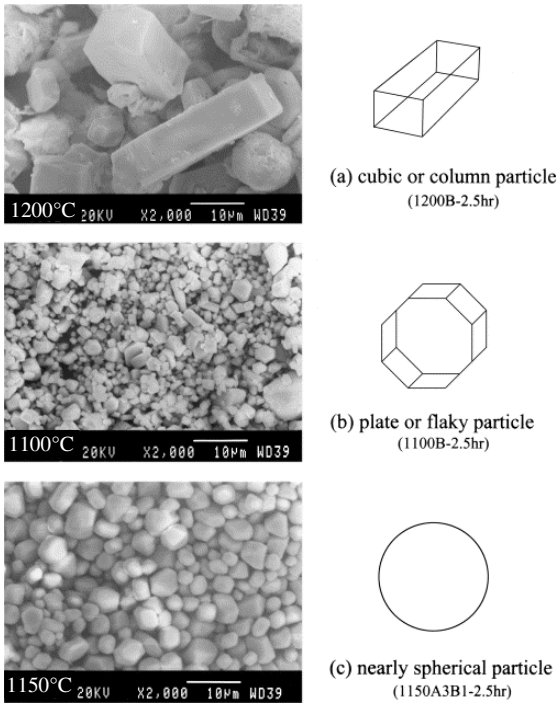


Fig. I.34. Morphologies des particules de Y_2O_2S :Eu calcinés avec différents fondants à différentes températures [I42]

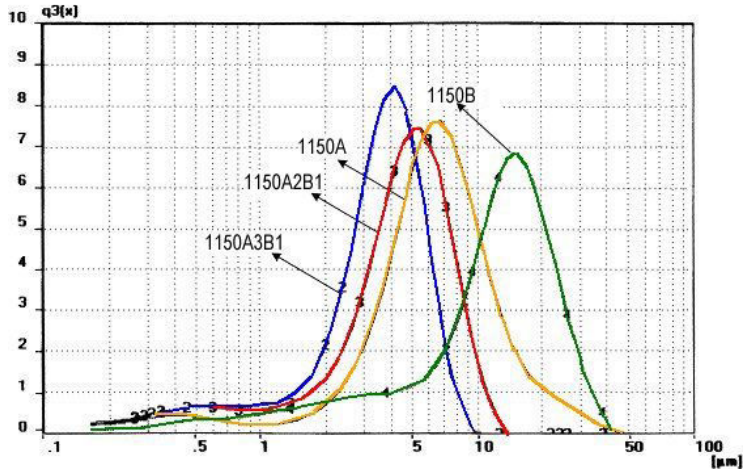


Fig. I.35. Distribution granulométrique d'échantillons calcinés avec les fondants A, B, A2B1 et A3B1 à 1150°C pendant 2,5 h [I42]

Ainsi cette équipe à non seulement réussi à contrôler la morphologie d'Y_2O_2S : Eu grâce à l'ajout de fondant, mais également à améliorer la brillance du luminophore comme le montre la figure I.36.

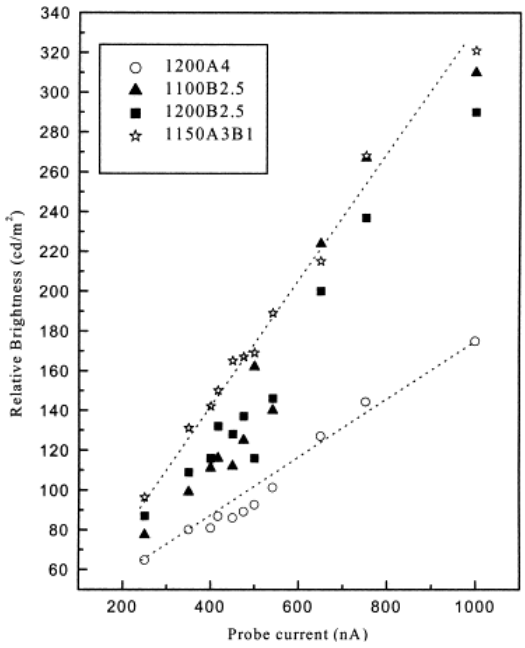


Fig. I.36. Brillance de poudre d'Y_2O_2S : Eu selon le fondant et la température de calcination, en fonction du courant appliqué

Par ailleurs, signalons que des brevets ont été déposés sur ce thème. Citons en particulier Joung et al. [I57] pour l'entreprise Samsung SDI CO LTD – KR qui a breveté un procédé de synthèse du luminophore à base de sulfure de zinc, ZnS : Cu, Al dans lequel de l'iodure de cuivre CuI est utilisé comme activateur, AlF_3 comme co-activateur et ZnI_2 et NaI sont ajoutés comme fondants. Ces auteurs soulignent en particulier l'importance de la vitesse de réaction des fondants utilisés. Pour ce faire trois échantillons différents ont été préparés, le premier

sans fondant, le second avec des fondants de la série des chlorures et le troisième avec des fondants de la série des iodures. Le tableau I.6 présente les matériaux utilisés.

Constituants initiaux	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Matrice hôte	ZnS	ZnS	ZnS
Activateur	$CuSO_4$	$CuSO_4$	CuI
Co-activateur	$Al(NO_3)_3$	$Al(NO_3)_3$	AlF_3
Fondant 1	-	$ZnCl_2$	ZnI_2
Fondant 2	-	NaCl	NaI

Tab I.6 Constituants initiaux utilisés pour la préparation de chaque luminophore [I57]

Selon l'auteur, un fondant ayant une vitesse de réaction plus importante, comme ceux de la série des chlorures, favoriserait une croissance des cristaux selon tous les axes, conduisant ainsi à des particules arrondies. Au contraire la série des iodures provoque le développement de cristaux de luminophores à une vitesse relativement faible. Les cristaux se développent alors préférentiellement selon un ou deux axes et présentent alors une forme de plaquette ou de cylindre. De plus ils montrent que les fondants de la série des iodures entraînent une cristallisation du ZnS préférentiellement dans sa forme cubique, tandis que la série des chlorures entraîne une cristallisation dans sa forme hexagonale comme le montre la figure I.37.

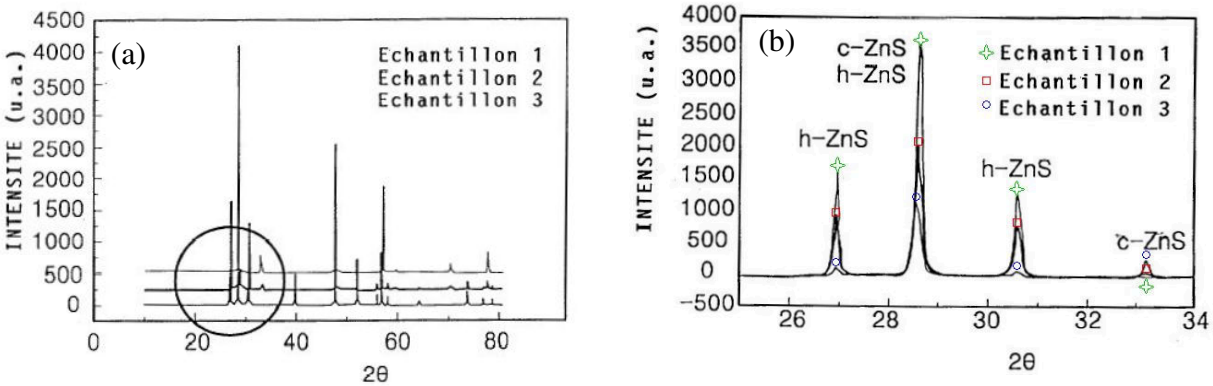


Fig. I.37. (a) Diffractogrammes des échantillons 1, 2 et 3 de ZnS entre 10 et 80° et (b) zoom de ces diffractogrammes entre 25 et 34°

Or, d'après la figure 38, la brillance du luminophore est la plus élevée pour l'échantillon 3. Ceci montre, selon les auteurs, que la phase cubique est plus avantageuse que la phase hexagonale en terme de brillance.

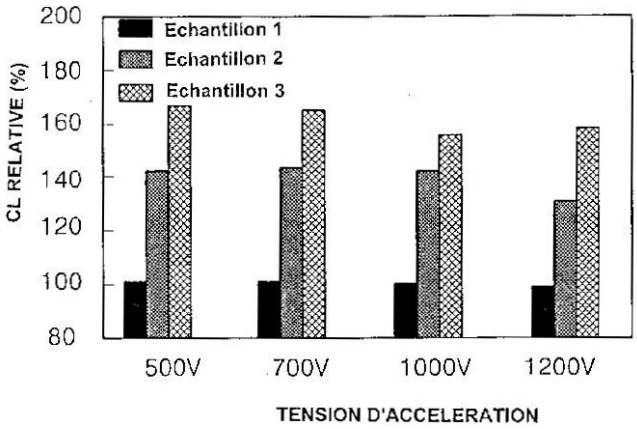


Fig. I.38. Cathodoluminescence des trois échantillons de ZnS relativement à l'échantillon 1, en fonction de la tension d'accélération

5. Conclusion

Ce chapitre présente donc quelques-uns des enjeux relatifs à l'industrie des luminophores et plus particulièrement celui consistant à vouloir contrôler la morphologie des luminophores afin d'en améliorer le dépôt. Les études menées jusqu'ici sur ce sujet se font majoritairement par expériences de type « essai- erreur ». La compréhension du mode d'action de ces fondants permettra de maîtriser la transformation conduisant du précurseur de luminophore au luminophore en terme de **morphologie**, de **stabilité** et de **pureté**, tout en conservant ou même en améliorant ses propriétés de luminescence et conduira donc à une utilisation plus rationnelle de ces adjuvants.

L'objectif de cette recherche est donc d'appréhender le mode d'action de ces fondants sur le BAM en terme de grossissement granulaire et de modification de la forme des grains, puis de quantifier ces effets afin d'obtenir des poudres de luminophores de morphologie contrôlée.

Bibliographie du chapitre I

I1 : D.B. Judd ; D.L.Mc Adam et G. Wyszercki. J. Opt. Soc. Am, 54 : 1031 (1963).
I2 : C.R. Ronda, J. of Luminescence, 72-74 : 49-54 (1997).
I3 :G. Bizarri, Thèse de l'université de Lyon I – chap 1 (2003)
I4 : N. Iyi, Z. Inoue, S. Kimura, J. of Solid state chem. 61 : 236 - 244 (1985).
I5 : A. Ellens, F. Zwaschka, F. Kummer, A. Meijerink, M. Raukas, K. Mishra, J. of Luminescence, 93 : 147 - 153 (2001).
I6 : Y.I. Kim, K.B. Kim, M.J. Joon, J.S. Hong, J. of Luminescence, 99 : 91 - 100 (2002)
I7 : K.Y. Jung, D.Y. Lee, Y.C. Kang, H.D. Park, J. of Luminescence, 105 : 127-133 (2003)
I8 : M. Göbbels, S. Kimura, E. Woermann, J. of Solid state chem., 136 : 253-257 (1998)
I9 : A.W. de Jager-Veenis, A. Bril, J. of Luminescence, 123 : 1253 (1976)
I10: V. Pike, S. Patraw, A. L. Diaz, B. G. DeBoer , J. of Solid state chem., 173, 2 : 359-366 (2003) (00 aa)
I11 : T. Jüstel, H. Lade, W. Mayr, A. Meijerink, D.U. Wiechert, Journal of Luminescence, 210, 101-195 (2003)
I12 : K.B. Kim, K.W. Koo,T.Y. Cho, H.G. Chun, Materials Chemistry and Physics, 80, 682-689 (2003)
I13 : S. Shionoya, W.M. Yen, Y. Tomita, Phosphor Handbook, (1998)
I14 : T. Shinoda, Industry Applications Conf., 38th IAS Annual Meeting, 1: 56-61 (2003)
I15 : S.M. Jeong, Samsung Electron Devices Co., Ltd. Brevet US 5085958 (1992)
I16 : P.D. Jonhson, J. Opt. Soc. Am, 42 : 978 (1952)
I17 : A. Tomonaga, T. Sueyasu, Y. Komine, Mitsubishi Denki Giho, 46 : 416 (1972)
I18 : S.Oshio, K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka, H. Kobayashi, J.of the electrochem. Soc., 146 : 392-399 (1999)
I19 : A. Ferretti, E.I. Du Pont de Nemours and Co, Brevet US 4524016 (1985)
I20 : T. Suzuki, K. Itatani, M. Aizawa, F.S. Howell, A. Kishioka, J. of the European Ceramic Soc., 16, 11: 1171-1178 (1996)
I21 : S.H. Cho, J.S Yoo, J.D. Lee, J. of the electrochem. Soc., 145 : 1017-1019 (1998)
I22 : Y.C. Kang, I.W. Leggoro, S.B. Park, K. Okuyama, J. of Phys. Chem. Solids, 60 : 1855-1858 (1999)
I23 : Y.C. Kang, H.S. Roh, S.B. Park, H.D. Park, J. of Europ Ceram Soc. 22 : 1661-1665 (2002)
I24 : Y.C. Kang, H.S. Roh, S.B. Park, H.D. Park, Ceramics International, 29 : 41-47 (2003)
I25 : I.W. Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama, N. Kijima, Materials Letters 50 : 92-96 (2001)
I26 : S.A. Studenikin, M. Cocvera, Thin Solid Films 394 : 264-271 (2001)
I27 : Roy W. Rice, Ceramic fabrication technology, 2, 40:41 (2003)
I28 : P. Audebert, F. Miomandre, Techniques de l'Ingénieur, AM 3 048
I29 : D. Ravichandran, R. Roy, W.B. White, S. Erdei, J. Mater. Res, 12, 3 : 819-824 (1997)
I30 : F. Jean-Marie Haussonne, Techniques de l'ingénieur, E 1 820
I31 : X. Wu, Y. Tao, F. Gao, L. Dong,Z. Hu, Journal of Crystal Growth, 277 : 643-649 (2005)
I32 : X. Liu, Y. Zhang, C. Shi, D. Xie, Journal of Solid State Chemistry, 178 : 1874-1881 (2005)
I33 : K. Byrappa, Prog. Crystal Growth and Charact, 13 : 163-196 (1986)
I34 : D. Ravichandran, S.T. Johnson, S. Erdei, R. Roy, W.B. White, Displays, 19 : 197-203 (1999)
I35 : K. Kandori, N. Ikeguchi, A. Yasukawa, T. Ishikawa, J. of Colloïd and Interface Science, 182 : 425-430 (1996)

I36 : S. Ekambaram, K.C. Patil, J. of Alloys and Comp. 248 : 7-12 (1997)
I37 : H.X. Zhang, S. Buddhudu, C.H. Kam, Y. Zhou, Y.L. Lam, K.S. Wong, B.S. Ooi, S.L. Ng, W.X. Que, Materials chemistry and physics, 68 : 31-35 (2001)
I38 : J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Z. Zheng, Y. Lin, Powder technology, 126 : 161-165 (2002)
I39 : O. Kaneshisa, T. Kano, H. Yamamoto, J. Electrochem Soc. 132, 8 : 2023-2027 (1985)
I40 : S.J. Ding, D.W. Zhang, P.F. Wang, J.T. Wang Mater. Chem. Phys. 68 : 98-104 (2001)
I41 : L. Ozawa, Electrochem. Soc. 124, 3 : 413-417 (1977)
I42 : C.L. Lo, J.G. Duh, B.S Chiou, C.C Peng, L. Ozawa, Mater. Chem. Phys. 71 : 179-189 (2001)
I43 : M. Junker, Thèse de l'ENSMSE, 3 : 117-118 (1995)
I44 : S. R. Bragança and C. P. Bergmann, J.of Europ Ceram Soc. 24 : 2383-2388 (2004)
I45 : P. Boch, Matériaux et processus céramiques, Hermes Sciences : 19-45 (2001)
I46 : D. Wala, G. Rosiek, Ceramicaacta, 13, 1-2 : 62-70 (2001)
I47 : A. Goleanu, www.ceramicindustry.com Oct : 40-44 (2001)
I48 :P.W. McMillan, Glass-Ceramics, Academic Press, chap 3, (1979)
I49 : D. Ehrentraut, M. Pollnau, J. of Cristal Growth, 234 : 533-538 (2002)
I50 : C.V. Kannan, S. Ganesa Moorthy, V. Kannan, C. Subramanian, P. Ramasamy, J. of Cristal Growth, 245 : 289-296 (2002)
I51 : John W. Goodrum, 7 : 254-256 (1970)
I52 : D.B. Hedden, W.J. Zegarski & C.C.Torardi J. of Solid state chem. 118 : 419-421 (1995)
I53 : J. Lin, G. Yao, Y, Dong, B. Park, M. Su, J. of Alloys and Comp. 225 : 124-128 (1995)
I54 : T.P. Tang, M.R. Yang, K.S. Chen, Ceramics International, 26 : 341-346 (2000)
I55 : M. Kottaisamy, R. Jagannathan, R.P. Rao, M. Avudaithai, L.K. Srinivasan, V. Sundaram, J. Electrochem Soc.142, 9 : 3205-3209 (1995)
I56 : Deng Chao-Yong, He Da-Wei, Zhuang Wei-Dong, Wang Yong-Sheng, Kang Kai, Huang Xiao-Wei, Chinese Physics, 13, 4 : 473-480 (2004)
I57 : L. S. Joung, J. J. Eun, Samsung SDI CO LTD – KR, Brevet INPI n° 2 808 799 (2001)

Chapitre II

Comportement thermique : Du précurseur au luminophore

1. Comportement thermique du précurseur de BAM……41
1.1 Techniques expérimentales 41
1.2 Résultats 41
2. Morphologie des poudres……..46
2.1 Techniques expérimentales 46
2.2 Résultats 48
3. Propriétés optiques……52
3.1 Techniques expérimentales 52
3.2 Résultats 54
4. Choix des fondants……57
5. Protocole opératoire d'obtention des échantillons avec ajout…….. 58
6. Conclusion……...… 59
Bibliographie du chapitre II……...60

1. Comportement thermique du précurseur de BAM

Le précurseur de BAM, qui sera utilisé tout au long de cette étude, a été fourni par Rhodia. Il est synthétisé par coprécipitation et composé de nitrates de baryum, de magnésium et d'europium ainsi que de boehmite (AlOOH). Afin d'élaborer le luminophore à partir de ce précurseur, il est nécessaire de pratiquer un pré-traitement à 900°C sous air pendant 2 h afin d'éliminer les nitrates, puis un second traitement à haute température (supérieure à 1400°C) sous atmosphère réductrice pour obtenir le BAM dopé à l'europium au degré d'oxydation +2. Cette méthodologie a été déterminée empiriquement. Nous allons présenter dans cette partie les fondements de ce protocole opératoire.

1.1) Techniques expérimentales

Afin d'appréhender les mécanismes de transformation du précurseur en luminophore, diverses expériences ont été entreprises. Tout d'abord une analyse thermique différentielle couplée thermogravimétrie et spectrométrie de masse (ATD-TG-SM) a été effectuée à l'aide d'un appareil SETARAM DTA 92.16-18. Cette technique permet, grâce à l'enregistrement des variations de masse, à la caractérisation des phénomènes exo et endothermiques et des dégagements gazeux, de remonter à l'équation bilan de la réaction et également de déterminer les températures de réaction. L'expérience a été réalisée sur un échantillon de 30 mg de précurseur, sous hélium à une vitesse d'échauffement de 20°C/min jusqu'à 1500°C.
De plus, afin de suivre l'évolution des produits réactant présents dans la poudre à différentes températures importantes déterminées grâce à l'ATD-TG-SM, des expériences de diffractométrie des rayons X à haute température ont été menées par la suite. Celles-ci ont été effectuées sur un diffractomètre Brucker D8 avec une vitesse d'échauffement de $1°C.s^{-1}$, jusqu'à 1400°C. Les diffractogrammes sont réalisés entre 15 et 60°, avec un pas de 0,04° et un temps de comptage de 5 s.

1.2) Résultats

La poudre initiale est le précurseur de BAM, mélange de nitrate de baryum, de nitrate de magnésium, de nitrate d'europium (dopant) et de boehmite (AlO(OH)). Les résultats obtenus lors des expériences d'ATD-TG-SM sont reportés sur les figures II.1 et II.2.

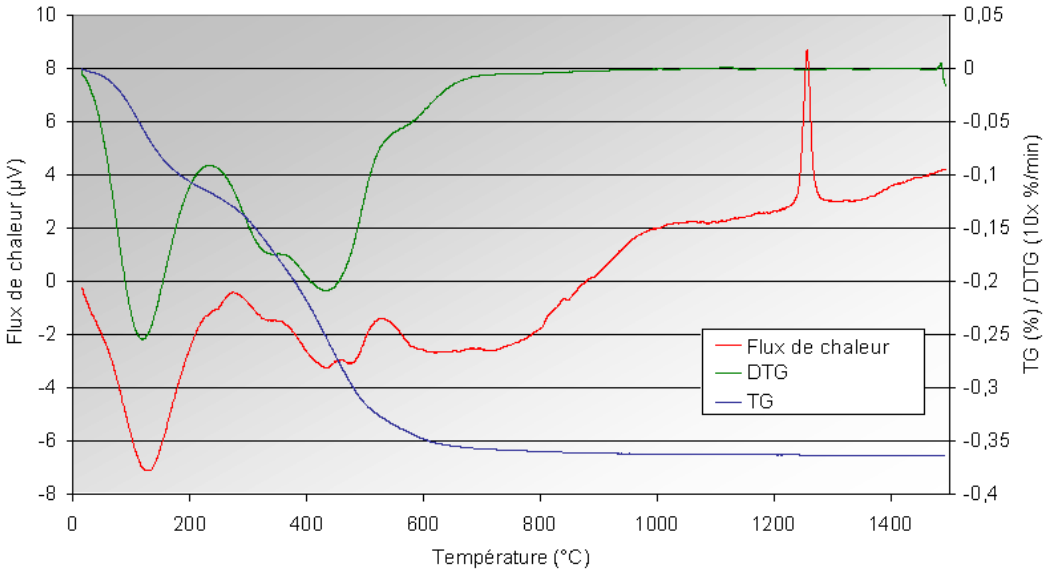


Fig. II.1. Thermogrammes ATD-TG du précurseur de BAM

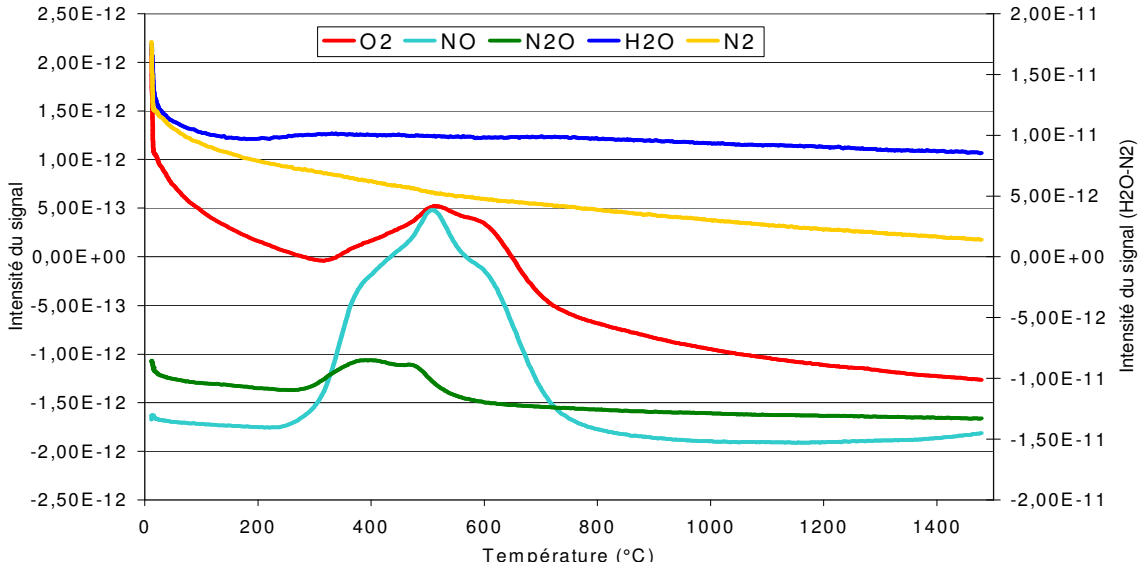


Fig. II.2. Diagramme de spectrométrie de masse du précurseur de BAM

Lors de la montée en température, trois phénomènes principaux sont observés. Ils sont décrits dans le tableau II.1.

Température	ATD-TG	Spectrométrie de masse
50 - 200°C	Perte de masse environ 12% Pic endothermique	Dégagement de H_2O
250 – 700°C	Perte de masse environ 24% Pics endothermiques	Dégagement de H_2O, NO, N_2O et O_2
1200 – 1300°C	Pas de perte de masse Pic exothermique	Pas de dégagement gazeux

Tab. II.1 Résultats observés lors de l'analyse thermique du précurseur de BAM

Les deux premiers phénomènes endothermiques correspondent à la décomposition du produit initial alors que le troisième, exothermique, correspond à la cristallisation du BAM.

Afin de mieux comprendre les phénomènes observés trois diffractogrammes ont été enregistrés : à température ambiante, après calcination à 900°C et après calcination à 1200°C. Ils sont reportés sur les figures II.3 et II.4.

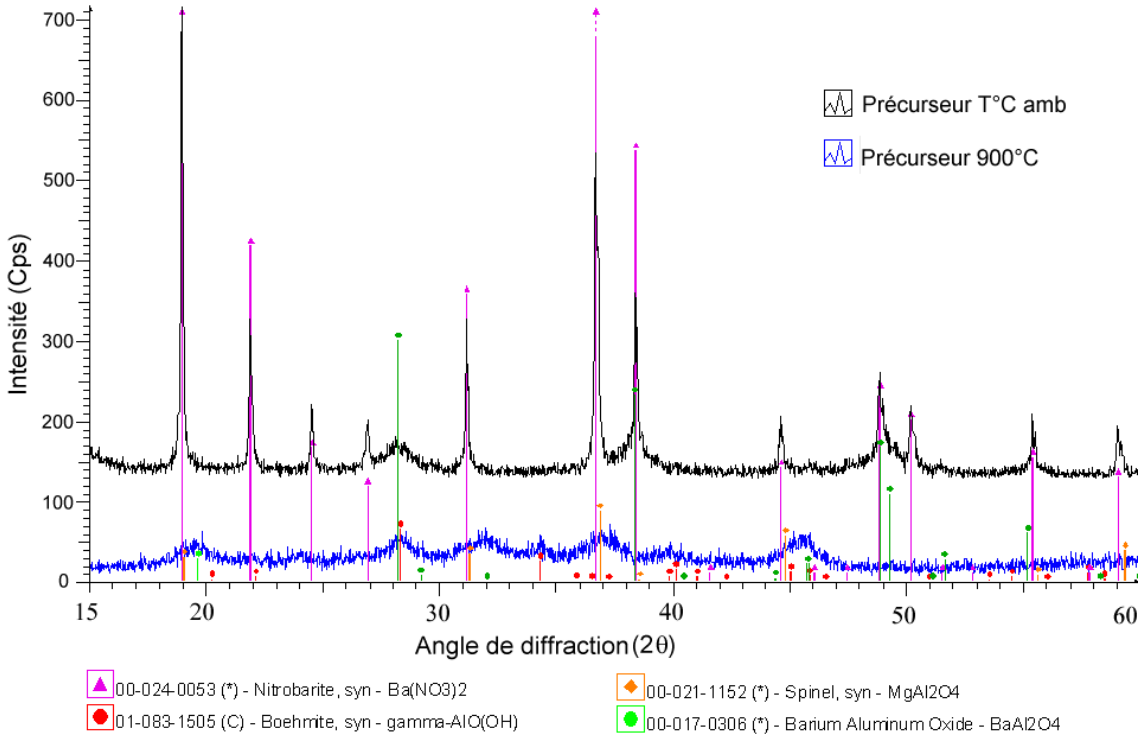


Fig. II.3. Diffractogrammes du précurseur de BAM à température ambiante (en noir) et après calcination à 900°C (en bleu)

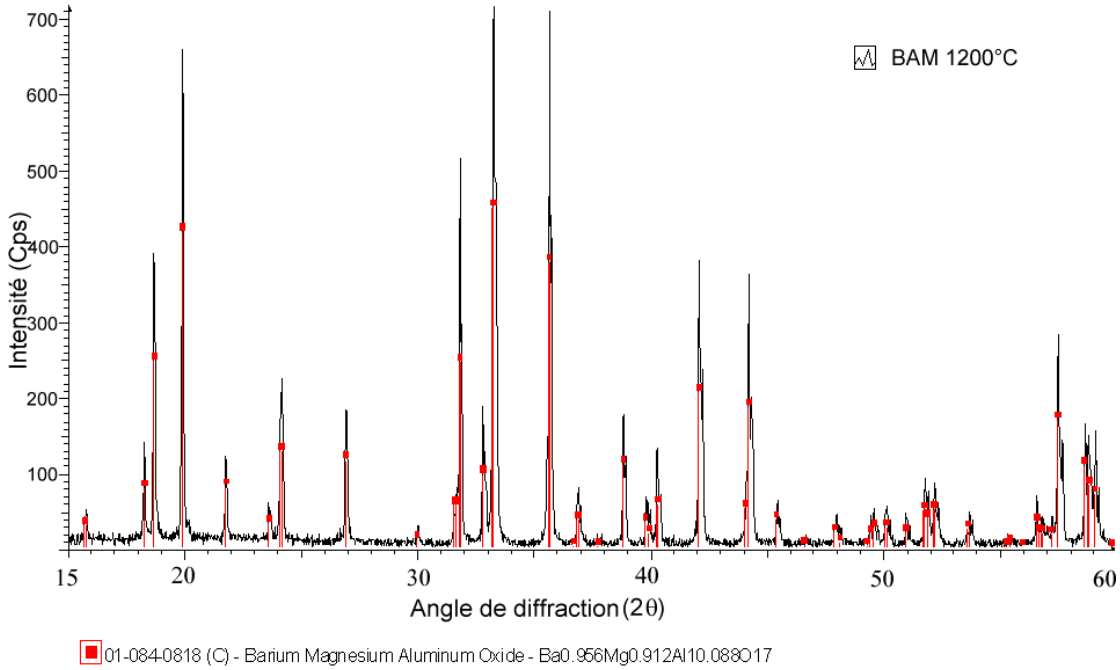


Fig. II.4. Diffractogramme du BAM après calcination à 1200°C sous argon hydrogéné à 5%

La figure II.3 montre en premier lieu qu'à température ambiante, seules les raies du nitrate de baryum et de la boehmite sont observables sur le diffractogramme. Il n'est pas étonnant de ne pas observer le nitrate d'europium car, il est présent en faible quantité. En revanche le fait de ne pas trouver les raies du nitrate de magnésium sur le diffractogramme nous indique que celui-ci n'est pas cristallisé ou mal cristallisé.

Sur le diffractogramme de la poudre chauffée à 900°C, toutes les raies présentes initialement ont disparu. Elles sont remplacées par un diffractogramme de faible intensité aux raies larges caractérisant des phases mal cristallisées dont une phase spinelle ($MgAl_2O_4$) et du $BaAl_2O_4$. Les nitrates, ayant été décomposés entre 250°C et 600°C, d'après l'ATD-TG-SM et les expériences de diffractométrie des rayons X, il semble donc qu'à 900°C, la poudre soit un oxyde mixte amorphe.

Finalement, vers 1200°C, la phase $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu apparaît, les pics sont fins et intenses ce qui montre que le degré de cristallisation est élevé. De plus lorsque la température est augmentée à nouveau, l'intensité des pics augmente, caractérisant un degré de cristallisation encore plus élevé.

Nous pouvons proposer le mécanisme suivant :

- D'après ce qui précède, le premier phénomène endothermique est dû à un départ d'eau adsorbée et à la décomposition de la boehmite
- Puis la seconde réaction, entre 250 et 600°C est la suivante :

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}9\ Ba(NO_3)_2 \\ +\ Mg(NO_3)_2 \\ +\ 0{,}1\ Eu(NO_3)_3 \\ +\ 10\ AlO(OH) \end{array}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} \text{Oxyde mixte amorphe} \\ \\ +\ 4\ NO + 3\ O_2 + 5\ H_2O \end{array}\right.$$

$\Sigma M = 1011\ g.mol^{-1}$

$\Sigma M_{gaz} = 306{,}1\ g.mol^{-1}$

Perte de masse : 30,28%

- Enfin la dernière réaction à 1200°C donnant le BAM est la suivante

$$\text{Oxyde mixte amorphe} \longrightarrow BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$$

La perte de masse théorique est donc de 30,28 % pour la seconde réaction. Afin de comparer ce chiffre avec les résultats obtenus en thermogravimétrie, il est nécessaire de ramener ce chiffre à la masse initiale de produit avant la première déshydratation.

Cependant les deux phénomènes (déshydratation et dénitratation) se chevauchant, il est difficile de les séparer. C'est pourquoi une masse de précurseur (200,9 mg) a été placée dans

une étuve à 100°C pour déterminer la perte en eau lors de la première réaction. Au bout de 72 h, plus aucune variation de masse n'était observée. La perte de masse enregistrée était de 21,2 mg, soit 10,55%. Nous en avons donc déduit qu'au cours de cette expérience, la première perte de masse due à l'eau adsorbée sur la poudre était de 10,55% et que celle de la seconde réaction est de 25,85%, pour atteindre la perte au feu totale de 36,4% enregistrée en ATD.

Ainsi la masse molaire initiale du précurseur « humide » est de : $\frac{1011}{1-0{,}1055} = 1130{,}24\ \text{g.mol}^{-1}$.

Donc la perte de masse théorique de la seconde réaction est de $\frac{306{,}1}{1130{,}24} = 27{,}08\%$

Or nous avons mesuré une perte de masse de 25,85% au lieu de 27,08% pour la seconde réaction (erreur de 3%). Le mécanisme proposé semble donc validé.

De plus, le pic exothermique observé à 1234°C sur la figure II.1 correspond au pic de cristallisation du BAM. L'énergie dégagée par cette cristallisation est d'environ 77 kJ.mol^{-1}.
Par ailleurs nous avons constaté que la structure du BAM obtenu est bien hexagonale et les paramètres de maille ont été calculés à partir du diffractogramme du BAM calciné à 1600°C pendant 2 h sous atmosphère réductice : a = b = 0,56245 nm et c = 2,26152 nm. Ces valeurs correspondent bien à celles trouvées généralement dans la bibliographie (a = b = 0,56275 nm et c = 2,2658 nm) [II1, II2].
Ainsi, à 900°C, plus aucune perte de masse n'est observée et une première calcination sous air à cette température permet d'obtenir une poudre très réactive, puisque lorsque celle-ci est calcinée au-dessus de 1200°C pendant 2 h, est obtenu un luminophore très bien cristallisé.
Notons cependant, que selon nos résultats expérimentaux, la température de 900°C pourrait être abaissée à 800°C, ce qui permettrait un gain d'énergie et que la température de 1400°C est tout à fait justifiée, puisque même si le pic de cristallisation est observé dès 1230°C, une température supérieure de calcination permet d'obtenir un taux de cristallinité supérieur.

Dans la suite de cette étude, nous conserverons donc la méthodologie utilisée par Rhodia, à savoir une précalcination à 900°C sous air puis, après un ajout ou non de fondant, une calcination à haute température, c'est à dire, à une température supérieure à 1200°C.

2. Morphologie des poudres

Le but de ce travail étant notamment de comprendre l'effet de fondants sur la taille et la forme des grains de BAM, l'étude de la morphologie représente une part importante du travail réalisé. Les techniques expérimentales et les protocoles opératoires décrits ici, pour présenter la morphologie du BAM sans ajout, seront ceux utilisés dans les chapitres suivants.

2.1) Techniques expérimentales

- Analyse granulométrique

Cette analyse a pour but de déterminer l'évolution de la distribution granulométrique des produits fournis par Rhodia au cours des différents traitements thermiques. Les courbes granulométriques ont été obtenues à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer 2000 avec l'accessoire Hydro 2000S. Celles-ci sont les moyennes de quatre courbes issues d'échantillons différents. Dans ce graphique, l'axe des ordonnées représente le pourcentage en volume de poudre pour un diamètre de particule donné. Les échantillons ont été préparés dans de l'eau et ont subi au préalable un traitement de 2 min à la sonde aux ultrasons en présence de dispersant (coatex).

- Aire spécifique [II3, II4, II5]

L'aire spécifique des différents échantillons préparés a été mesurée par la méthode BET 5 points sous azote. Les données ont été recueillies sur un appareil Micromeritics ASAP 2000.
Le principe de cette technique réside sur l'adsorption physique de gaz à basse température et est fondé sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, d'où le nom de BET donné à la méthode.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation BET :

$$\frac{1}{V}\frac{P}{P_0 - P} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m}\frac{P}{P_0}$$

V est le volume de gaz absorbé sous la pression P

P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

V_m est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface d'une couche monomoléculaire de gaz

C est une constante caractéristique du système solide/gaz étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption E_1 dans la première couche et à la chaleur latente de liquéfaction du gaz E_L (supposé égale à l'énergie d'activation de l'adsorption dans les couches suivantes) par la relation : $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$

D'après l'équation BET, si l'on trace les variations de la quantité $P/(V.(P-P_0))$ en fonction de la pression relative P/P_0, on doit obtenir une droite, appelée droite BET, et ce pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30.

La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent de déterminer les valeurs de c et V_m. A partir de V_m nous en déduisons la valeur de la surface spécifique S_s grâce à la relation :

$$S_s = \frac{1}{m} N a_S \frac{V_m}{V_M}$$

m est la masse de l'échantillon dégazé

N est le nombre d'Avogadro

V_M est le volume molaire du gaz

a_S est le maître-couple d'une molécule de gaz

- Porosimétrie mercure [II3, II4]

Le principe de la porosimétrie au mercure consiste à faire pénétrer un liquide non mouillant (le mercure) dans les pores d'un solide, sous l'effet d'une pression P exercée sur ce liquide. La pression à exercer est d'autant plus forte que le rayon r des pores est petit, selon l'équation qui permet de calculer r :

$$P.r = -2.\gamma.\cos\theta$$

γ est la tension superficielle du liquide ($480.10^{-5} N.cm^{-1}$ pour le mercure)

θ est l'angle de mouillage du liquide avec le matériau (dépend du solide et est de l'ordre de 130-140° pour le mercure, dans le cas des oxydes)

- Microscopie électronique à balayage

Les expériences de MEB permettront de corréler les informations recueillies en granulométrie ainsi qu'en BET. De plus, cette technique permettra de vérifier la morphologie des grains obtenus.

2.2) Résultats

La figure II.5 présente les résultats des analyses granulométriques réalisées sur le précurseur de BAM et le BAM selon la température de calcination. Le précurseur fourni par Rhodia, possède une granulométrie resserrée centrée sur 2,3 µm. Après une première calcination à 900°C sous air pendant 2 h, la poudre obtenue présente deux familles de grains. La première va de 0,65 à 9 µm et est centrée sur 1,9 µm et la seconde va de 8 à 21 µm et vraisemblablement formée de grains agglomérés.

Après une seconde calcination à 1200°C, la poudre présente une répartition granulométrique allant de 0,6 à 10 µm avec un maximum à 1,5 µm. De plus selon cette mesure, cette poudre ne semble pas comporter d'agglomérats.

Par contre, à partir de 1300°C la seconde calcination conduit à la formation d'agrégats de taille relativement importante et dont la quantité et la taille augmentent avec la température de calcination. Le maximum de la courbe granulométrique évolue alors entre 3,5 µm et 5 µm selon la température de calcination.

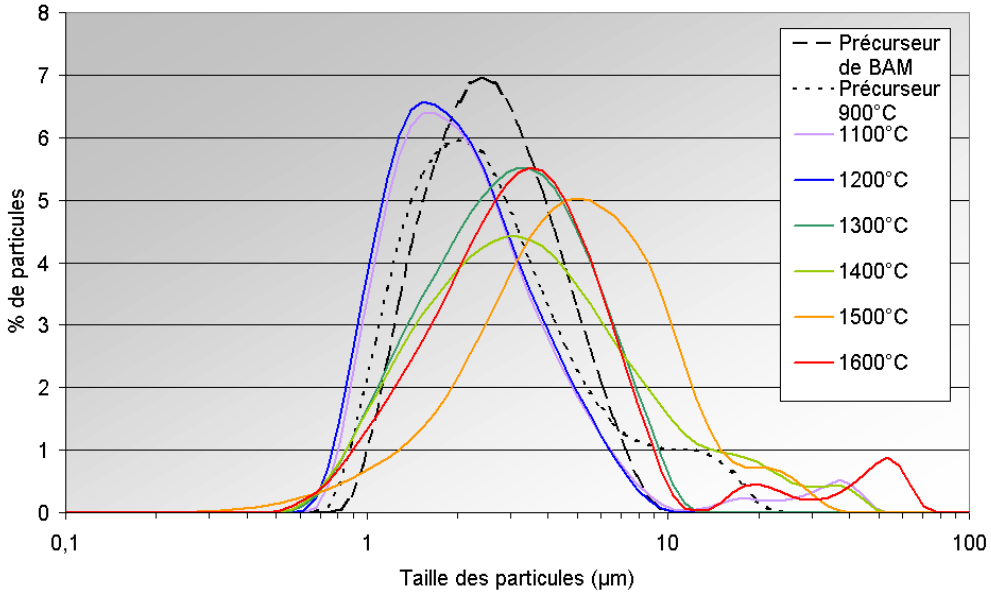


Fig. II.5. Répartition granulométrique du BAM fourni par Rhodia en fonction du traitement thermique subi : Précurseur sans traitement thermique, Précurseur après 2h à 900°C sous air et 1200°C à 1600°C après 2h à la température indiquée sous argon hydrogéné à 2%.

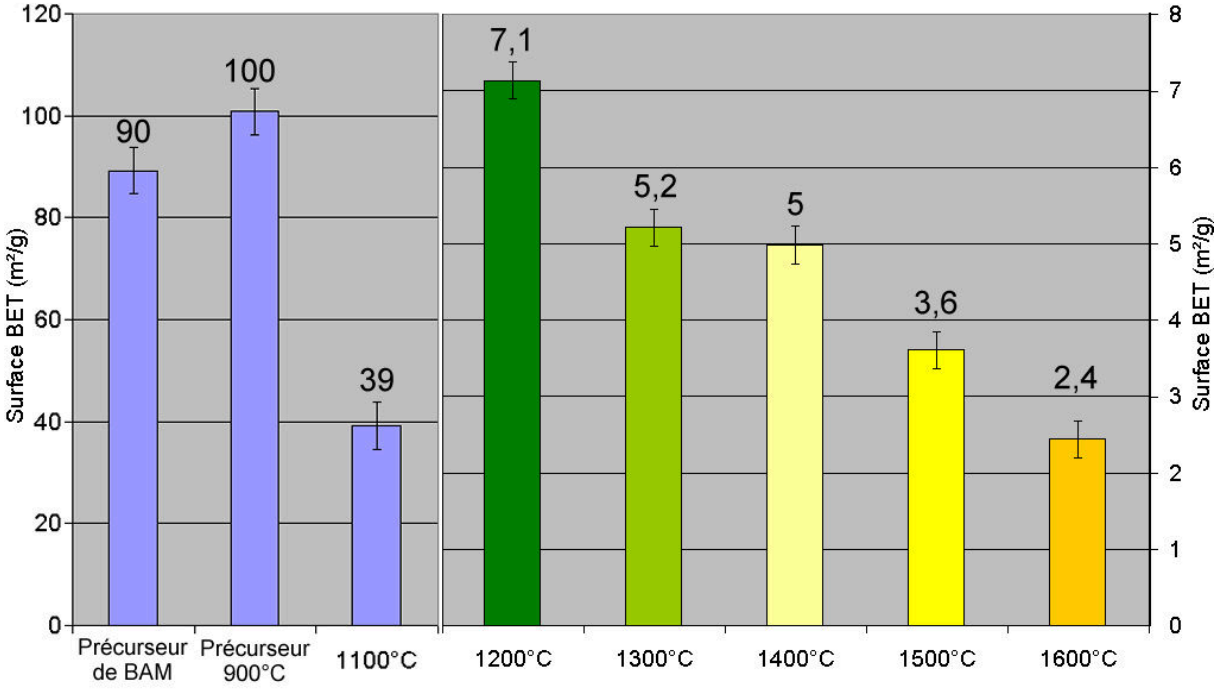


Fig. II.6. Aire spécifique déterminée par la méthode BET, du précurseur fourni de BAM après différents traitements thermique (900°C, 1100°C et calcination à 900°C sous air puis entre 1200 et 1600°C sous Ar/H_2 5%)

La figure II.6 représente sous forme d'histogrammes les résultats obtenus lors des expériences de BET.

Nous remarquons tout d'abord que l'aire spécifique du produit initial est très importante, aux environs de 90 m².g^{-1} et que celle-ci augmente légèrement après une calcination à 900°C sous air pour atteindre plus de 100 m².g^{-1}.

Puis, l'augmentation de la température de seconde calcination provoque une diminution de l'aire spécifique de la poudre ainsi traitée qui évolue de 7 m².g^{-1} à 1200°C à 2,5 m².g^{-1} à 1600°C.

Il est possible, à l'aide d'un calcul simple de retrouver le diamètre moyen (*d* en µm) d'une poudre monodisperse, comprenant des grains sphériques non poreux (nous verrons avec des analyses au MEB que les grains sont sphériques dans ce cas), grâce à l'aire spécifique mesurée par la méthode BET (Ss en m².g^{-1}) et ρ la densité de la poudre. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau II.2.

$$d = \frac{6}{\rho \times Ss}$$

Echantillon	Précurseur	Précurseur 900°C	Précurseur 1100°C	BAM 1200°C	BAM 1300°C	BAM 1400°C	BAM 1500°C	BAM 1600°C
d_{moy} mesuré	2,3 µm	1,9 µm	-	1,5 µm	3,2 µm	3 µm	5 µm	3,3 µm
d_{moy} BET	0,02 µm	0,01 µm	0,04 µm	0,22 µm	0,30 µm	0,32 µm	0,44 µm	0,66 µm

Tab. II.2 Diamètres moyens des particules de poudre mesurés au granulomètre laser et calculés à partir des mesures de surface spécifique BET

La comparaison entre ces deux mesures montre une différence d'un facteur 100 pour le précurseur et le précurseur calciné à 900°C et de 10 à 20 pour le BAM calciné à différentes températures. Outre le fait de ne pas avoir pris en compte la distribution granulométrique, cette différence peut être expliquée par une surface des grains très irrégulière et poreuse. La figure II.7 présente les résultats des analyses de porosimétrie au mercure réalisées sur le BAM. Des expériences de microscopie électronique confirmeront cette hypothèse.

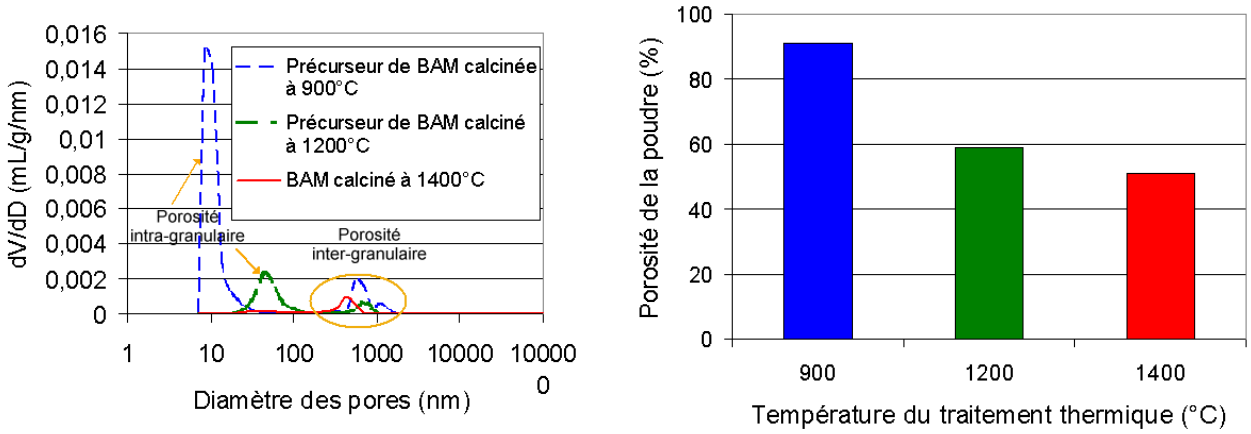


Fig. II.7. Diamètre des pores et porosité de la poudre de précurseur de BAM en fonction du traitement thermique appliqué mesurée par porosité mercure

Par ailleurs la diminution de la surface spécifique des poudres de BAM avec l'augmentation de la température de seconde calcination est vraisemblablement due à la disparition de la porosité ouverte des grains et donc à la formation d'une surface de grain plus lisse ainsi qu'au grossissement des grains de poudre. Cette hypothèse est également confirmée par les analyses de porosimétrie et seront confirmées par des expériences de microscopie électronique.

Chaque échantillon de poudre a été observé en microscopie électronique à balayage au grossissement x 5000. Les résultats sont présentés sur la figure II.8.

Toutes les poudres issues du précurseur (images 1 et 2), possèdent des grains sphériques de taille inférieure à 4 µm. Ce qui distingue le précurseur de BAM, ce sont les grains de surface

très irrégulière qui le composent, contrairement aux poudres calcinées à haute température qui présentent une surface plus lisse. C'est donc ce qui explique la forte surface spécifique du précurseur déterminée par la méthode BET.

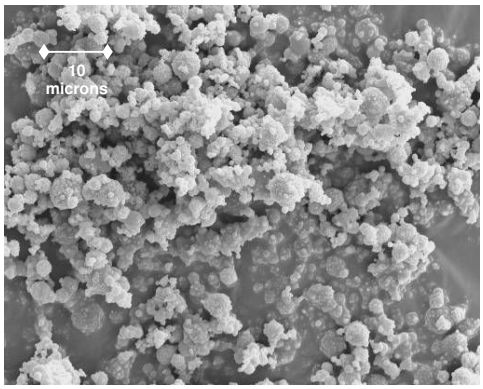


Image 1 : Précurseur - G x1500

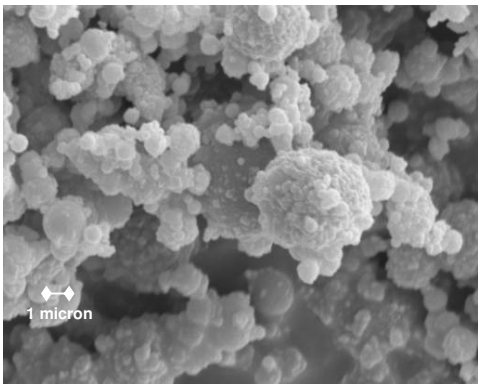


Image 2 : Précurseur - G x5000

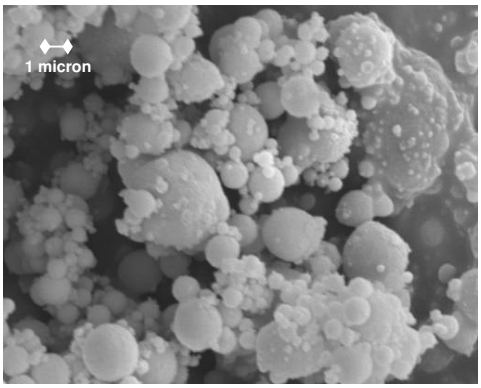


Image 3 : Précurseur 900°C - G x5000

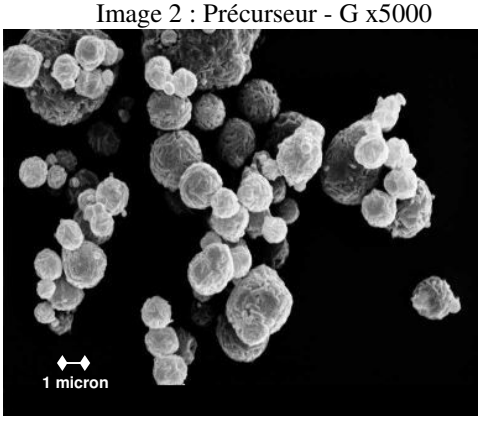


Image 4 : BAM 1200°C - G x5000

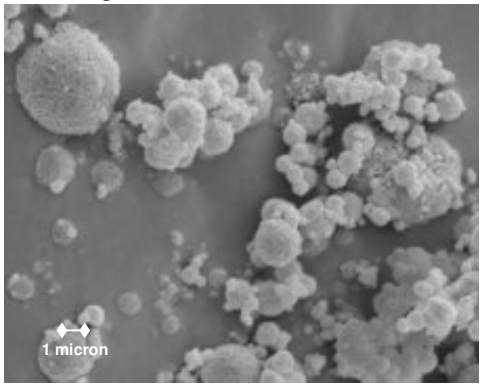


Image 5 : BAM 1400°C - G x5000

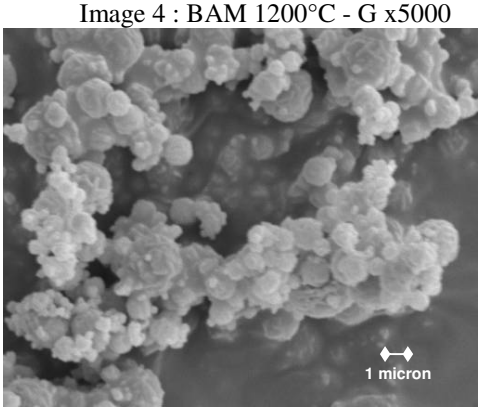


Image 6 : BAM 1600°C - G x5000

Fig. II.8. Images MEB du produit précurseur fourni par Rhodia après divers traitements thermiques.

L'image 3 montre la surface du précurseur calcinée à 900°C. Celle-ci semble lisse et très peu agglomérée. La taille des grains est similaire à celle du précurseur non calciné. D'après les expériences de diffractométrie des RX, la poudre est un oxyde mixte amorphe. Au regard de l'aire spécifique BET mesurée, la poudre doit présenter une porosité ouverte extrêmement fine.

Enfin, sur les images 4, 5 et 6 de la figure II.8, montrant la morphologie du BAM calciné respectivement à 1200, 1400 et 1600°C, la poudre se présente sous forme de petits grains sphériques de l'ordre de 0,5 à 3 µm de diamètre qui semblent beaucoup plus agglomérés entre eux, ce qui explique la présence des agrégats caractérisés par granulométrie laser. De plus leur surface est légèrement striée, ce qui est sans doute dû à la cristallisation du BAM observée à partir de 1200°C. Du fait de cette cristallisation, les particules doivent être plus denses et donc l'aire spécifique moindre.

3. Propriétés optiques

Même si l'objectif de cette thèse n'est pas d'améliorer directement les propriétés optiques du luminophore, une attention particulière a été portée sur leur caractérisation. En effet il serait inutile de considérer l'emploi de tel ou tel fondant si la brillance finale du luminophore était diminuée d'une manière trop importante.
De la même manière que pour l'étude morphologique, les techniques expérimentales et les protocoles décrits ici, afin de mesurer les propriétés optiques du BAM sans ajout, seront ceux utilisés dans les chapitres suivants.

3.1) Techniques expérimentales

- Cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) est l'émission de lumière par un cristal soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons. En général, elle résulte de l'excitation de certains éléments présents sous forme de traces dans le cristal. Certains d'entre eux activent la CL (le manganèse, le cuivre, les terres rares...), d'autres l'inhibent (le fer par exemple). La cathodoluminescence des poudres étudiées est observée sous un microscope optique. Elle se caractérise par sa couleur et par l'intensité lumineuse des différentes longueurs d'onde qui la composent (spectre lumineux). Elle dépend notamment des concentrations en éléments traces et de leur environnement électronique dans le cristal. Un cliché de la surface de l'échantillon observé est pris à l'aide d'un appareil photo numérique. Par conséquent cette technique ne permet qu'une interprétation qualitative.

- Fluorescence

La fluorescence a été mesurée sur un dispositif expérimental du Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents (LPCML) de l'Université Claude Bernard, Lyon I. Il se compose d'une lampe xénon continue couplée à un monochromateur Jobin-Yvon H10D (200 à 800 nm) reglé sur 254 nm, comme source d'excitation, de filtres et d'une fibre optique qui transmet directement la fluorescence sur un ensemble monochromateur Jobin-Yvon Triax 320 et caméra CCD. Ce dispositif expérimental permet d'enregistrer rapidement des spectres d'émission et sur une large gamme de longueur d'onde (300 nm à 1 µm).

Pour des raisons de reproductibilité des expériences, nous avons choisi d'effectuer les mesures sur des pastilles de poudre car leur surface est particulièrement homogène. Chaque mesure a été effectuée au moins deux fois.

- Spectre d'excitation

Ce dispositif a également été mis au point au laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents (LPCML) de l'université Claude Bernard, Lyon I, par Moine et Bizarri [II2].

Le dispositif expérimental comprend :

- Sources d'excitation : les deux lampes deutérium.
- Photomultiplicateur (PM): EMI 9789 (tension 1200 V).
- Filtres : interférentiel (centré sur 450 nm) et passe bas Kodak 2B.
- Chaîne d'acquisition : comptage.

Procédure expérimentale : Les spectres d'excitation sont obtenus en deux temps.

Dans la gamme de longueur d'onde allant de 120 à 240 nm, nous utilisons la lampe deutérium couplée au monochromateur placé sous vide ; dans le domaine 220 à 350 nm, la deuxième lampe deutérium et le monochromateur Jobin-Yvon H20 UV (figure II.9).

Dans le premier cas, les valeurs sont corrigées de l'intensité d'excitation. La correction tient compte de l'intensité de la lampe (une partie du faisceau de la lampe est prélevée par une lame de MgF_2 et envoyée sur un PM solar blind étalonné, servant de référence) et de la transmission de la lame de MgF_2.

La partie basse énergie du spectre, 220 à 350 nm, est également corrigée de l'intensité d'excitation. La correction correspond à l'intensité issue de la deuxième lampe

deutérium en sortie du monochromateur H20 UV (courbe de correction étalonnée par une thermopile).

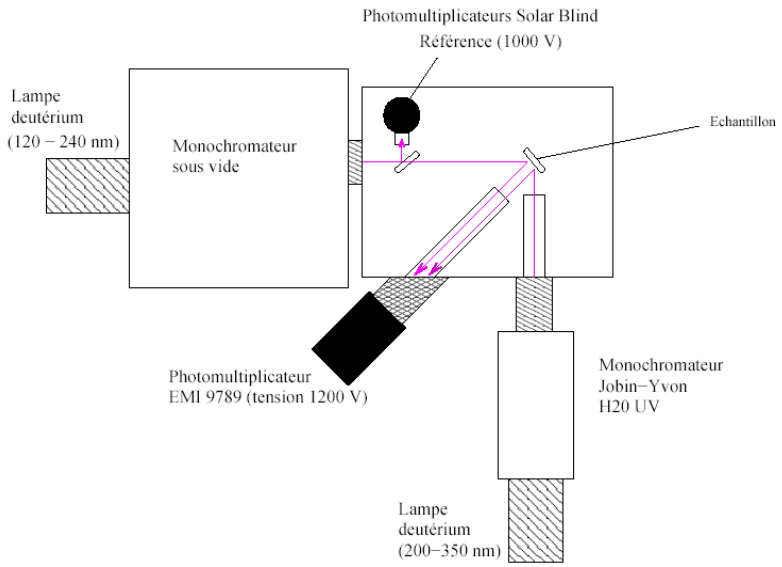
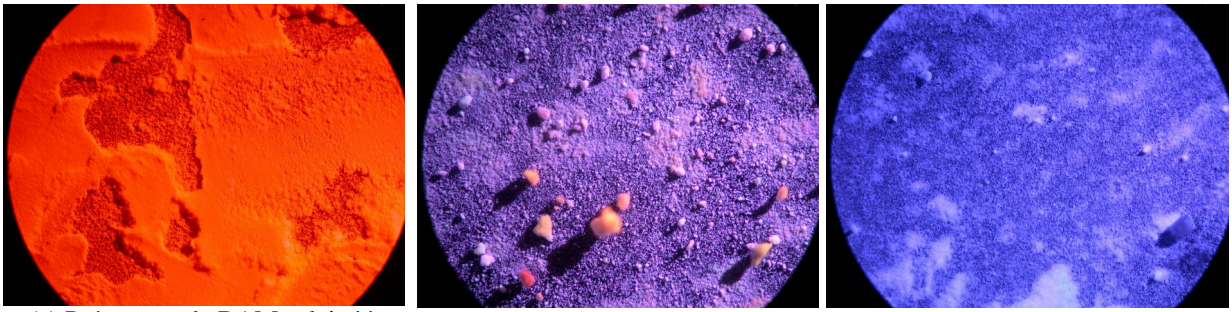


Fig. II.9. Schéma de l'enceinte expérimentale : spectrométrie d'excitation

3.2) Résultats

Les expériences de cathodoluminescence sont présentées sur la figure II.10. Il s'agit ici de donner un rendu visuel des différents échantillons en utilisation et de se rendre compte qualitativement des variations observées entre les couleurs des différents échantillons. Pour une mesure quantitative, des expériences sur un autre montage que celui présent au laboratoire seraient nécessaires.

Néanmoins, il est possible d'affirmer au regard des résultats, que pour obtenir un luminophore de couleur bleue, une calcination sous atmosphère réductrice est nécessaire.



(a) Précurseur de BAM calciné à 900°C sous Air (b) BAM calciné à 1600°C sous O_2 (c) BAM calciné à 1600°C sous Ar/H_2

Fig. II.10. Photographie de la cathodoluminescence de divers échantillons en fonction du traitement thermique subi

De plus la photographie (a) indique clairement, par sa couleur rouge, la présence d'europium au degré d'oxydation +3 dans l'oxyde mixte amorphe obtenu après calcination du précurseur à 900°C.

Enfin la couleur violette de la photographie (b) témoigne de la présence simultannée de Eu+2 et Eu +3 dans la matrice de BAM calciné sous atmosphère oxydante.

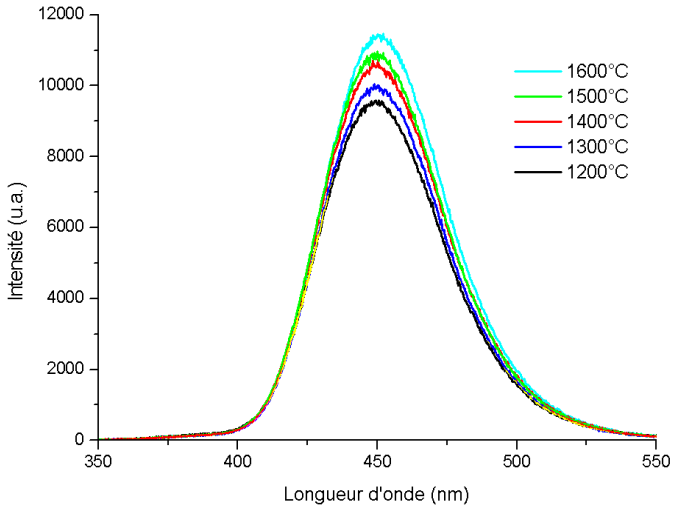


Fig. II.11. Spectre de fluorescence du BAM calciné pendant 2h sous Ar/H_2 5% à différentes températures

La figure II.11 présente les spectres d'émission du BAM sous excitation UV 254 nm en fonction de la température. Quelle que soit la température de calcination du BAM, la structure des spectres d'émission est celle caractéristique de l'émission de l'europium divalent dans le BAM, présentant une large bande, légèrement asymétrique, centrée sur 450 nm. Cette figure montre néanmoins l'importance de la température du traitement thermique. En effet, une élévation de température augmente la fluorescence de la poudre sous UV 254 nm. De plus des mesures de photoluminescence ont été effectuées dans les laboratoires de Rhodia. La luminescence du BAM calciné à 1600°C sous Ar/H_2 pendant 2 h est de 95% par rapport à celle d'un échantillon commercialisé par Philips (échantillon 96CRT396).

La figure II.12 montre quant à elle l'évolution des spectres d'excitation du BAM également en fonction de la température de calcination. La structure des spectres d'excitation n'évolue pas avec l'augmentation de la température de calcination sous atmosphère réductrice, seule l'intensité globale augmente. Ces spectres ont la forme de celui du BAM présentant trois zones d'absorption distinctes :

- absorption via la matrice (120 à 190 nm)
- absorption directe du dopant (220 à 350 nm)
- absorption intermédiaire (190 à 220 nm)

Afin de quantifier ces évolutions, l'intégrale des spectres d'excitation sur la zone d'absorption directe de l'Eu^{2+} (220 à 350 nm) normée sur l'intégrale du spectre d'excitation de l'échantillon de BAM calciné à 1600°C pendant 2 h sous atmosphère réductrice est calculée. Afin de les comparer aux mesures de fluorescence, le même type de calcul a été réalisé sur les spectres d'émission et normés avec le même échantillon. En plus de l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température de calcination mesurée grâce aux spectres d'émission et aux spectres d'excitation, la figure II.13 montre l'évolution de l'intensité de fluorescence du BAM en fonction de la durée du palier, calculée grâce à l'intégration des spectres d'émission et normée sur le même échantillon.

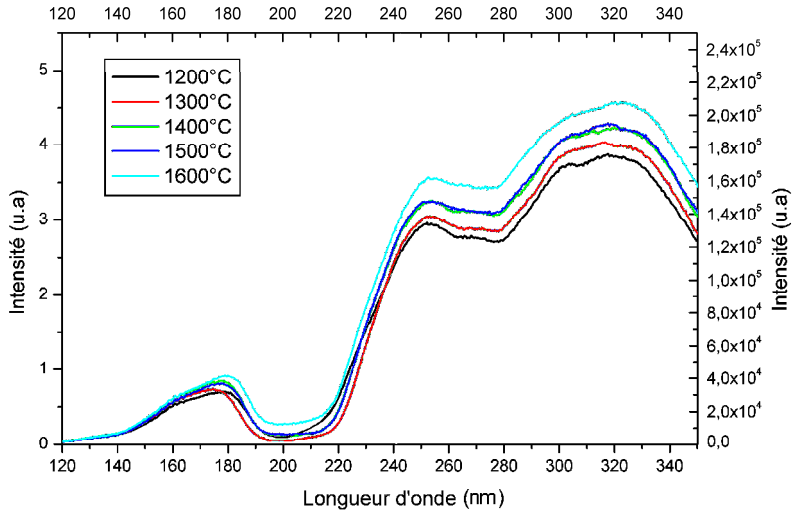


Fig. II.12. Spectres d'excitation du BAM calciné sous Ar/H_2 pendant 2h à différentes températures de calcination

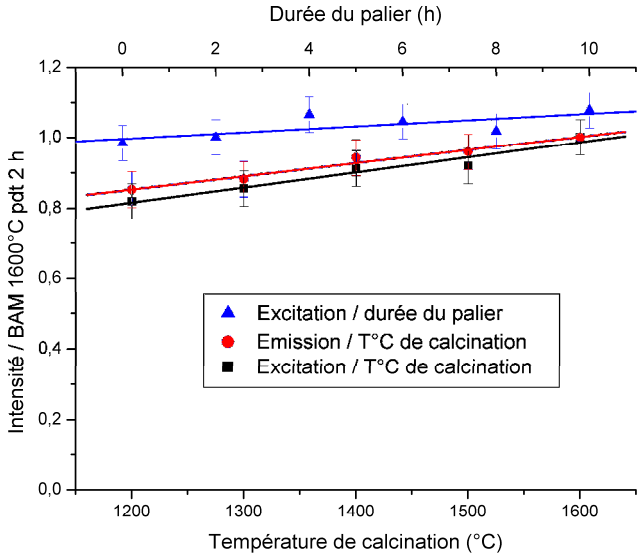


Fig. II.13. Valeurs intégrées des spectres d'excitation du BAM calciné sous Ar/H_2, en noir, pendant 2h en fonction de la température de calcination, en bleu à 1600°C en fonction de la durée du palier et en rouge du spectre d'émission du BAM calciné sous Ar/H_2 pendant 2h en fonction de la température de calcination, normées sur les spectres d'excitation et d'émission, de l'échantillon de BAM calciné sous Ar/H_2 à 1600°C pendant 2 h.

Sur cette figure, il apparaît que l'intensité calculée à partir des spectres d'excitation et celle calculée à partir des spectres d'émission suivent la même tendance. En effet, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs, une élévation de la température provoque une augmentation de l'intensité de fluorescence, la plus intense est maximale pour celle de l'échantillon de BAM calciné à 1600°C pendant 2h sous Ar/H_2. La courbe bleue de la figure II.13 indique que la durée du palier est reliée à l'intensité de fluorescence. Cependant, alors qu'il est possible d'augmenter de près de 15% l'intensité de fluorescence avec la température de calcination, une durée de palier de 10h n'augmente l'intensité que de 7,5% par rapport au palier habituellement utilisé, qui est de 2 h.

4. Choix des fondants

En ce qui concerne le BAM, les fondants les plus fréquemment rencontrés dans la littérature sont les fluorures (BaF_2 [A39, B3, II6], AlF_3 [II7, II8, B3, II9, II10], MgF_2 [B3]), les chlorures ($BaCl_2$ [B3], $MgCl_2$ [B3], $AlCl_3$ [B3]), H_3BO_3 [B3] et NH_4F [II6].
Le tableau suivant rassemble quelques informations recueillies sur la fiche de sécurité du produit ainsi qu'au cours d'expériences décrites dans ce chapitre.

Composition du précurseur	Température de cristallisation du BAM	Température de fusion du BAM	Densité relative du BAM	Teneur en Europium
$Ba(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Eu(NO_3)_2$, AlOOH	1200°C	2000°C	3,8	10%

Tab. II.3 Données physico-chimiques sur le précurseur et le BAM fourni par Rhodia

D'après la bibliographie, les paramètres importants concernant l'action du fondant sur le luminophore sont, la solubilité du BAM dans celui-ci, sa viscosité, sa mouillabilité vis à vis du BAM, sa température de fusion, sa température d'ébullition et sa réactivité avec le BAM. Malheureusement, excepté les températures de fusion et d'ébullition des fondants, les autres propriétés intéressantes n'ont pu être trouvées dans la bibliographie faute d'études approfondies sur le sujet.
Afin de pouvoir comparer cette étude avec celle de Junker [II11], nous avons décidé de travailler dans un premier temps avec les mêmes fondants : Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 et Li_3PO_4.
Par ailleurs, pour ne pas introduire d'ions supplémentaires dans la matrice les fondants à base de baryum, de magnésium et d'aluminium paraissent être les plus indiqués.

De plus Rhodia ayant pratiqué des expériences préliminaires qui se sont avérées concluantes avec LiF, ce fondant a été également sélectionné.

Fondant	Unité	$Li_2B_4O_7$	Li_2O	Li_3PO_4	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3
T°C ébullition	°C	-	-	-	1300	1004	-
T°C fusion	°C	917	1570	1205	723	858	898
Masse volumique	$g.cm^{-3}$	2,45	2,01	2,46	2,11	1,64	2,29
Masse atomique	$g.mol^{-1}$	169,1	40	116	74	106	138

Fondant	Unité	$BaCl_2$	LiF	MgF_2	CaF_2	BaF_2	AlF_3
T°C ébullition	°C	1560	1047	2227	2027	1727	-
T°C fusion	°C	963	848,2	1263	1360	1280	1290
Masse volumique	$g.cm^{-3}$	3,86	2,64	3,18	3,18	4,89	3,1
Masse atomique	$g.mol^{-1}$	208,27	26	62	78,08	175,24	84

Tab. II.4 Récapitulatif des fondants testés

Nous avons décidé d'étudier plus particulièrement les fondants à base de fluorure et de carbonate, ainsi que certains contenant du lithium et le chlorure de baryum. Le tableau II.4 présente le récapitulatif de tous les fondants testés. Remarquons que certains de ces fondants (Li_2O, Li_3PO_4, MgF_2, CaF_2, BaF_2 et AlF_3) présentent une température de fusion supérieure et d'autres ($Li_2B_4O_7$, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, $BaCl_2$ et LiF), inférieure, à la température de cristallisation du BAM.

5. Protocole opératoire d'obtention des échantillons avec ajout

Dans la bibliographie, plusieurs protocoles opératoires ont été utilisés afin de mélanger les matières premières, fondants y compris. Ceci a pour but, dans la plupart des cas d'obtenir un mélange très intime entre les réactants et le fondant, même si parfois un broyage est également mis en jeu. Parmi ces techniques nous pouvons citer l'utilisation de broyeurs à boulets [II12], de mortiers [II13] et de turbulats pour les voies sèches, ainsi que l'agitation dans un liquide, dissolvant ou non le fondant et les matières premières [II11] et par imprégnation, pour les voies liquides.

Des expériences préliminaires employant chacune de ces techniques ont été menées. Cependant aucune différence n'ayant été constatée dans le résultat obtenu, nous avons décidé d'employer la méthode la moins contraignante à nos yeux, c'est à dire par agitation dans de l'acétone. Le schéma de la figure II.14 présente le protocole opératoire utilisé. Notons que même si aucun fondant n'est ajouté pour l'échantillon de BAM pur, celui-ci aura subi ce même protocole pour servir de référence.

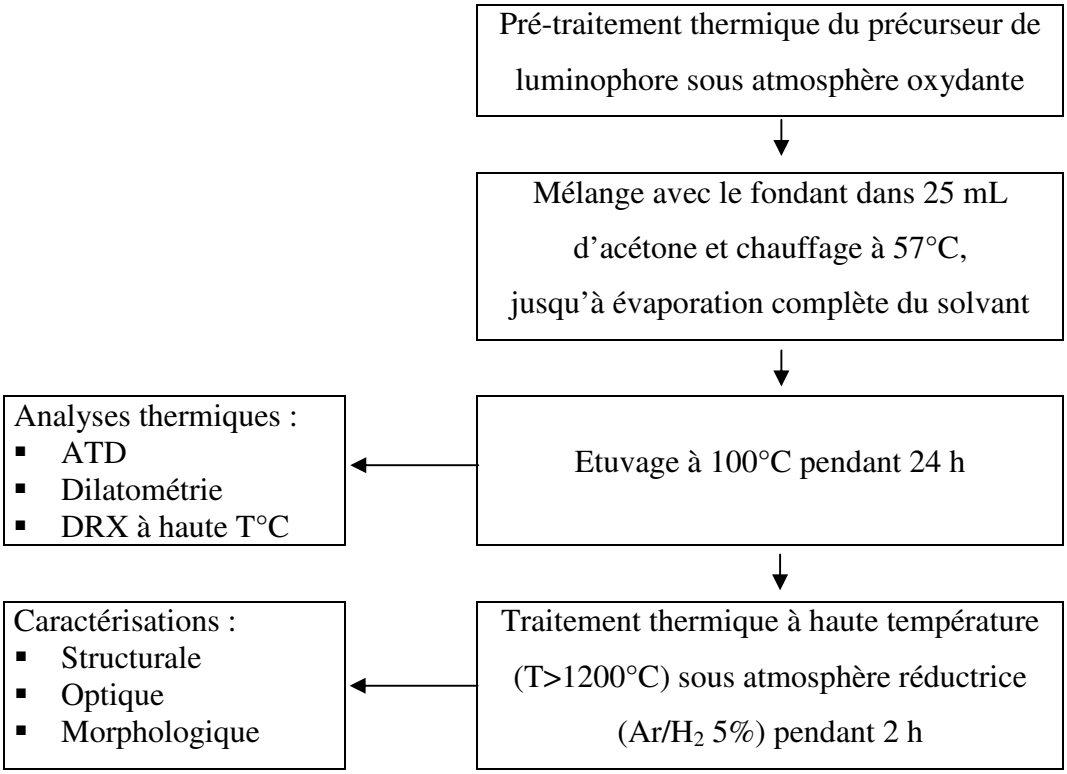


Fig. II.14. Protocole opératoire de préparation des échantillons pour leur caractérisation

6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de bien comprendre les réactions mises en jeu lors de la transformation du précurseur synthétisé par Rhodia en luminophore $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu. En effet, les nitrates constitutifs du précurseur se décomposent sous air entre 250 et 600°C pour donner un oxyde mixte amorphe de baryum, magnésium aluminium et europium. Puis à 1200°C sous atmosphère réductrice, le BAM cristallise et plus la température de calcination est élevée et plus la cristallinité de la phase augmente. Ceci a pour effet d'en améliorer les propriétés optiques et notamment d'augmenter la fluorescence sous UV 254 nm qui atteint alors 95% de la photoluminescence du BAM commercial.

Grâce à ces résultats, aux informations trouvées dans la bibliographie et aux expériences préliminaires réalisées par Rhodia, douze fondants ont été sélectionnés afin d'être testés.

Finalement un protocole opératoire de préparation des échantillons adjuvantés a été mis en place. Grâce aux poudres ainsi obtenues, l'effet des fondants et du traitement thermique sur la structure cristalline du BAM seront caractérisés, ainsi que l'action des fondants sur les propriétés optiques et sur la morphologie du BAM.

Bibliographie du chapitre II

II1 : N. Iyi, Z. Inoue, S. Kimura, J. of Solid state chem. 61 : 236 - 244 (1985).(00 ac)

II2 :G. Bizarri, Thèse de l'université de Lyon I – chap 3 (2003)

II3 : F. Vadilvieso, Cours de l'ENSM-SE, Caractérisation texturale des solides, (2002)

II4 : J.L. Chermant, Caractérisation des poudres et des céramiques, 126 (1992)

II5 : C.A. Jouenne, Traité de céramiques et de matériaux minéraux, 377 (1990) B3: Deng Chao-Yong, He Da-Wei, Zhuang Wei-Dong, Wang Yong-Sheng, Kang Kai, Huang Xiao-Wei, Chinese Physics, 13, 4 : 473-480 (2004) (34 we)

II6: Y.L. Liu, C.S. Shi, Materials Research Bulletin, 36 : 109-115 (2001) (34 fd)

II7 : S.Oshio, K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka, H. Kobayashi, J.of the electrochem. Soc., 146 : 392-399 (1999) (34xd)

II8 : S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka, H. Kobayashi, 145, 12 : 3898-3903 (1998) (34 ae)

II9 : A.W. de Jager-Veenis, A. Bril, J. of Luminescence, 123 : 1253 (1976) (00ae)

II10 : Y.I. Kim, K.B. Kim, M.J. Joon, J.S. Hong, J. of Luminescence, 99 : 91 - 100 (2002) (34 gd)

II11 : M. Junker, Thèse de l'ENSMSE, 3 : 117-118 (1995)

II12 : V. Pike, S. Patraw, A. L. Diaz, B. G. DeBoer, J. of Solid state chem., 173, 2 : 359-366 (2003) (00 aa)

II13 : Deng Chao-Yong, He Da-Wei, Zhuang Wei-Dong, Wang Yong-Sheng, Kang Kai, Huang Xiao-Wei, Chinese Physics, 13, 4 : 473-480 (2004) (34WE)

Chapitre III

Action des fondants et du traitement thermique sur la structure cristalline et les propriétés optiques du BAM

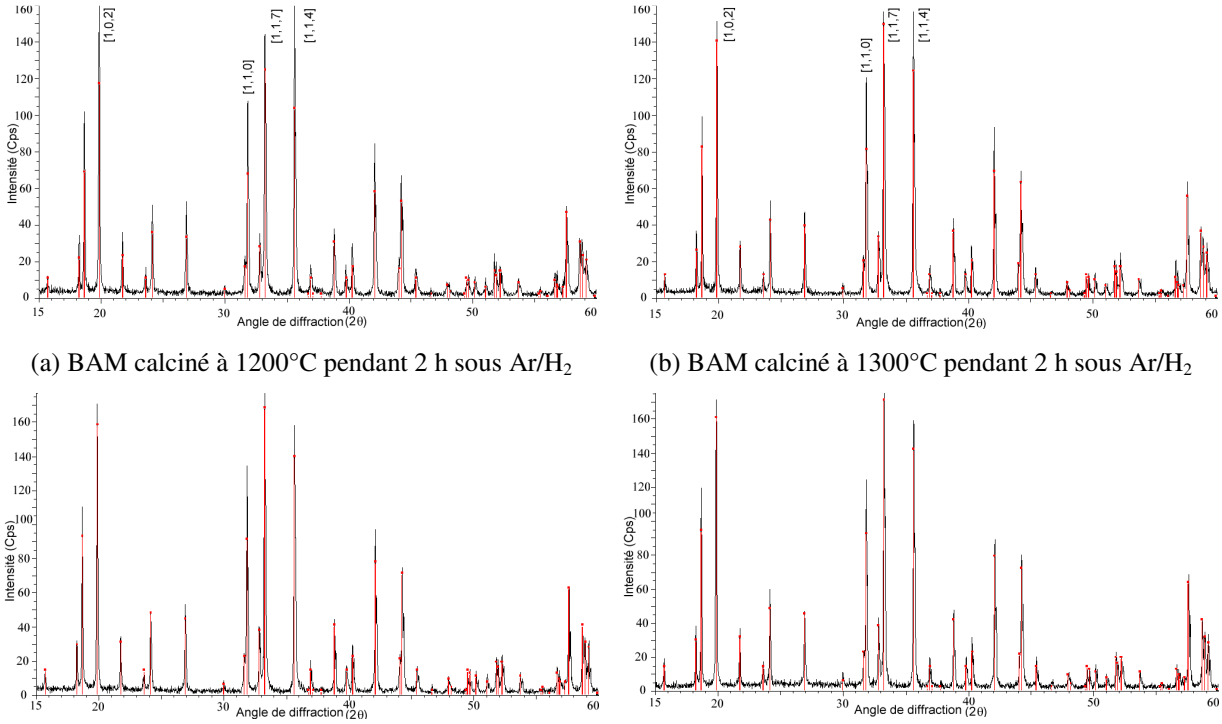
1. Etude du paramètre de maille du BAM en fonction du traitement thermique et du fondant utilisé…… 63
2. Evolution du spectre d'émission du BAM avec la température de calcination et le taux de fondant…….. 66
3. Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du traitement thermique et du fondant utilisé……71
3.1) Procédure expérimentale……... 72
3.2) Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du traitement thermique……74
a) Défauts cristallins du BAM…….. 74
b) Thermoluminescence du BAM…… 76
c) Effet du traitement thermique sur la TLN du BAM……. 78
4. Influence des fondants sur la fluorescence du BAM et de ses défauts cristallins……82
4.1) Etude de la fluorescence du BAM en fonction du fondant utilisé…… 82
4.2) Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du fondant utilisé……... 86
5. Conclusion…… 92
Bibliographie du chapitre III…… 94

CONFIDENTIEL

1. Etude du paramètre de maille du BAM en fonction du traitement thermique

Afin d'étudier l'influence de la température sur la cristallisation du BAM, des expériences de diffractométrie des rayons X ont été réalisées sur des échantillons préparés avec la même masse de produit (60 mg). Les diffractogrammes effectués, entre 15° et 60° avec un pas de 0,04° et une durée de comptage de 4 sec, sont reportés sur la figure III.1.

Pour les expériences de DRX qui suivent, nous avons utilisé un diffractomètre Siemens D5000. Les conditions d'utilisation de l'appareil sont décrites en annexe 2.



(a) BAM calciné à 1200°C pendant 2 h sous Ar/H_2

(b) BAM calciné à 1300°C pendant 2 h sous Ar/H_2

(c) BAM calciné à 1400°C pendant 2h sous Ar/H_2

(d) BAM calciné à 1600°C pendant 2 h sous Ar/H_2

Fig. III.1. Diffractogrammes du BAM calciné sous argon hydrogéné à 2% pendant 2 h à 1200, 1300, 1400 et 1600°C.

Tout d'abord remarquons que la raie la plus intense de chaque diffractogramme n'est pas la même selon la température de la seconde calcination. Le tableau III.1 présente les intensités relatives des quatre raies les plus intenses.

	Plus intense	**Ordre des raies selon leur intensité**		Moins intense
Littérature	[1,1,7]	[1,0,2]	[1,1,4]	[1,1,0]
1200°C	[1,1,4]	[1,0,2]	[1,1,7]	[1,1,0]
1300°C	[1,1,4] = [1,1,7]		[1,0,2]	[1,1,0]
1400°C	[1,1,7]	[1,0,2]	[1,1,4]	[1,1,0]
1600°C	[1,1,7]	[1,0,2]	[1,1,4]	[1,1,0]

Tab III.1 Ordre des quatre raies les plus intenses selon leur intensité mesurée par DRX

Les grains de nos poudres de BAM étant de la même forme, c'est à dire sphérique, quelle que soit la température de la seconde calcination nous pouvons écarter l'hypothèse d'une orientation préférentielle comme étant responsable de ce changement de raie 100%. Une autre hypothèse consiste à penser que la cristallisation du BAM à 1200°C ou 1300°C n'est pas parfaite, même après 2 h de palier à cette température et que la structure cristalline du BAM évolue avec la température de calcination jusqu'à 1400°C température à laquelle il acquiert sa structure cristalline définitive.

De plus l'intensité des pics du BAM augmente sur les diffractogrammes de 1200°C à 1400°C puis, elle se stabilise au-delà.

Il nous a alors paru intéressant de suivre la cinétique de formation du BAM à 1200°C. Cette expérience a été réalisée avec un diffractomètre D8 Bruker-Siemens (cf. annexe 2) sous hélium, en ne considérant que trois des raies les plus intenses (les raies [1,1,0], [1,1,7] et [1,1,4], entre 30 et 37,2°). Pour cette expérience, 15 diffractogrammes successifs de 15 min ont été enregistrés sur un échantillon pendant un palier de 225 min à 1200°C. Puis, pour chaque diffractogramme, l'aire des trois raies sélectionnées a été calculée. Les résultats de cette expérience sont reportés sur la figure III.2.

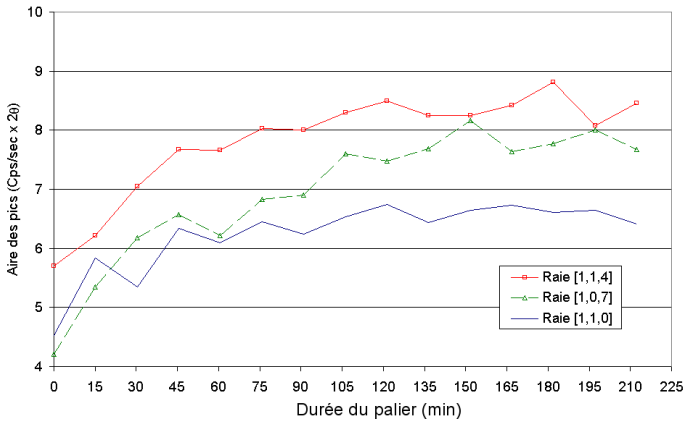


Fig. III.2. Cinétique de cristallisation du BAM sous hélium, (de 0 à 210 min) lors du palier à 1200°C

L'aire des raies augmente considérablement lors des dix premières mesures puis se stabilise. **Ainsi cette expérience montre qu'un palier de 2 h 30 est nécessaire pour atteindre le maximum de cristallisation du $BaMgAl_{10}O_{17}$ à 1200°C sous He.**

Ceci montre donc que si la cristallisation du BAM à 1200°C atteint un maximum au bout de 2 h 30 de palier, il est possible que la température de 1200°C ne permette pas d'obtenir un BAM totalement cristallisé, même après plus de 3 h de palier.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons répété l'étude cinétique du BAM à 1200°C pendant 2 h (cf. I.4) puis nous avons augmenté la température jusqu'à 1400°C et réalisé à nouveau 3 diffractogrammes. L'évolution des aires des 3 raies sélectionnées en fonction du temps de palier est reportée sur la figure III.3.

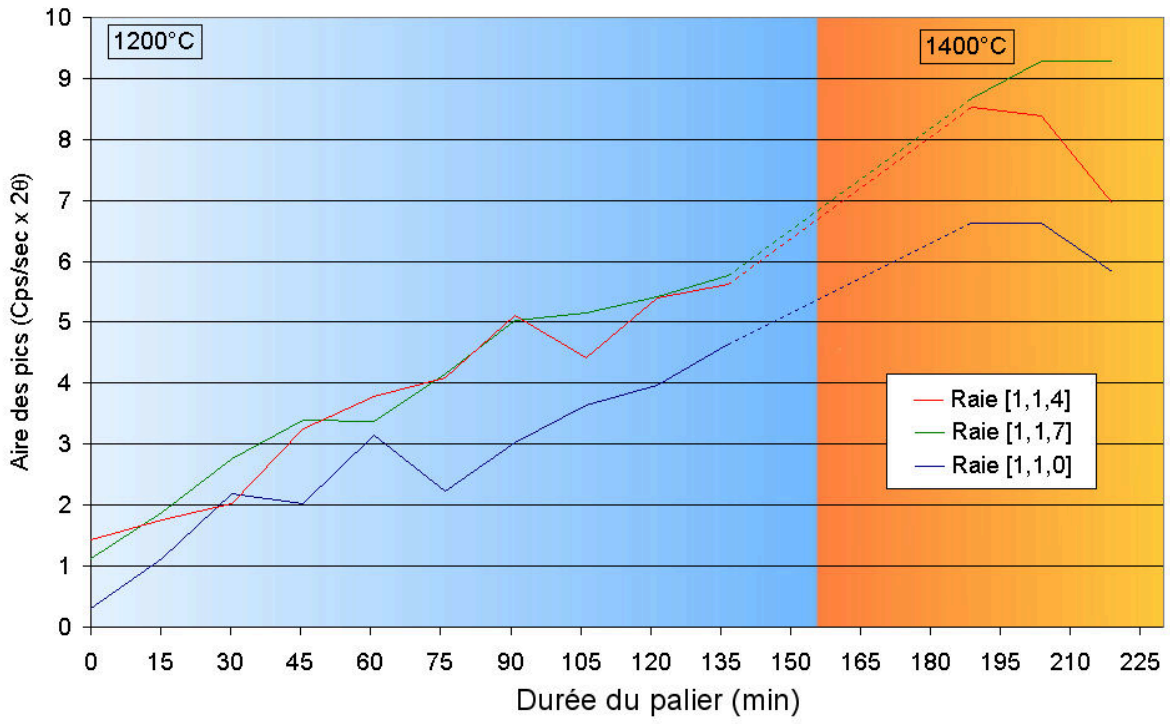


Fig. III.3. Cinétique de cristallisation du BAM sous hélium, lors du palier à 1200°C (0 à 135 min) puis à 1400°C (190 à 220 min)

Comme nous l'avons vu précédemment, l'aire des raies augmente jusqu'à atteindre un maximum au bout de 2 h 30 de palier à 1200°C, puis si la température augmente jusqu'à 1400°C l'aire de ces même raies augmente encore considérablement et se stabilise.

L'aire des 3 pics sélectionnés à 1400°C et à 1600°C étant identique après un palier de 2 h, il semble qu'il n'y ait pas d'évolution de structure entre ces deux températures (cf. Fig. III.1).

La largeur à mi-hauteur des raies nous renseigne sur la taille des cristallites qui composent la poudre. Nous avons donc décidé de suivre la taille des cristallites (calculées à partir de la

largeur à mi-hauteur des 3 raies sélectionnées) lors de l'expérience de cinétique. Les résultats nous indiquent que la taille des cristallites est d'environ 90 nm et n'évolue pas significativement avec l'augmentation de la température.

La tailles de ces cristallites a également été mesurée pour les BAM après 2 h de calcination à 1300, 1400 et 1600°C. Nous avons obtenu respectivement, 88, 88,5 et 89 nm avec 19% d'erreur relative. Compte tenu des faibles largeurs de raies mesurées, (raies très fines), ces différences sont considérées comme non significatives.

Une hypothèse consiste à dire que des cristallites se forment très rapidement à partir de 1200°C et ce tout au long du traitement thermique de la poudre.
Ainsi le degré de cristallinité du matériau (aire et intensité des pics de DRX) et sa structure (changement de raie 100%) présentent une évolution importante entre 1200 et 1400°C, puis une évolution très faible jusqu'à 1600°C. Par ailleurs, la taille des cristallites composant les grains de BAM, mesurée grâce à la largeur à mi-hauteur des pics, n'évolue pas de façon significative. Ceci nous permet de supposer que la formation d'une cristallite est très rapide, que leur nombre (quantité de phase) ne cesse d'augmenter pendant 2 h 30 si la poudre est soumise à un palier à 1200°C et que la quantité maximum de phase est obtenue à une température minimum de 1400°C.
Notons enfin qu'une telle étude a été réalisée par ailleurs par C.Y. Deng et al. [III1], qui ont trouvé des résultats similaires.
Cependant d'autres hypothèses peuvent être envisagées. Par exemple, un changement de position d'ions dans la maille pourrait également modifier l'intensité des raies de DRX.

2. Evolution du spectre d'émission du BAM avec la température de calcination et le taux de fondant

Lors des expériences de diffractométrie des rayons X réalisées sur le BAM, des différences minimes ont été remarquées sur les diffractogrammes obtenus en fonction de la température de calcination. Des mesures des paramètres de maille du BAM ont donc été effectuées ; les résultats sont présentés sur la figure III.4.

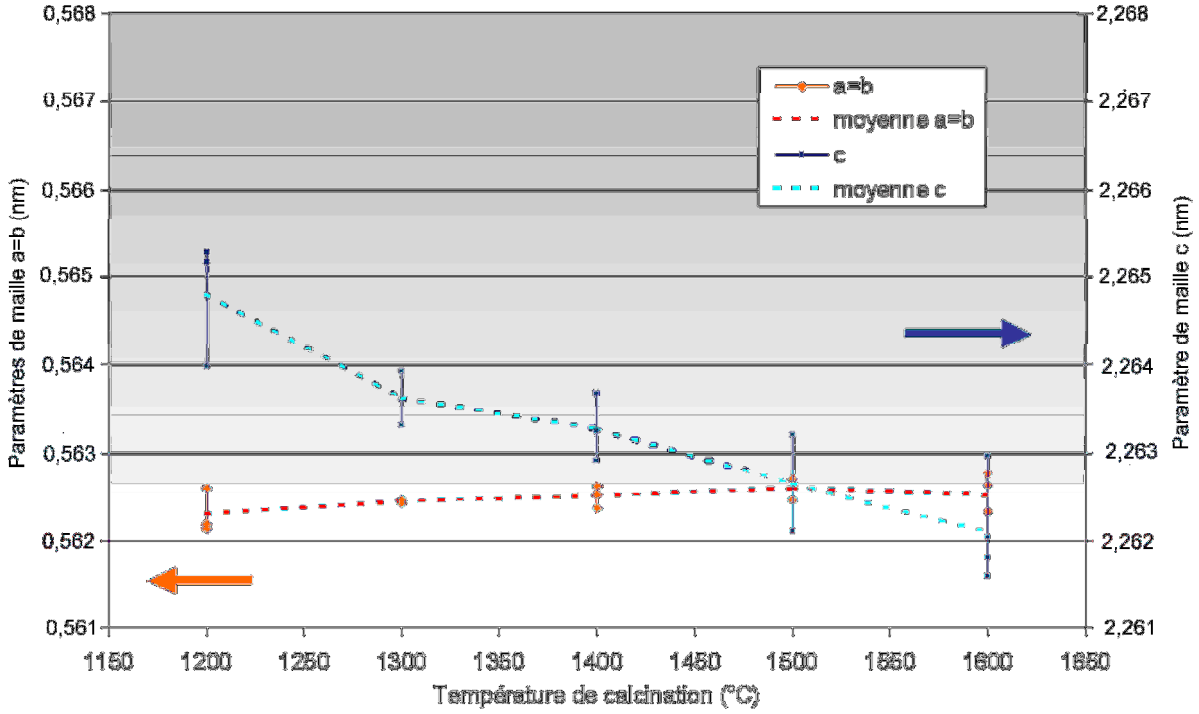


Fig. III.4. Evolution des paramètres de maille du BAM en fonction de la température de calcination

Sur cette figure, les paramètres de maille a et b (courbes en orange) sont constants aux erreurs de mesure près, quelle que soit la température de calcination. La valeur moyenne de ce paramètre est 0,5624 nm ± $0{,}4.10^{-3}$ nm.

Le paramètre de maille c, quant à lui, diminue lorsque la température de calcination augmente (courbe bleue). Il passe de 2,2648 nm à 2,2621 nm ± $0{,}4.10^{-3}$ nm soit un écart de $2{,}7.10^{-3}$ nm.

La maille hexagonale du BAM subit donc un rétrécissement lors de sa formation en fonction de sa température de calcination. Or ce rétrécissement doit jouer un rôle sur l'environnement de l'europium bivalent inséré dans la maille et donc modifier le champ cristallin. Si tel est le cas ce rétrécissement de maille doit avoir une influence sur le spectre d'émission du BAM et celui-ci devrait se décaler en longueur d'onde.

La figure III.5 représente les spectres d'émission observés lors des expériences de photoluminescence sur le BAM, calciné à différentes températures.

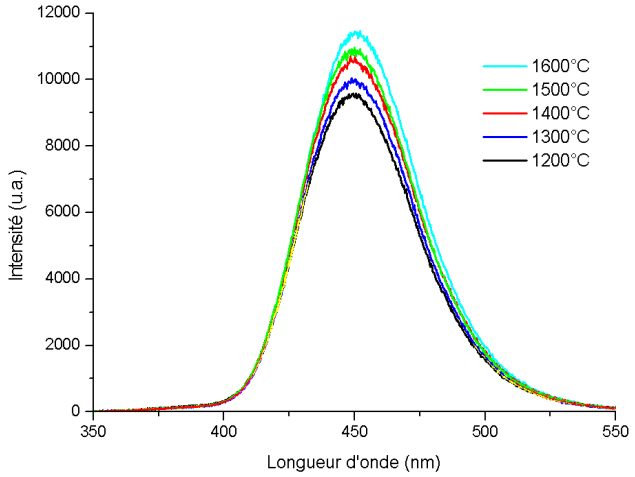


Fig. III.5. Spectre d'émission du BAM calciné pendant 2 h sous Ar/H_2 5% à différentes températures et

Afin de pouvoir identifier le sommet du pic de luminescence, les courbes expérimentales ont été modélisées par des gaussiennes. Pour cela nous avons pris soin de faire la modélisation des courbes avec en abscisse l'énergie en eV.

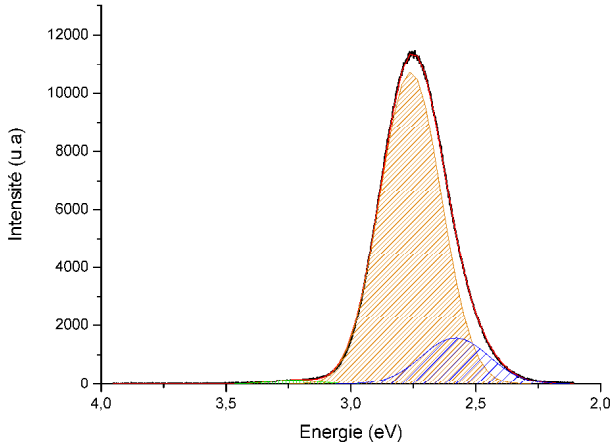


Fig. III.6. Exemple de modélisation d'un spectre de fluorescence par trois gaussiennes

Le nombre de gaussiennes choisi pour la modélisation a été fixé en fonction du nombre de positions possibles de l'Eu^{2+}, soit 3 positions : Beevers-Ross, anti-Beevers-Ross et middle oxygen. Un exemple de cette modélisation est donné sur la figure III.6 et le résultat de cette modélisation est représenté sur la figure III.7, ainsi que la longueur d'onde du pic d'émission.

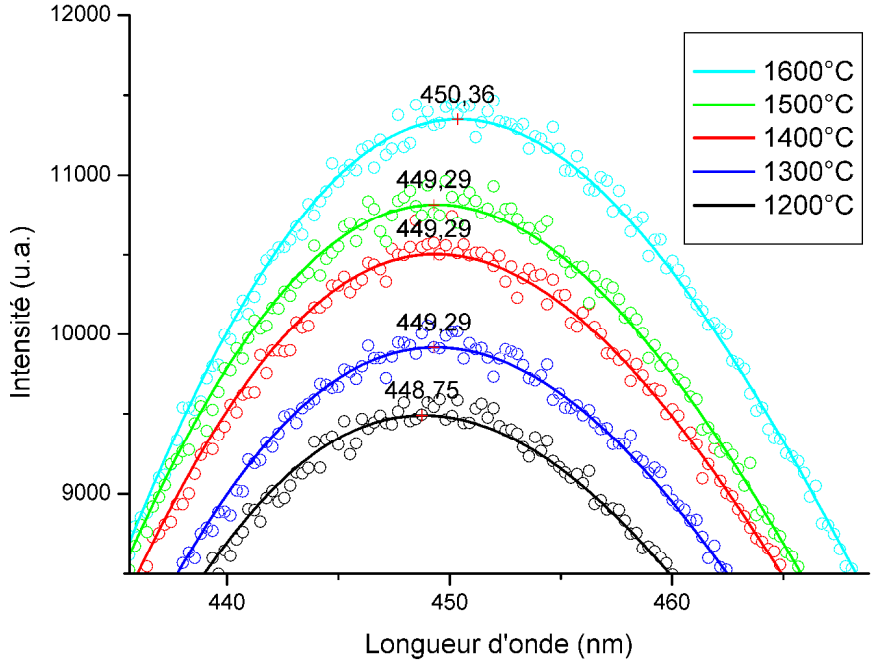


Fig. III.7. Grossissement de la partie 430 à 470 nm, des spectres d'émission modélisés du BAM, en fonction de la température de calcination

La figure III.7 montre bien un décalage de la bande d'émission vers les hautes longueurs d'onde lorsque la température de calcination augmente. En effet celle-ci se décale de 1,61 nm (± 0,27 nm du fait du pas de mesure) lorsque la température de calcination passe de 1200°C à 1600°C.

Ainsi une modification du paramètre de maille c de l'ordre de $2{,}7.10^{-3}$ nm (Fig. III.4) de la maille hexagonale du BAM entraîne un décalage de la bande d'émission de 1,61 nm (Fig. III.7).

Par ailleurs, l'influence des fondants sur les paramètres de maille du BAM a également été évaluée. La figure III.8 représente la variation du paramètre de maille en fonction de la température avec 8% de MgF_2.

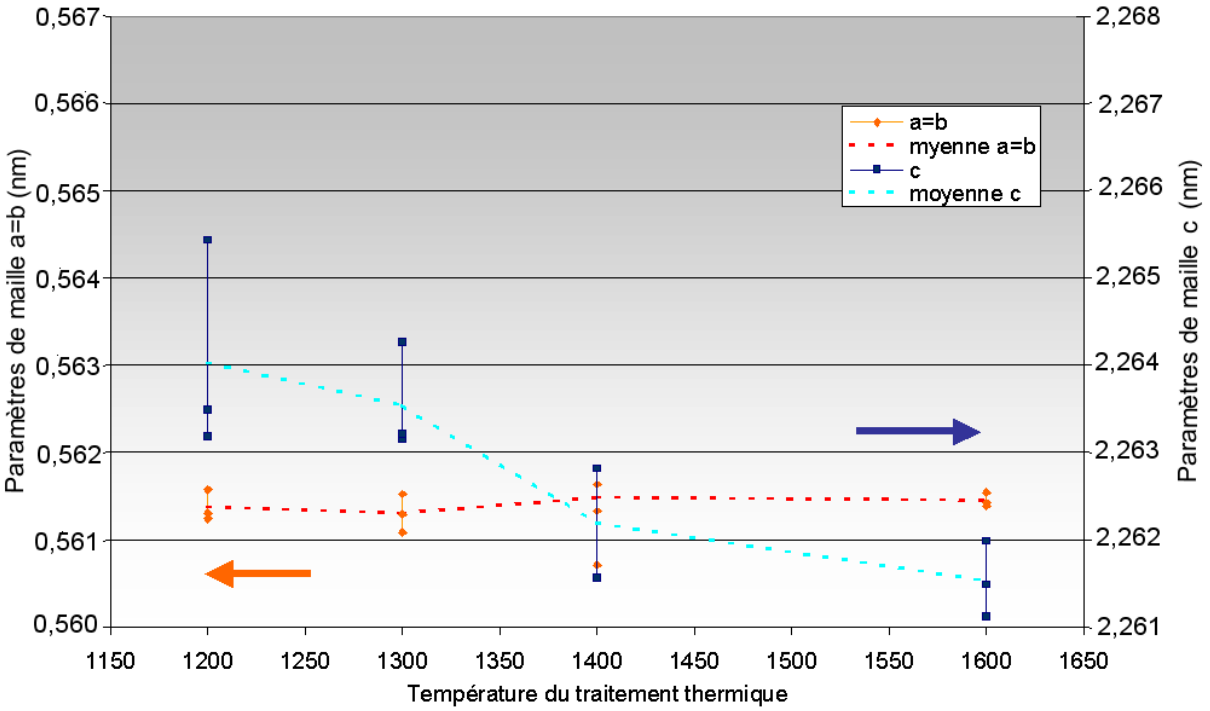


Fig. III.8. Evolution des paramètres de maille du BAM avec 8% de MgF_2 en fonction de la température de calcination

Il apparaît que les évolutions des valeurs des paramètres de maille a, b et c du BAM sont identiques à celles mesurées pour le BAM sans ajout. En effet les paramètres a et b ont une valeur de l'ordre de 0,5615 nm et n'évoluent donc pas, tandis que le paramètre c diminue de $2{,}6.10^{-3}$ nm pour une augmentation de 1200°C à 1600°C de la température de calcination.

Enfin, la figure III.9 montre que quel que soit le taux de MgF_2 ajouté les paramètres de maille du BAM sont proches de ceux du BAM sans ajout aux erreurs de mesure près (a=b=0,5625 nm et c=2,2615 nm).

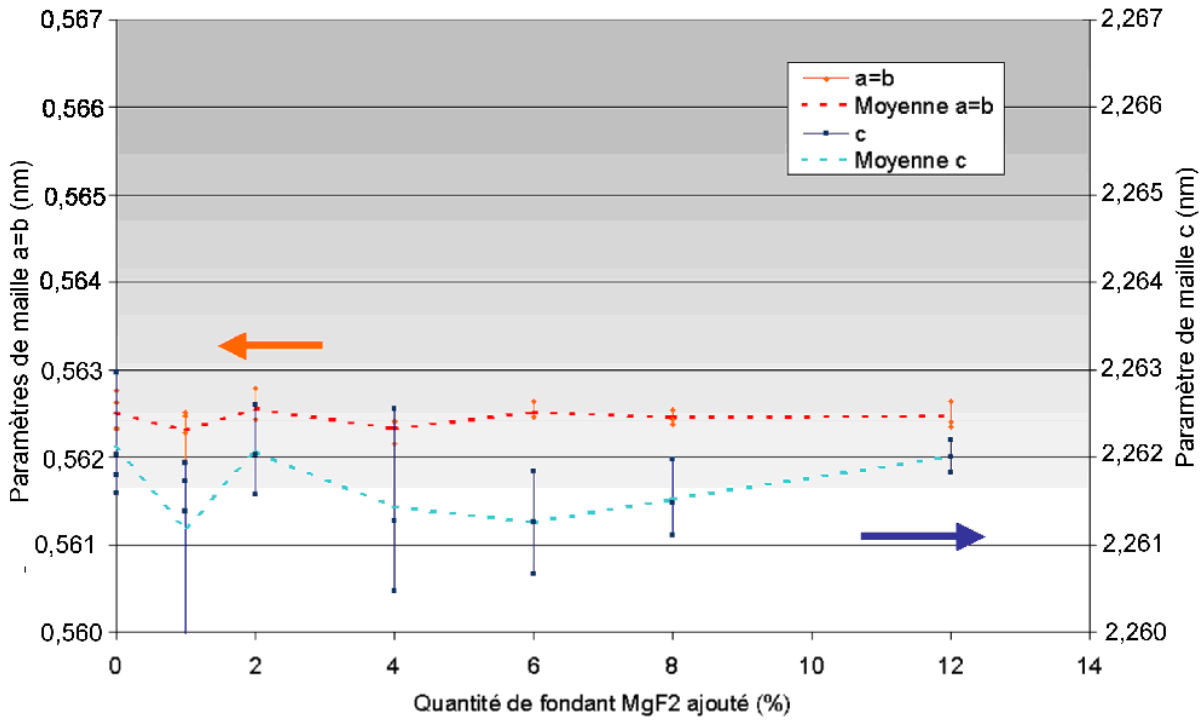


Fig. III.9. Evolution des paramètres de maille du BAM calciné à 1600°C en fonction de la quantité de MgF_2 ajouté

Les figures III.8 et III.9 montrent donc avec l'exemple du fondant MgF_2, que les fondants n'influencent pas la valeur des paramètres de maille du BAM contrairement au traitement thermique (température et temps de palier) subi.

De plus il serait intéressant de comprendre le mécanisme de cette évolution (qui est peut-être due à l'évolution de la concentration ou de la position des lacunes d'oxygène par exemple).

Des expériences de thermoluminescence, technique très utilisée dans l'étude des défauts ponctuels, pourraient peut-être apporter des éléments de réponse à ce sujet.

3. Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du traitement thermique et du fondant utilisé

La représentation d'un cristal isolant à caractère principalement ionique, comme le BAM, par la théorie des bandes d'énergies, indique une largeur de bande interdite (ou gap) élevée. La structure de bandes du BAM est assez mal connue. Le gap du matériau est estimé (mesure sur des poudres et sur monocristal) entre 6,5 et 7,5 eV.

Les défauts présents dans un solide réel (lacunes, impuretés chimiques, défauts cristallins…) introduisent localement des niveaux d'énergie possibles dans la bande interdite.
Selon la position des niveaux d'énergie de ces défauts dans le gap du matériau, ceux-ci peuvent se comporter :

• comme centres de recombinaison, si leur niveau d'énergie est situé vers le milieu de la bande interdite.

• comme centres de piégeage, si leur niveau d'énergie est situé au voisinage de la bande de conduction (pièges à électron) ou de la bande de valence (piège à trou).

Ces centres peuvent perturber entre autres les mécanismes de fluorescence.

La thermoluminescence est une technique très sensible qui permet de mettre en évidence et d'étudier les pièges du matériau. Elle est explicitée en détails en annexe 3.

3.1) Procédure expérimentale

La poudre, typiquement 4 mg, est mise en suspension dans un tube contenant 5 cm^3 d'acétone. L'évaporation du liquide permet un dépôt très adhérent du produit sur une coupelle en aluminium placée au fond du tube. La masse du produit réellement dans la coupelle, avant manipulation, est déterminée par pesées successives. Cette masse est utilisée pour corriger l'intensité des pics de T.L. pour obtenir une analyse quantitative.

L'irradiation des échantillons peut s'effectuer à différentes températures : on désignera par TLBT, la TL basse température, lorsque l'échantillon est irradié à la température de l'azote liquide (-196°C sous vide secondaire) et par TLN, la TL lorsque l'échantillon est irradié à température ambiante.
L'échantillon est déposé sur une coupelle qui est placée sur un four. L'émission de photons est détectée par un photomultiplicateur (PM) ou une caméra CCD.
Les expériences de TLBT réalisées à l'École des Mines de St Etienne, sont effectuées après une excitation UV (253,7 nm) pendant 1 min et une durée d'obscurité de 2 min, avec une rampe de montée en température de 60°C.min^{-1}. Le PM utilisé a une réponse spectrale s'étalant de 160 à 850 nm et sa tension d'alimentation est réglée sur 700 V.
Les expériences de TLN réalisées à l'École des Mines de St Etienne, sont enregistrées après une excitation UV (253,7 nm) pendant 1 min et une durée d'obscurité de 2 min, ou sous

irradiation X (45 kV et 10 mA), avec une rampe de montée en température de 60°C.min^{-1}. Le PM utilisé a une réponse spectrale s'étalant de 200 à 650 nm et sa tension d'alimentation est réglée sur 1100 V.

Les expériences de TLN, réalisées au Laboratoire de Physique Electronique des Solides de l'Université de Nice-Sophia Antipolis, sont effectuées après une excitation UV (253,7 nm) pendant 1 min et une durée d'obscurité de 2 min, avec une rampe de montée en température de 30°C.min^{-1}. Le PM Hamamatsu R580W/S20 utilisé, possède une photocathode S20 de réponse spectrale allant de 350-800nm.

Les expériences de TLN ayant été faites sur deux dispositifs expérimentaux différents, des décalages ont été observés sur l'intensité des pics (du fait de la différence de vitesse de montée en température) et sur la position des pics (du fait des gradients de température différents entre le four et la pastille de luminophore et des inerties thermiques différentes entre chaque dispositif).

Afin de pouvoir comparer les courbes recueillies dans les deux laboratoires, le BAM que nous utiliserons comme référence, (BAM précalciné à 900°C puis à 1600°C sous Ar/H_2 pendant 2 h) a été utilisé pour définir les paramètres utiles à l'homogénéisation des résultats (Fig. III.10).

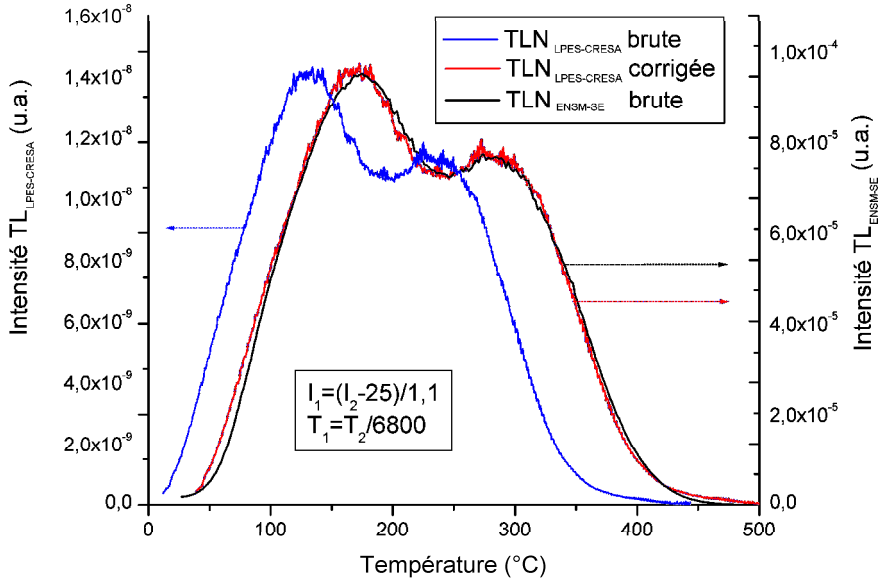


Fig. III.10. Correction des courbes de TLN réalisées au LPES-CRESA

3.2) Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du traitement thermique
a) Défauts cristallins du BAM

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le BAM possède une structure cristalline identique à celle de l'alumine β, $NaAl_{11}O_{17}$, les ions baryum et magnésium (divalents) se substituant respectivement aux ions sodium (monovalent) et aluminium (trivalent). La charge est donc localement non conservée. Cette particularité entraîne, la formation de nombreux défauts lors de la synthèse du BAM.
La littérature fait peu état de la structure des défauts dans le BAM. Les données sur les composés de famille structurale proche sont, à l'inverse, relativement nombreuses. Ce paragraphe fait un état des lieux des défauts rencontrés dans ces matériaux.

L'alumine α : *α–Al_2O_3* - L'étude des défauts dans l'alumine α a fait l'objet de nombreux travaux [III2, III3, III4, III5, III6]. Les défauts les plus fréquents sont liés aux lacunes d'oxygène (centres F/F^+) et d'aluminium (centres $V/V^-/V^-$). Les centres F^+/F, correspondent respectivement au piègeage d'un et de deux électrons sur une lacune d'oxygène. Dans le cas de l'alumine l'environnement de la lacune d'oxygène est de symétrie C_2 (lacune environnée par quatre ions aluminium). Les propriétés spectroscopiques de ces centres sont connues :

- absorption à 6,1 eV (203 nm) et émission à 3 eV (415 nm) pour les centres *F*
- absorptions à 6 (205 nm), 5,4 (230 nm) et 4,8 eV (260 nm) et émission à 3,8 eV (325 nm) pour les centres F^+

Les centres *V* sont associés à la capture d'un trou par une lacune d'aluminium. Les centres V^-/V^- correspondent respectivement à la capture de deux trous et d'un trou sur un ion oxygène (O^{2-}) adjacent à une lacune d'aluminium. Par contre, les propriétés spectroscopiques de ces centres ne sont pas totalement identifiées. Les valeurs annoncées pour les centres *V*, absorption à 4,1 eV (302 nm) pour des émissions à 3,8 (326 nm) et 2,4 eV (517 nm), prêtent encore à discussion. L'émission à 3,8 eV pourrait également être due à la recombinaison d'un exciton auto-piègé.

Structure spinelle : *$MgAl_2O_4$* - Dans un cristal parfait de $MgAl_2O_4$, des ions divalents occupent des sites tétraédriques et des ions trivalents sont localisés dans un environnement octaédrique. Dans les cristaux réels, on observe une permutation des ions divalents et trivalents, qui entraîne la formation de nombreux défauts lors de la synthèse du matériau [III4, III7 : III10].

On observe notamment deux défauts correspondant au piègeage d'un électron par les centres $[Al]^{+}_{Mg}$ (ion aluminium sur un site magnésium) et à la capture d'un trou par les centres $[Mg]^{-}_{Al}$ (ion magnésium sur un site aluminium).

Les autres défauts sont toujours liés aux lacunes ioniques. Si les centres décrits pour la structure alumine sont présents, une deuxième configuration est possible pour les centres F/F^{+} : lacune d'oxygène entourée par deux ions oxygène et deux ions magnésium.

Structure magnétoplombite : $CaAl_{12}0_{19}$ - Les défauts intrinsèques des structures magnétoplombite sont globalement les mêmes que ceux observés précédemment. Il faut, par contre, élargir la notion de centres F^{+}/F à toutes les lacunes d'oxygène présentes dans le matériau : positions O(1), O(2), O(3) et O(4) (figure III.11) et celles des centres $V/V^{-}/V^{--}$ à toutes les lacunes cationiques possibles [III4].

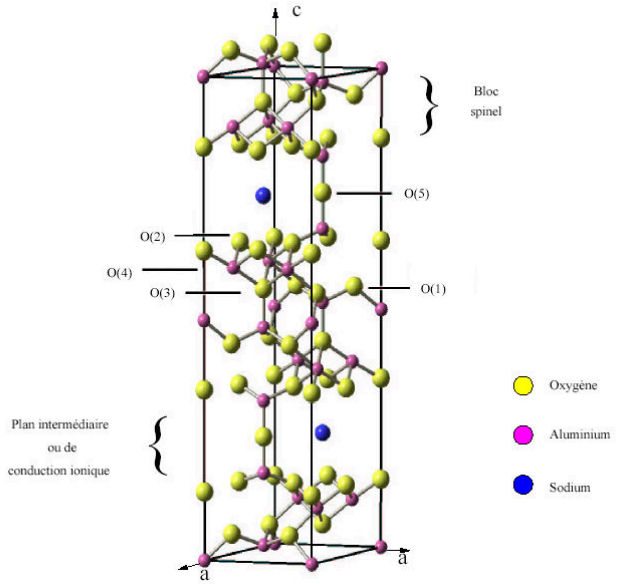


Fig. III.11. Structure cristalline de la β-alumine : $NaAl_{11}0_{17}$

Structure alumine β: $NaAl_{11}0_{17}$ - Les structures magnétoplombite et alumine β sont proches. Tous les défauts décrits dans le paragraphe précédent pour la magnétoplombite sont également présents dans la structure alumine β.

Il existe, par contre, deux centres F^{+}/F spécifiques à la structure du plan de conduction ionique de l'alumine β [III4]. Ces pièges sont liés à la formation de défauts de Frenkel attribués aux ions aluminium (de part et d'autre de la position 0(5)), délocalisés en position interstitielle (position middle oxygen) ou à la formation d'une lacune d'oxygène (position O(5)). Ces deux pièges ont une structure comparable. Dans les deux cas, le centre capture un électron soit en position O(5) (lacune d'oxygène) soit en position middle oxygen (aluminium

interstitiel) pour former Al^{3+}-e^--Al^{3+} et Al^{3+}-e^-e^--Al^{3+} correspondant respectivement à un centre F^+ et à un centre F.

Enfin, il convient d'élargir la notion de défauts aux impuretés (défauts extrinsèques comme les ions chrome, fer et manganèse) présentes dans le matériau, ces ions pouvant se comporter comme des pièges à électron ou à trou (changement de valence après capture de charges libres). La structure du BAM, si elle ne correspond pas exactement, est proche de celle de ces matériaux. Il est probable que l'ensemble des défauts du même type que ceux décrits précédemment, sans oublier ceux dus au dopage, soient présents dans le BAM.

b) Thermoluminescence du BAM

La thermoluminescence du BAM et donc l'étude de ses défauts a fait l'objet de peu de travaux [III4 : III13], sans doute à cause de la complexité de la structure du matériau. En effet le nombre important de défauts présents dans le BAM, entraîne un grand nombre de défauts pièges et donc les courbes de thermoluminescence présentent de nombreux pics qui se superposent souvent.

La figure III.12 présente les courbes de thermoluminescence obtenues par G. Bizarri [III4] et la figure III.13 les courbes de thermoluminescence obtenues à l'ENSM-SE.

Comme nous l'avons déjà expliqué, les décalages de température observés sur les deux figures proviennent vraisemblablement des différences de conception entre les deux montages expérimentaux.

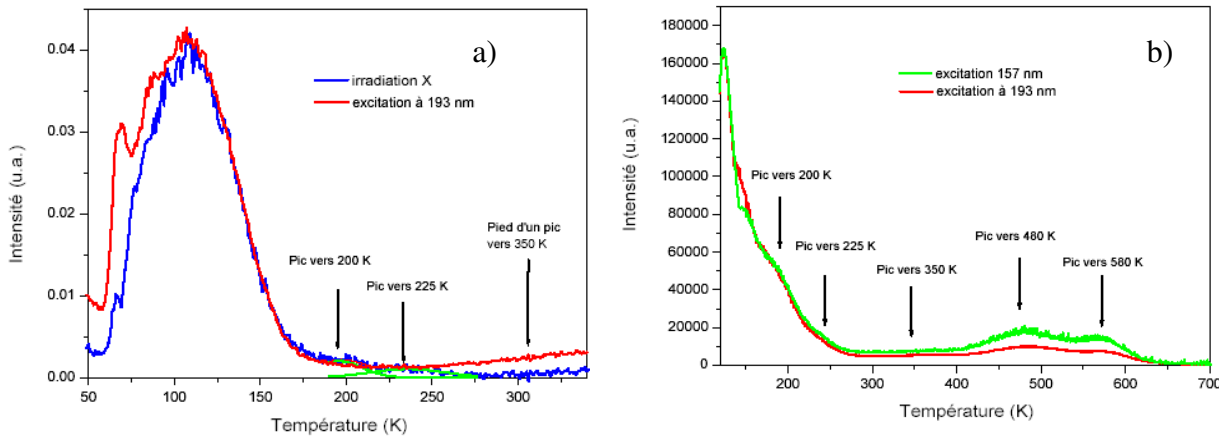


Fig. III.12. a) Thermoluminescence du BAM sous excitation 193 nm et X entre 50 K et 350 K et b) thermoluminescence du BAM sous excitation 157 nm et 193 nm entre 150 K et 700 K.

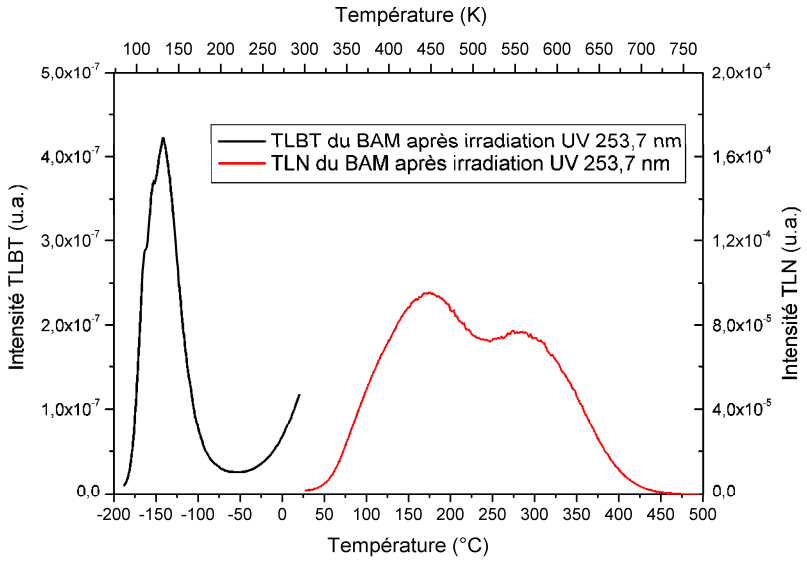


Fig. III.13. Thermoluminescence du BAM sous excitation 243,7 nm entre –200°C et 500°C

Tout d'abord il apparaît que les courbes que nous avons obtenues sont comparables à celle de Bizarri. En effet, dans les deux cas, un premier pic de TL est observé vers –140°C (125 K). Ce pic résulte très certainement de la superposition de plusieurs autres, témoignant de la présence de plusieurs pièges dans ce domaine de température. Par ailleurs, la forme initiale du pic à basse température semble indiquer la présence de pièges situés en dessous de –180°C (93 K). De plus la fin de ce pic témoigne vraisemblablement de la présence d'au moins un autre piège entre –50 et 0°C.

Dans la gamme de température allant de 50 à 500°C, deux pics sont observés, le premier centré sur 170°C et le second sur 280°C. Sur la figure III.12.b, ces pics existent et sont plus intenses lorsque le matériau est excité à 157 nm qu' à 193 nm (courbe verte au dessus de la rouge). Bizarri interprète ce phénomène par la répartition des pièges dans le volume du matériau.

- Sous irradiation X (Fig. III.12.a), l'excitation est absorbée dans la totalité du luminophore, l'intensité relative associée à ces pièges est très faible. Les défauts de surface et de volume sont peuplés indifféremment.
- Sous excitation à 193 nm (Fig III.12.a et III.12.b), l'intensité relative associée à ces pièges est plus importante. L'excitation est absorbée préférentiellement en surface et peuple principalement les défauts en surface.
- Sous excitation à 157 nm (Fig III.12.b), l'intensité relative associée à ces pièges est la plus élevée des trois spectres. L'excitation est absorbée exclusivement en surface et ne peuple que les pièges en surface.

Les pics centrés sur 170°C et 280°C sont le résultat de défauts présents principalement en surface du BAM contrairement aux autres pièges présents dans tout le volume.

c) Effet du traitement thermique sur la TLN du BAM

Les fondants étant susceptibles d'agir préférentiellement en surface, du moins dans un premier temps, l'étude de l'évolution des défauts pièges présents principalement en surface nous a paru particulièrement intéressante. Nous avons décidé d'orienter notre étude plus particulièrement sur la TLN qui rend compte spécifiquement de ces défauts.
L'influence de la température maximale du traitement thermique a d'abord été étudiée. Pour cela, cinq échantillons ont été préparés puis ont subi un traitement thermique avec un palier de 2 h sous atmosphère réductrice (Ar/H_2) avec des températures allant de 1200°C, température à laquelle la cristallisation du BAM débute, à 1600°C, température maximale dans cette étude. Après ce traitement thermique, les poudres sont directement analysées par TLN. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure III.14.

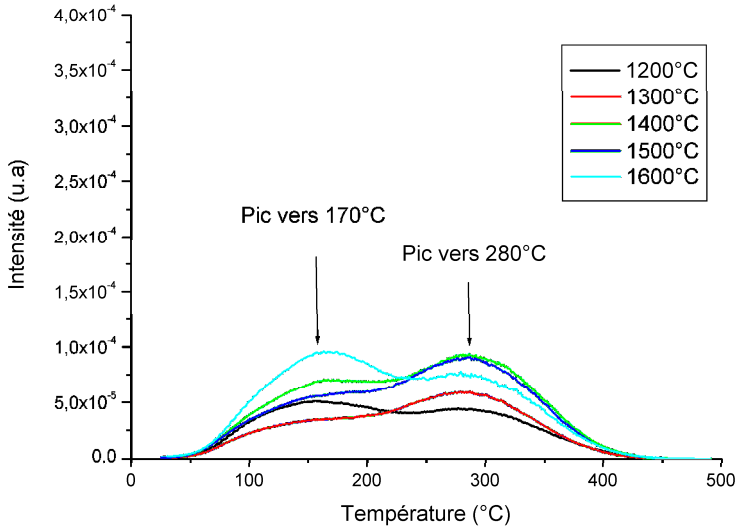


Fig. III.14. Thermoluminescence sous UV 254 nm du BAM après calcination sous atmosphère réductrice pendant 2 h à différentes températures

Quelle que soit la température de calcination, nous retrouvons les deux pics de thermoluminescence du BAM. Lorsque la température du traitement thermique augmente, l'intensité globale des deux pics augmente, cependant il est difficile de décrire précisément l'évolution de chacun des deux pics. Pour y parvenir, nous avons décidé de déconvoluer ces pics en les modélisant par deux gaussiennes, puis de calculer l'aire et la position de chacun

d'eux. Notons que cette déconvolution n'a pas signification physique et qu'elle n'a de raison d'être que de faciliter l'interprétation de la figure. Les résultats sont présentés sur la figure III.15.

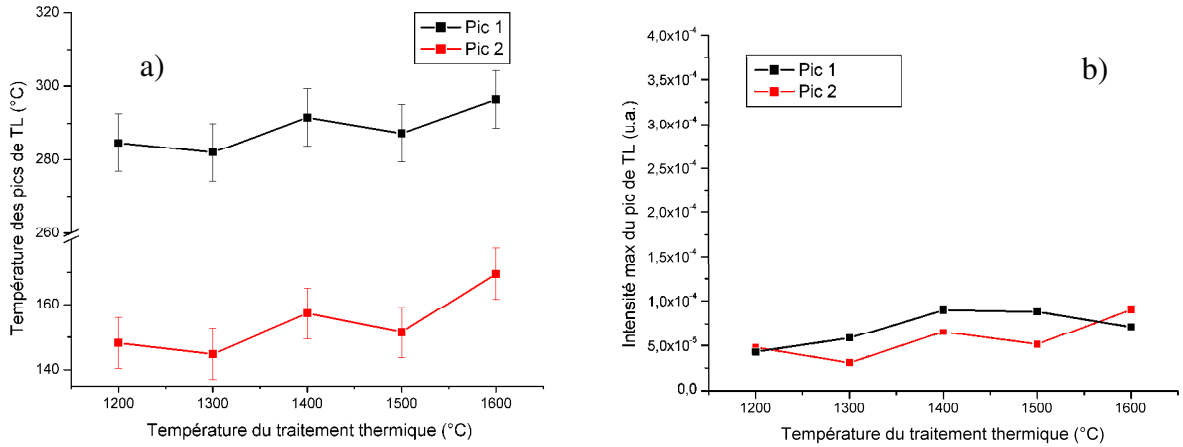


Fig. III.15. Evolution de la température (a) et de l'intensité (b), des pics de TLN, entre 50°C et 500°C, en fonction de la température maximale du traitement thermique de 1200°C à 1600°C

Concernant les positions des pics, dans les deux cas, celles-ci se décalent légèrement vers les plus hautes températures lorsque la température maximale du traitement thermique augmente. Cela signifie que le piège est de plus en plus profond et que l'énergie nécessaire au dépiégeage augmente. Il est possible que ce phénomène soit lié à la diminution du paramètre de maille c lors de l'augmentation de la température du second traitement thermique observée sur la figure III.4.

De plus, l'intensité de TL de chacun des pics augmente continuellement avec la température de calcination jusqu'à 1500°C. Puis à 1600°C, on assiste à une inversion des intensités des pics, c'est à dire que le premier pic devient moins intense que le second.

Il est difficile de conclure quant à l'origine de ce phénomène. En effet la température maximale de calcination peut avoir un effet sur plusieurs paramètres pouvant influencer l'intensité de TL observée :

- la température maximale de calcination peut modifier la concentration en centres pièges de surface (lacunes d'oxygène par exemple)
- la température maximale de calcination peut modifier la concentration en centres pièges peuplés
- la température maximale de calcination peut modifier la concentration en centres de recombinaison
- plusieurs de ces possibilités à la fois

G. Bizarri montre la possibilité d'un mécanisme de dégradation du BAM pendant un recuit sous oxygène (baking) :

$$2Eu_{Ba}^{X} + \frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{oo} \rightarrow 2Eu_{Ba}^{o} + O_O^{X}$$

Lors de cette dégradation la fluorescence du BAM décroît et l'intensité de thermoluminescence diminue globalement quel que soit le défaut observé.

Dans notre cas, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'intensité de fluorescence croit avec la température de calcination. Ainsi il y a une augmentation des centres luminescents du BAM, les ions Eu^{2+}. Par analogie avec le mécanisme de dégradation proposé par Bizarri [III13], nous pouvons proposer un mécanisme de « formation » du centre émetteur Eu^{2+}, qui serait en fait son inverse :

$$2Eu_{Ba}^{o} + O_O^{X} \rightarrow 2Eu_{Ba}^{X} + \frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{oo}$$

Ce mécanisme aurait lieu lors de la formation du BAM. En effet, l'utilisation d'un gaz réducteur pendant le traitement thermique, conduit à la réduction de l'europium trivalent en europium divalent, ce qui augmente la brillance du luminophore. De plus la création de lacunes d'oxygène supplémentaires permettrait d'expliquer l'augmentation du signal de thermoluminescence et la contraction de la maille de BAM observée au III.2. Enfin ce mécanisme semble favorisé par une augmentation de la température de calcination.
Cependant, les expériences réalisées ne permettent pas de conclure formellement si ce mécanisme est unique ou si les autres mécanismes cités ont lieu simultanément.

De manière identique, l'étude de la thermoluminescence du BAM en fonction de la durée du palier à la température de 1600°C sous Ar/H_2 a été réalisée (Fig. III.16).

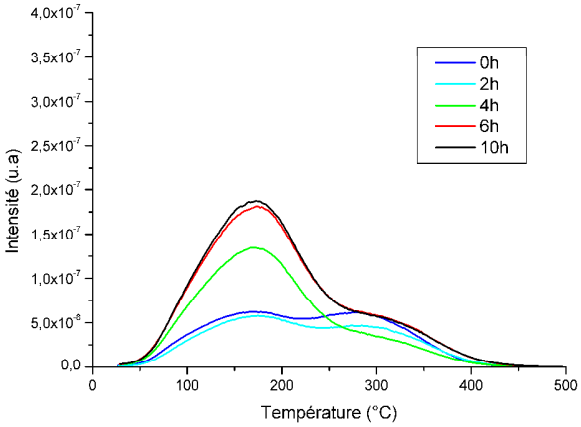


Fig. III.16. Thermoluminescence sous UV 254 nm du BAM après calcination sous atmosphère réductrice à 1600°C avec différentes durées de palier

Ici encore, deux pics de thermoluminescence sont observés, le premier à 170°C et le second à 280°C. Pour mieux suivre l'évolution de chacun d'entre eux, le même type de déconvolution que précédemment a été réalisée. Le résultat est présenté sur les figures III.17.a et III.17.b.

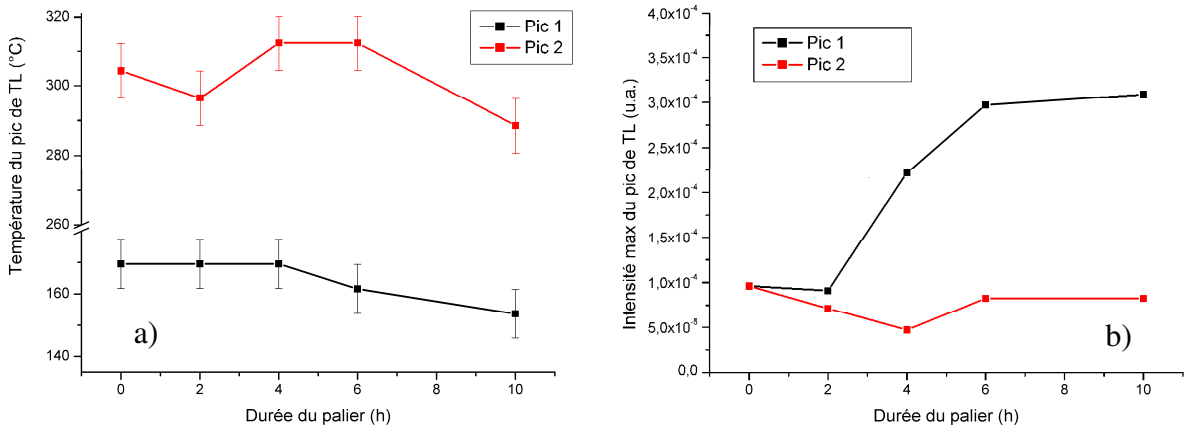


Fig. III.17. Evolution de la température (a) et de l'intensité (b), des pics de TLN, entre 50°C et 500°C, en fonction de la durée du palier entre 0 h et 10 h du traitement thermique à 1600°C sous Ar/H_2

La position des deux pics ne semble pas évoluer de façon significative, compte tenu de l'erreur expérimentale, en fonction de la durée du palier. Cela signifie que les pièges sont à la même profondeur quelle que soit la durée du palier et que l'énergie nécessaire au dépiégeage n'évolue pas.

De plus, l'intensité de TL du second pic n'évolue pas de manière significative, tandis que celle du premier pic, situé vers 160°C, augmente avec la durée du palier de calcination jusqu'à 6 h, puis reste stable jusqu'à 10 h.

L'analyse faite auparavant concernant l'influence de la température de calcination sur les pics de TL s'applique de la même manière dans ce cas.

En effet, si la cinétique de création de lacunes est relativement lente, un palier supérieur à deux heures peut favoriser la création de lacunes d'oxygène supplémentaires et ainsi augmenter l'intensité du signal de TL.

Notons par ailleurs, que l'intensité du premier pic de TL a été multipliée par trois, tandis que celle du second n'a pas évolué significativement. Or c'est le premier pic qui a augmenté le plus lors de la calcination à la température de 1600°C pendant 2 h. Il semble donc que l'augmentation de l'intensité de ce pic, soit favorisée par une température de calcination de 1600°C.

4. Influence des fondants sur la fluorescence du BAM et de ses défauts cristallins

4.1) Etude de la fluorescence du BAM en fonction du fondant utilisé

Dans le but d'essayer de corréler la fluorescence du BAM à sa thermoluminescence, nous avons dans un premier temps réalisé l'étude des spectres d'émission du BAM en fonction de la quantité de fondant ajouté.

Les spectres d'émission ont été enregistrés en utilisant un protocole expérimental identique à celui décrit dans le chapitre II.3. Ceux-ci présentent toujours la structure caractéristique de l'émission de l'europium divalent dans le BAM, quelle que soit la quantité de fondant ajouté. Afin de mieux suivre l'évolution de l'intensité lumineuse émise par le luminophore lors de son irradiation à 254 nm, les aires des bandes d'émission ont également été calculées.

Les résultats de ces calculs sont présentés sur les figures III.18.a et III.18.b.

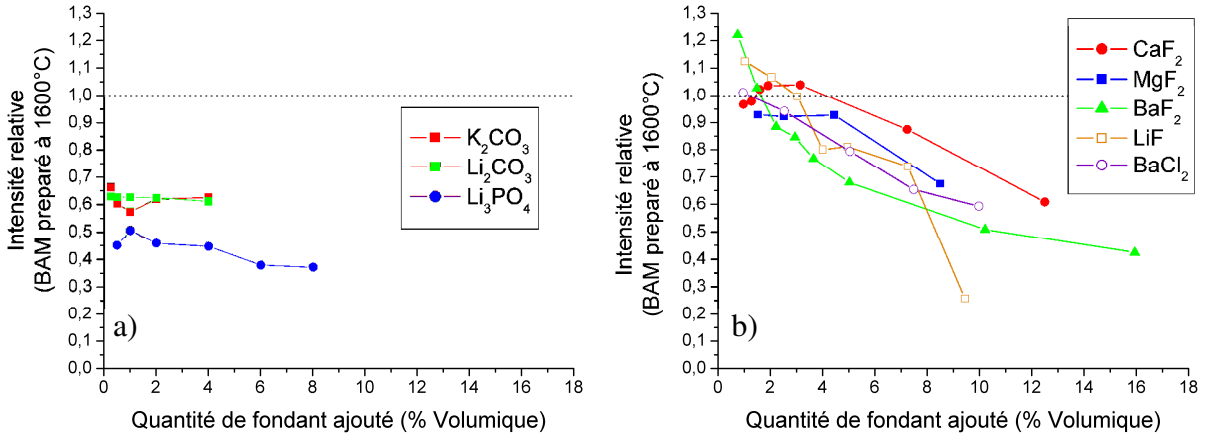


Fig. III.18. Evolution de la fluorescence sous UV 254 nm du BAM calciné à 1400°C sous Ar/H_2 pendant 2 h en fonction du pourcentage volumique de fondant introduit

Dans le but de simplifier l'interprétation de ces figures, les principales informations en ont été extraites et présentées dans le tableau III.2.

Fondant \ Quantité	0	2	4	6	10
Li_3PO_4	---	---	---	---	---
Li_2CO_3	---	---	---	---	---
K_2CO_3	---	---	---	---	---
MgF_2	-	-	-	--	---
$BaCl_2$	=	-	--	--	---
CaF_2	=	+	-	--	---
LiF	++	+	-	-	---
BaF_2	+++	-	--	--	---

	+++
120%	++
110%	+
100%	=
	-
90%	--
80%	---

Tab III.2 Evolution de la fluorescence sous UV 254 nm du BAM calciné à 1400°C sous Ar/H_2 pendant 2 h en fonction du pourcentage volumique de fondant introduit

D'après la figure III.18 et le tableau III.2, les fondants étudiés se divisent en deux catégories. Certains tels les carbonates et le phosphate de lithium diminuent l'intensité de fluorescence même en très faible quantité tandis que les halogénures étudiés, semblent au contraire l'améliorer, au moins pour les faibles quantités. En effet, l'ajout de LiF ou BaF_2 augmente respectivement de 12% et 22% l'intensité de l'émission du BAM avec des teneurs inférieures à 2% volumique. Concernant CaF_2, si pour une quantité ajoutée inférieure à 2%, l'intensité est plus faible que celle de notre référence, entre 2 et 3,5% celle-ci est améliorée de l'ordre de 5%.

De plus l'ajout de $BaCl_2$ améliore très faiblement cette intensité pour une teneur de 1%.

En revanche quelle que soit la quantité de MgF_2 ajouté, la fluorescence du BAM adjuvanté est inférieure à celle du BAM de référence.

Enfin, lorsque la quantité de fondant augmente, quelle que soit sa nature, l'intensité de fluorescence du BAM chute de manière importante, rendant le luminophore inutilisable industriellement.

Afin de mieux appréhender les causes de cette baisse d'intensité, des expériences de diffractométrie des rayons X ont été entreprises afin de contrôler les phases présentes dans les poudres adjuvantées. En faisant l'hypothèse qu'une partie du fondant est encore présente dans la poudre ou qu'une nouvelle phase s'est formée, à masse égale, il est possible que l'effet néfaste dû à la présence d'une phase étrangère soit plus important que l'effet positif de l'ajout de fondant dans le BAM.

Les diffractogrammes sont réalisés avec un diffractomètre D8 Bruker-Siemens, entre 15° et 52° avec un pas de 0,04° et une durée de comptage de 8 sec; la montée en température se fait à 1°C.sec^{-1} sous hélium jusqu'à 1400°C grâce à un barreau de platine chauffant. La température ayant un effet non négligeable sur la position des pics, les diffractogrammes sont repositionnés relativement à la phase BAM lorsqu'elle est présente ou sinon, à la phase majoritaire en présence.

Les figures III.19 et III.20 présentent l'évolution des diffractogrammes réalisés à différentes températures lors du traitement thermique conduisant à la formation du BAM à partir du précurseur précalciné à 900°C avec ajout d'un fort taux de fondant.

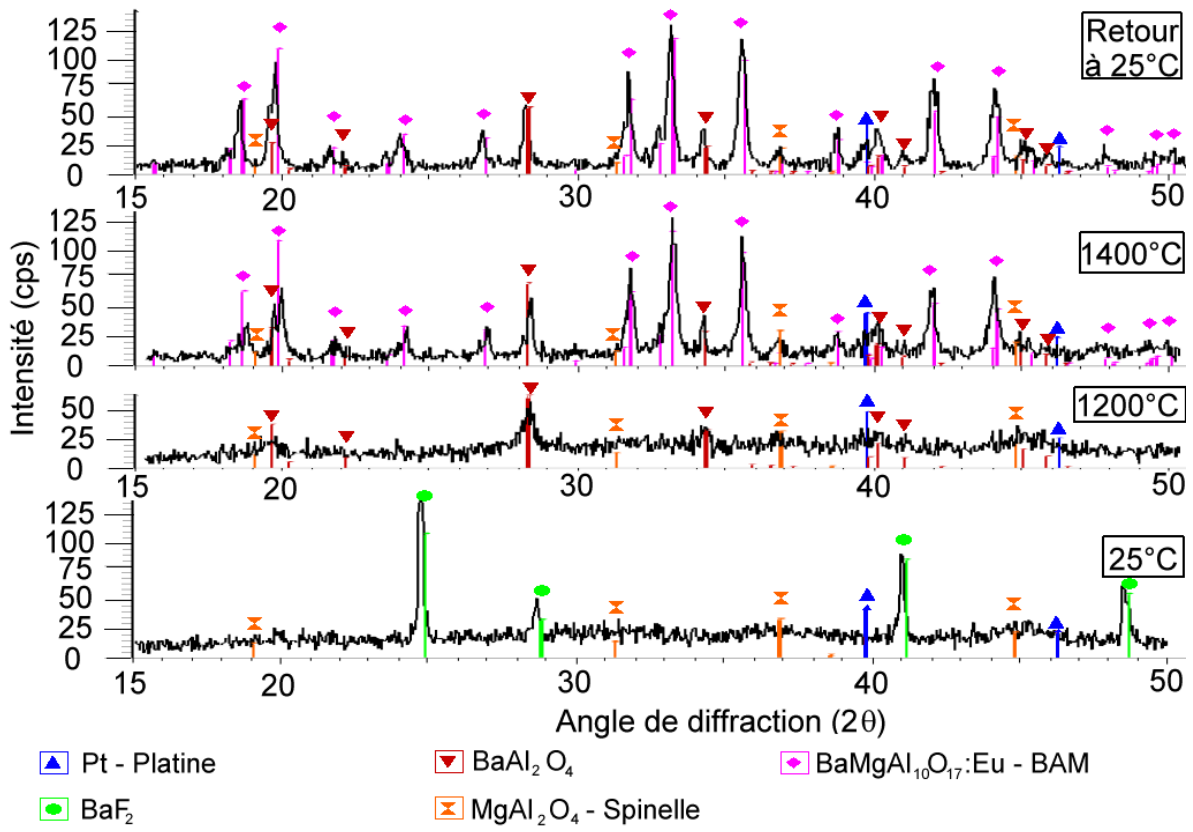


Fig. III.19. Composition de la poudre de précurseur précalcinée à **900°C + 5% volumique de BaF_2**, à différentes températures pendant le traitement thermique

A 25°C seuls les pics de BaF_2 sont clairement observés. Par ailleurs, les pics correspondant au platine sont dus au barreau de platine servant à échauffer la poudre qui y est déposée. Entre 25°C et 1200°C, l'oxyde mixte amorphe, dont est constitué le précurseur précalciné à 900°C, semble réagir avec BaF_2 pour donner du $BaAl_2O_4$ et du spinelle, $MgAl_2O_4$.

En revanche lorsque la température de 1400°C est atteinte, le BAM apparaît au détriment de la phase spinelle. Cependant le $BaAl_2O_4$ subsiste, même au retour à température ambiante.

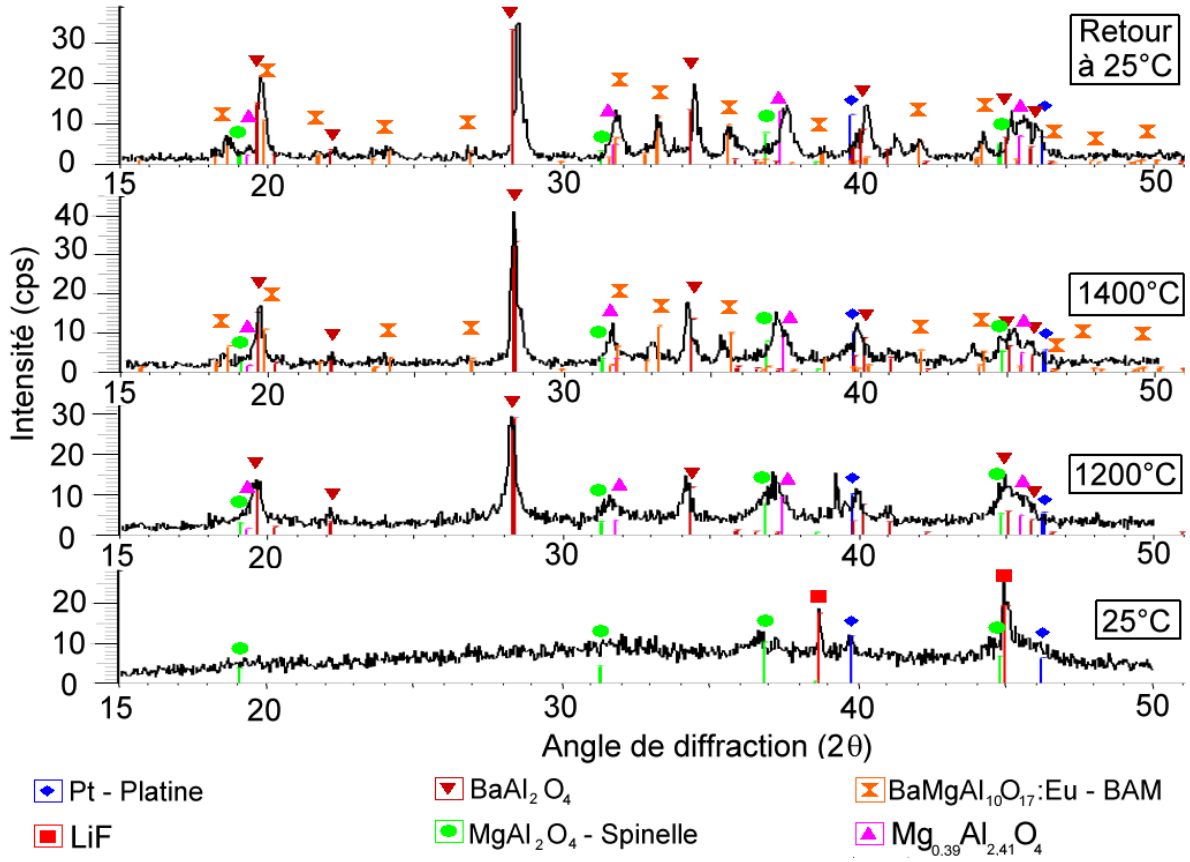


Fig. III.20. Composition de la poudre de précurseur précalcinée à **900°C + 7,6% volumique de LiF**, à différentes températures pendant le traitement thermique

Comme pour la figure précédente, à 25°C seules les raies du platine et du fondant, ici LiF, sont observables sur le diffractogramme de départ.

Lorsque la température atteint 1200°C, les phases $BaAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ apparaissent ainsi qu'un autre oxyde de magnésium et d'aluminium. A 1400°C, le BAM apparaît au détriment du spinelle. La quantité de phase $BaAl_2O_4$, continue d'augmenter et l'oxyde de magnésium et d'aluminium est toujours présent.

Lors du retour à température ambiante, la quantité de phase $BaAl_2O_4$ a diminué légèrement au profit du BAM et la quantité de phase d'oxyde de magnésium et d'aluminium n'a pas évolué.

Cette étude a également été menée pour les mélanges BAM-CaF_2, BAM-$BaCl_2$ et BAM-MgF_2 et le même type de résultats a été trouvé, à la différence que la phase étrangère produite est $MgAl_2O_4$. Les résultats sont reportés en annexe 3.

Ces exemples montrent bien que lors de l'ajout en grande quantité de fondant, au moins une phase étrangère se forme au détriment du BAM, que ce soit du spinelle, un oxyde de magnésium et d'aluminium ou du $BaAl_2O_4$ et ce de manière non négligeable.

Compte tenu de l'intensité relative des raies du BAM, la présence de phases étrangères dans la poudre de BAM adjuvantée peut expliquer la diminution de la fluorescence du BAM avec l'augmentation de la quantité de fondant ajouté, mentionné au début de ce même paragraphe.

4.2) Etude des défauts cristallins du BAM en fonction du fondant utilisé

L'étude des défauts cristallins du BAM en fonction de la nature du fondant utilisé et de sa quantité a été réalisée de la même manière que celle des défauts cristallins en fonction du traitement thermique vue dans le paragraphe 3 de ce chapitre.

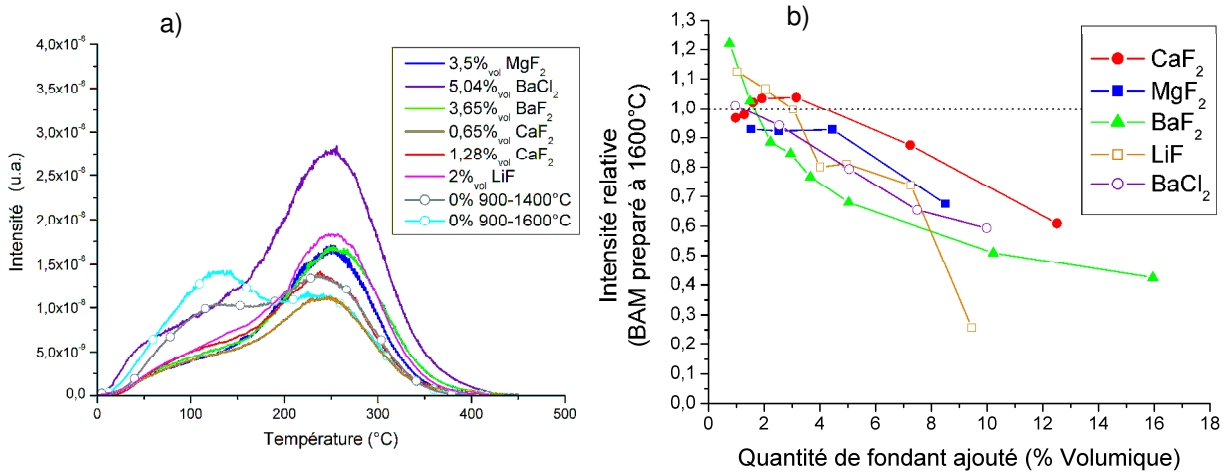


Fig. III.21. a) Thermoluminescence sous UV 254 nm du BAM prétraité à 900°C sous air puis calciné à 1400°C sous atmosphère réductrice pendant 2 h en fonction de l'ajout de différents fondants
b) évolution de la fluorescence sous UV 254 nm du BAM calciné à 1400°C sous Ar/H_2 pendant 2 h en fonction du pourcentage volumique de fondant introduit. Ces expériences de TL ont été effectuées dans le laboratoire du LPES de Nice-Sophia Antipolis.

La figure III.21.a représente la thermoluminescence du BAM avec différents ajouts de fondant, après avoir été calciné une première fois à 900°C sous air, puis à 1400°C pendant 2 h sous atmosphère réductrice.

Avec les taux de fondant utilisés pour l'élaboration des produits dont les courbes de TL sont représentés sur la figure III.21.a, aucune phase étrangère n'a pu être détectée par

diffractométrie des rayons X et les cristallites de BAM sont toutes du même ordre de grandeur.

Dans un premier temps, il est possible de remarquer que deux pics sont présents et centrés sur 100°C pour le premier et 240°C pour le second. Ces températures sont différentes de celles obtenues précédemment mais en réalité, comme cela a été mentionné auparavant, ce décalage vient de l'utilisation de l'appareil de mesure situé au LPES-CRESA de Nice (une correction sur ces courbes serait nécessaires pour les comparer à celles recueillies au centre SPIN).

Ainsi l'ajout de fondant ne semble pas augmenter le nombre de type de défauts pièges dans la gamme de température étudiée. De plus le premier pic présente une intensité inférieure à celle du second pic, tout comme le BAM sans ajout, prétraité à 900°C puis calciné à 1400°C et à l'inverse du BAM sans ajout, prétraité à 900°C puis calciné à 1600°C. Ainsi la présence de fondant ne modifie pas les phénomènes observés ultérieurement, à savoir que :

- lorsque la température du second traitement thermique est de 1400°C, la création de défauts pièges responsables du second pic est privilégiée
- lorsque la température du second traitement thermique est de 1600°C, la création de défauts pièges responsables du premier pic est privilégiée

Par ailleurs, alors que l'intensité du premier pic a diminué et reste stable pour tous les fondants sauf pour $BaCl_2$, celle du second pic tend à augmenter avec un faible ajout de fondant.

En ce qui concerne $BaCl_2$, l'intensité de TL des deux pics augmente de manière identique contrairement à celles des autres BAM avec les différents fondants. Ceci montre que $BaCl_2$ provoque une augmentation globale de la concentration en pièges peuplés, correspondant à ces deux pics de TL.

Enfin, les intensités de TL et de fluorescence du BAM semblent évoluer en sens inverse. En effet, comme le montre le tableau III.3, lorsque l'intensité de TL d'un échantillon est supérieure à celle du BAM de référence, alors l'intensité de fluorescence de ce même échantillon est inférieure à celle du BAM de référence.

Fondant	ΔI_{TL}=I de $TL_{(ech)}$ – I de $TL_{(réf)}$	ΔI_{FL}=I de $fluorescence_{(ech)}$ - I de $fluorescence_{(réf)}$
3,65% BaF_2	+	-
5,04% $BaCl_2$	+	-
0,65% CaF_2	-	≈ 0
1,28% CaF_2	≈ 0	+
3,5% MgF_2	+	-

Tab III.3Comparaison entre la différence de l'intensité du second pic de TL avec celle du second pic de TL du BAM de référence et la différence de l'intensité de fluorescence avec l'intensité de fluorescence du BAM de référence

Afin de confirmer ceci, une étude plus approfondie a été menée sur l'influence de l'ajout de BaF_2, LiF et de $BaCl_2$ sur l'intensité de thermoluminescence du BAM. Les courbes obtenues sont reportées sur les figures III.22 à III.25.

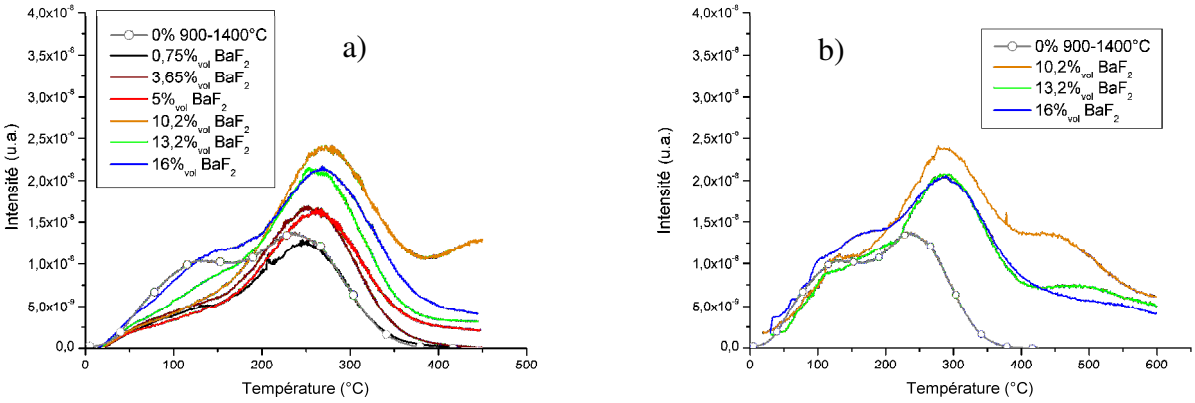


Fig. III.22. Evolution de, a) la thermoluminescence et b) la thermoluminescence haute température, du BAM prétraité à 900°C sous air puis calciné à 1400°C sous atmosphère réductrice pendant 2 h avec l'ajout de **BaF_2**, irradié sous UV 254 nm.

Comme nous l'avons déjà vu, à faible taux de BaF_2, le BAM présente deux pics de TL centrés sur 100°C et 240°C. Lorsque la quantité de fondant augmente, l'intensité globale de TL augmente également, les pics se déplacent vers les plus hautes températures et un troisième pic semble se dessiner au niveau de la limite supérieure du thermogramme. Afin de vérifier cela, des expériences de TL « haute température » (TLHT) ont été réalisées. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure III.22.b. Sur cette figure un troisième pic centré sur 470°C apparaît effectivement.

L'intensité de TL semble croître jusqu'à 10,2% d'ajout de fondant, avant de diminuer pour les valeurs de taux de BaF_2 de 13.2% et 16%.

Pour mieux suivre l'évolution des pics de TL, le même type de déconvolution qu'au paragraphe III.3.1 a été réalisée. Le résultat est présenté sur la figure III.23.

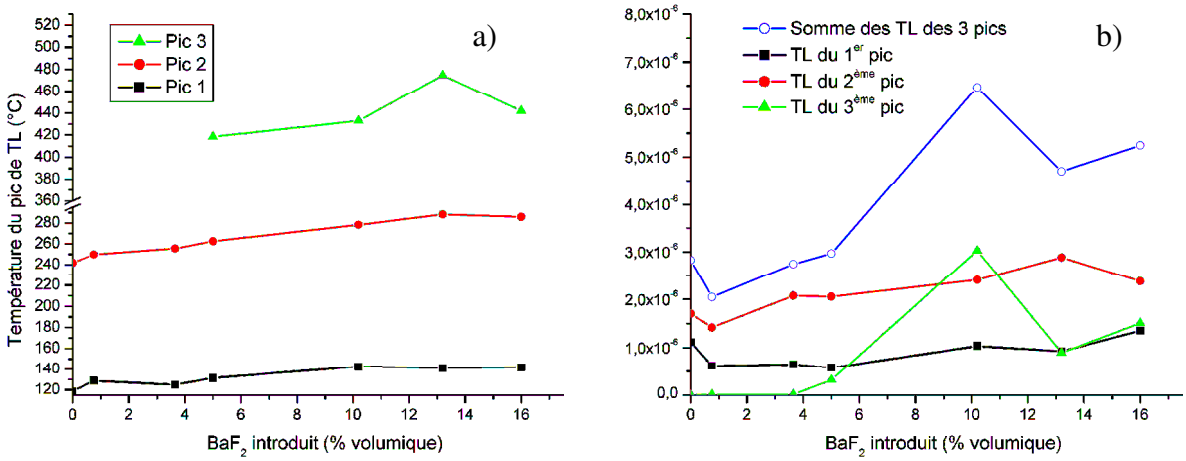


Fig. III.23. Evolution a) de la température et b) de l'intensité des pics de TL, entre 50°C et 600°C, en fonction de la quantité de **BaF_2** introduit

La figure III.23.a montre que les sommets des pics de TL se déplacent vers les plus hautes températures de manière constante et simultanée (les pentes des trois courbes sont semblables). Ceci signifie que les pièges sont de plus en plus profond lorsque le taux de BaF_2 augmente (énergie de dépiègeage nécessaire plus grande).

En ne tenant compte que des deux premiers pics, l'intensité de thermoluminescence est strictement croissante.

En tenant compte du troisième pic, l'intensité globale de thermoluminescence augmente jusqu'environ 10% de BaF_2 puis diminue. Ceci est du essentiellement à l'apparition du troisième défaut piège dont l'intensité de TL évolue de la même manière que l'intensité globale de TL.

Deux hypothèses peuvent être données afin d'expliquer l'apparition du troisième pic.

Il est possible que celui-ci soit dû à l'introduction de fluor provenant du fondant dans la matrice du BAM, créant un nouveau défaut piège.

Cependant, d'après la figure III.19, au moins une phase étrangère apparaît pour un taux de fondant supérieur à 5% volumique de BaF_2. Cette phase induit une diminution du signal de fluorescence, à masse de poudre constante et pourrait être responsable du troisième pic de TL. Or, le thermogramme de TLHT ayant été acquis en utilisant un filtre passe-bande centré sur 450 nm (filtre interférentiel ORIEL avec une largeur à mi-hauteur de 9,1 nm et une

transmission maximale de 54%), donc centré sur l'émission du BAM. Or le $BaAl_2O_4$ posséde une émission bleue-verte centrée entre 450 nm et 500 nm selon la nature des dopants et leur concentration [III14-III15], il est donc possible que le troisième pic enregistré provienne soit du BAM soit du $BaAl_2O_4$.

Afin de déterminer si ce troisième pic de TL a pour origine la présence de la phase $BaAl_2O_4$ l'étude de la thermoluminescence du BAM avec LiF pour fondant a été réalisée. En effet, lorsque LiF est ajouté à hauteur de 7% les pics de $BaAl_2O_4$ apparaissent sur le diffractogramme (figure III.20).

Ainsi, si les thermogrammes du BAM avec ajout de LiF ne présentent pas ce même troisième pic alors il sera possible d'en conclure que celui-ci n'est pas dû au $BaAl_2O_4$.

La figure III.24 présente l'évolution de la thermoluminescence du BAM en fonction de la quantité de LiF ajoutée.

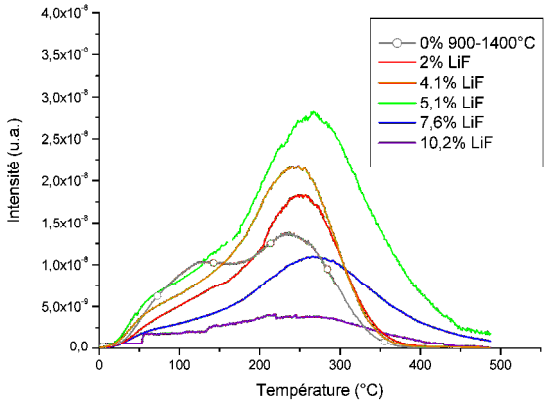


Fig. III.24. Evolution de la thermoluminescence du BAM prétraité à 900°C sous air puis calciné à 1400°C sous atmosphère réductrice pendant 2 h avec l'ajout de **LiF**, irradié sous UV 254 nm. Expérience réalisée à l'ENSM-SE

Les courbes de TL du BAM en fonction de la quantité de LiF ajouté sont semblables à celles précédemment obtenues lors de l'étude de la TL du BAM avec ajout de BaF_2 (Fig. III.22). En particulier, sur la figure III.24, un troisième pic semble se former pour 5% de LiF ajouté. Le fondant utilisé contenant du BAM, il ne nous est pas possible de conclure quant à la provenance du troisième pic.

Néanmoins, la thermoluminescence augmente globalement jusqu'à 5% de LiF, pourcentage après lequel une phase étrangère apparaît comme en témoigne le diffractogramme de la figure III.20. La formation de cette phase étant en compétition avec la formation du BAM, celle-ci nuit à la thermoluminescence, ce qui explique certainement cette chute d'intensité du signal.

L'étude de la thermoluminescence du BAM, en fonction de la quantité de $BaCl_2$ ajouté, a donc été réalisée de la même manière que celle effectuée en fonction de la quantité de BaF_2 et LiF. Elle est représentée sur la figure III.25.

En effet, lors de l'ajout de ce fondant en quantité importante la présence de la phase étrangère $BaAl_2O_4$ a été décelée par diffraction des rayons X (cf. Annexe 3). De plus ce fondant ne contient pas de fluor.

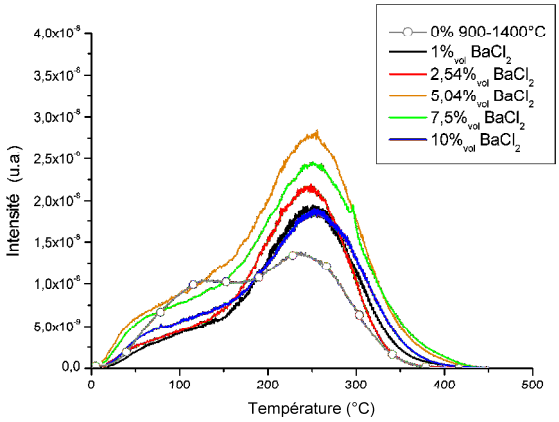


Fig. III.25. Evolution de la thermoluminescence du BAM prétraité à 900°C sous air puis calciné à 1400°C sous atmosphère réductrice pendant 2 h avec l'ajout de $BaCl_2$, irradié sous UV 254 nm.

Dans ce cas, les thermogrammes ne sont composés que de deux pics centrés sur 100°C et 240°C et cette position ne semble pas évoluer avec la quantité de fondant ajouté. L'absence du troisième pic, malgré la présence de $BaAl_2O_4$ semble indiquer que la phase étrangère n'est pas responsable du troisième pic des figures III.22 et III.24. Il semble donc que l'ajout de fondants contenant du fluor provoque l'apparition d'un troisième pic de TL centré sur 425°C.

En revanche l'intensité globale des deux pics augmente avec le taux de $BaCl_2$ jusqu'à 5% volumique où elle atteint son maximum avant de décroître jusqu'à son minimum.

Néanmoins, le diffractogramme de la figure A5 de l'annexe 4 témoigne de la présence de la phase étrangère à partir de 7,5% de $BaCl_2$ qui, se formant à la place du BAM, nuit certainement à la thermoluminescence, ce qui explique en partie cette chute d'intensité du signal.

5. Conclusion

Ce chapitre a montré dans un premier temps l'importance des paramètres du cycle thermique sur la formation du BAM. En effet, pour une température de calcination de 1200°C, la durée de palier minimale afin d'obtenir un maximum de phase BAM était de 2 h 30. Cependant, celle-ci peut être augmentée par un traitement thermique à une température supérieure.
En revanche, le traitement thermique ne semble pas avoir d'influence significative sur la taille des cristallites formées.
Ces constatations permettent de conclure que la formation des cristallites est très rapide et que leur nombre augmente pendant toute la durée du palier jusqu'à atteindre un maximum qui semble dépendre de la température de calcination : plus la température de calcination est élevée et plus la quantité de phase BAM produite est importante.

De plus, les études menées par diffractométrie des rayons X ont montré une diminution du paramètre c de la maille de BAM, lorsque la température maximale du traitement thermique augmente. Cette diminution du volume de la maille, modifiant l'énergie du champ cristallin du BAM, entraîne un décalage du pic de fluorescence de 1,61 ± 0,27 nm lorsque la température de calcination passe de 1200°C à 1600°C. Ce décalage est suffisament faible pour ne pas être nuisible aux applications industrielles
En revanche, il semblerait que l'ajout de fondant n'ait pas d'influence ni sur les paramètres de maille du luminophore, ni sur la taille des cristallites formées.

Enfin, ayant remarqué l'influence du traitement thermique sur la thermoluminescence du BAM, un mécanisme permettant de relier l'augmentation de la fluorescence, la réduction du volume de la maille du BAM et l'augmentation de l'intensité du signal de thermoluminescence avec l'augmentation de la température du traitement thermique, a été proposé.
Néanmoins, plusieurs autres mécanismes sont possibles pour expliquer les variations du signal de thermoluminescence. Devant la complexité du matériau étudié nous ne pouvons donc pas conclure formellement sur la validité du mécanisme proposé.

Les expériences de thermoluminescence sur le BAM préparé avec divers fondants, ne permettent pas de mieux comprendre les mécanismes d'interactions entre le BAM et les fondants, encore une fois du fait de la complexité de ce luminophore.

Cependant, deux résultats importants ont été établis. Tout d'abord, il semble qu'une corrélation puisse être établie entre la fluorescence du BAM et sa thermoluminescence. En effet, lorsque aucune phase étrangère n'est décelée, plus la thermoluminescence est importante, plus la fluorescence diminue.

Enfin, un troisième pic de thermoluminescence apparaît lorsque la quantité de fondant fluoré est introduit. Ce pic est vraisemblablement le résultat de l'insertion de fluor dans le réseau hôte du BAM

Bibliographie du chapitre III

III1 : Deng Chao-Yong, He Da-Wei, Zhuang Wei-Dong, Wang Yong-Sheng, Kang Kai, Huang Xiao-Wei, Chinese Physics, 13, 4 : 473-480 (2004) (34 we)

III2 : G.J. Dienes, D.O. Welch, C.R. Fischer, R.D. Hatcher, O. Lazareth, M. Samberg, Phys. Rev. B, 11 : 3060-3070 (1975)

III3 : C. SALLÉ, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne - chap 1 (2003)

III4 : G. Bizarri, Thèse de l'université de Lyon I – chap 4 (2003)

III5 : T. Tanabe, M. Fujiwara, K. Miyazaki, J. Nucl. Mat. 233-237 : 1344-1348 (1996)

III6 : A.I. Surdo, V.S. Kotov, V.A. Pustovarov, Rad. Mes., 33 : 587-591 (2001)

III7 : A. Ibarra, F.A. Garner, G.L. Hollenberg, J. Nucl. Mat, 219 : 135-138 (1995)

III8 : R.Devanathan, N.Yu, K.E. Sickafus, M. Nastasi, J. Nucl. Mat, 232 : 59-64 (1996)

III9 : A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, J. Nucl. Mat, 233 : 1336-1339 (1996)

III10 : I.V. Afanasyev-Charkin, V.T. Gritsyna, D.W. Cooke, B.L. Bennett, C.R. Evans, M.B. Hollander,K.E. Sickafus, Nucl.Inst. Meth. Phys. Res. B : 148 : 787-792 (1999)

III11 : V.T. Gristyna, I.V. Afanasyev-Charkin, V.A. Kobyakov, K.E. Sickafus, J. Nucl. Mat, 283 :927-931 (2000)

III12 : T. Jüstel, H. Lade, W. Mayr, A. Meijerink, D.U. Wiechert, Journal of Luminescence, 210, 101-195 (2003)

III13 : B. Moine, G. Bizarri, Journal of Luminescence 113 199–213 (2005) (ao 00)

III14 : D. Jia, Xiao-jun Wang, E. van der Kolka and W. M. Yena, Optics Communications, 204, 1 : 247-251 (2002) (ap 00)

III15 : R. Sakai, T. Katsumata, S. Komuro and T. Morikawa Journal of Luminescence. 85 : 149-154 (1999) (aq 00)

Chapitre IV

Interaction entre le précurseur de luminophore et le fondant : Modification de la morphologie du BAM

1. Action des fondants sur la taille des grains de poudre de BAM……... 97
1.1) Etude de la surface spécifique du BAM adjuvanté……97
1.2) Analyse granulométrique du BAM adjuvanté…….. 98
2. Action des fondants sur la forme des grains de poudre de BAM……... 100
3. Mode d'interaction entre le précurseur de BAM et les fondants…… 112
3.1) Analyse dilatométrique : procédure expérimentale et dilatométrie du BAM sans ajout…….112
a) Procédure expérimentale…….112
b) Transformations physico-chimiques du précurseur de BAM lors du traitement thermique…… 114
3.2) Analyse dilatométrique de comprimés de BAM avec ajout de différents fondants… 116
a) Influence de la vitesse de montée en température…….. 116
b) Influence de la nature et de la quantité de fondant ajouté…….. 116
4. Corrélation entre la cristallisation du BAM et le point χ……122
5. Evolution de la cristallisation du BAM en fonction de la nature et de la quantité de fondant introduit……... 125
6. Conclusion…….. 129

Nous abordons, dans ce chapitre, l'essentiel de notre étude. En effet, afin de maîtriser ce protocole opératoire de synthèse, il est nécessaire d'appréhender les phénomènes se produisant lors de l'élaboration, à partir du mélange intime des poudres de précurseur et de fondant.

1. Action des fondants sur la taille des grains de poudre de BAM

Comme nous l'avons décrit dans la synthèse bibliographique, l'ajout de fondant conduit dans la plupart des cas à une augmentation de la taille des grains de la poudre de luminophore par rapport à celles des poudres de réactifs. Dans cette partie, nous montrerons qu'il en est de même dans le cas du BAM.

La quantité maximale de fondant ajouté varie de 3% (cas de $Li_2B_4O_7$) à environ 16% volumique (pour les autres fondants). La teneur en $Li_2B_4O_7$ est faible car ce composé entraîne un frittage de la poudre au-delà de 3%, rendant alors impossible certaines caractérisations et imposant un broyage du produit pour une éventuelle utilisation industrielle.

1.1) Etude de la surface spécifique du BAM adjuvanté

La procédure expérimentale utilisée afin de déterminer la surface spécifique de la poudre est identique à celle décrite au paragraphe II.2.1. Les expériences ont été réalisées pour le BAM avec différents taux des fondants suivants : AlF_3, BaF_2, CaF_2, MgF_2, $Li_2B_4O_7$ et LiF. Les résultats obtenus sont reportés sur les courbes de la figure IV.1.

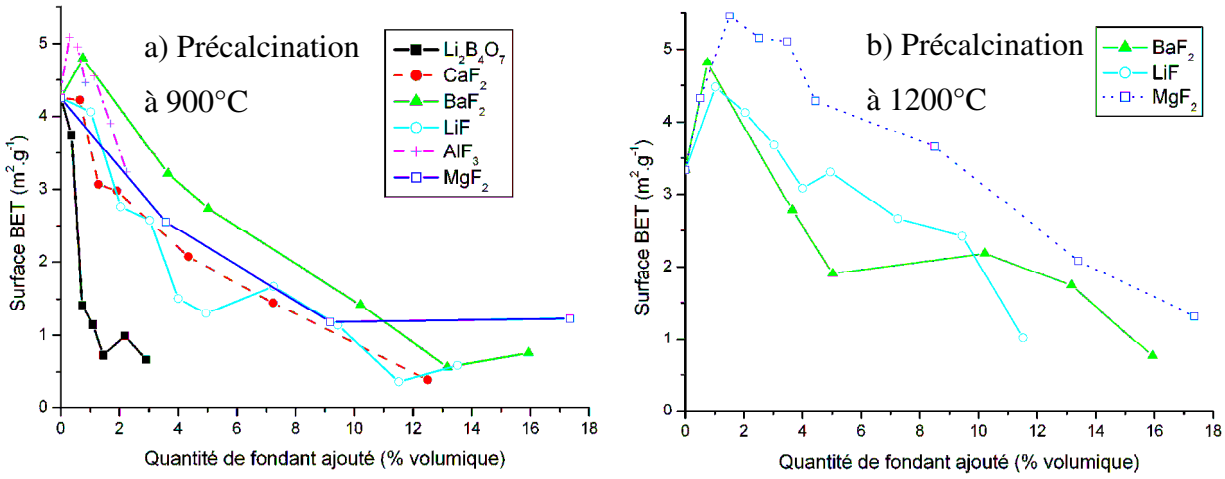


Fig. IV.1. Evolution de la surface spécifique (BET) (a) du BAM précalciné à 900°C puis calciné à 1400°C sous Ar/H_2 et (b) du BAM précalciné à 1200°C puis calciné à 1400°C sous Ar/H_2 en fonction de la quantité de fondant ajouté

Ces courbes montrent que l'ajout de fondant, quel qu'il soit parmi ceux utilisés, provoque une diminution de la surface spécifique de la poudre, de 4,4 $m^2.g^{-1}$ (sans ajout de fondant), à un minimum de 0,5 $m^2.g^{-1}$. Ce minimum est atteint pour 1,5% volumique de $Li_2B_4O_7$ et pour 13% de BaF_2. Les autres fondants atteignant ce même minimum pour des taux intermédiaires. Cette diminution, qui semble être proportionnelle au taux de fondant tant que le minimum n'est pas atteint, peut indiquer que les grains se densifient ou que les grains grossissent. Or, nous avons montré au paragraphe II.2 que les grains de BAM non adjuvanté présentent une surface irrégulière et poreuse. Il est donc probable, que l'ajout de fondant peut expliquer la forte diminution de surface spécifique en deux étapes : dans un premier temps, par une densification des particules de poudre de luminophore qui peut être vérifiée par porosimétrie, puis dans un second temps par un grossissement des grains qui sera vérifié par analyse granulométrique.

Toutefois, pour les fondants AlF_3, BaF_2 et CaF_2, une légère augmentation de la surface spécifique est observée pour un ajout inférieur à 1,5% volumique. Nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène qui pourra être interprété par des analyses complémentaires.

1.2) Analyse granulométrique du BAM adjuvanté

Pour ces analyses, le protocole opératoire choisi pour déterminer la répartition granulométrique de la poudre est celle décrite au paragraphe II.2.1 et les fondants utilisés sont identiques à ceux du paragraphe précédent. Les résultats obtenus sont représentés sur les courbes de la figure IV.2.

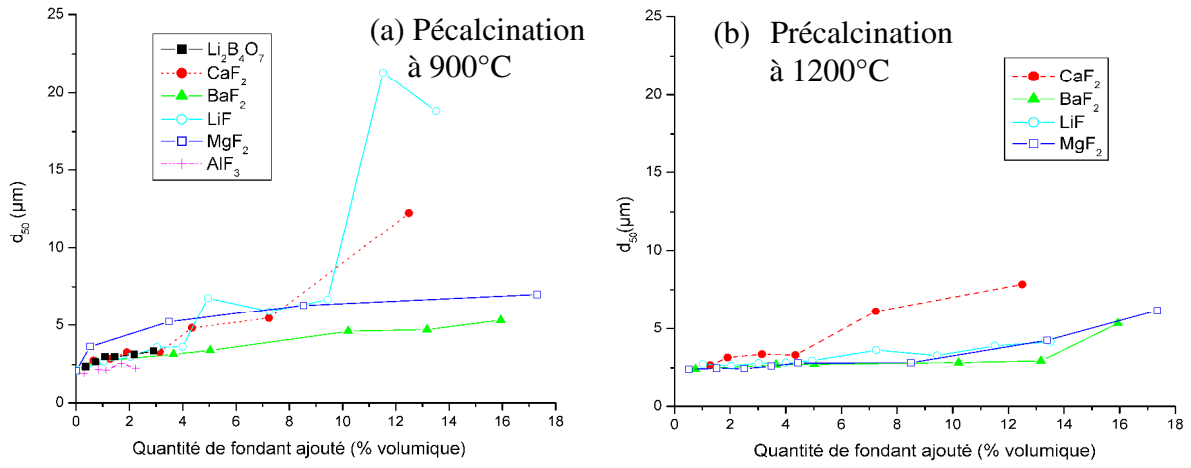


Fig. IV.2. Evolution du diamètre médian d_{50} (a) du BAM précalciné à 900°C puis calciné à 1400°C sous Ar/H_2 et (b) du BAM précalciné à 1200°C puis calciné à 1400°C sous Ar/H_2, en fonction de la quantité de fondant ajouté

Comme le suggéraient les résultats des analyses BET, les courbes de la figure IV.2.a montrent que les grains de BAM grossissent quel que soit le fondant utilisé. Dans un premier temps et pour tous les fondants sauf MgF_2, ce grossissement est faible, le diamètre médian (d_{50}) de la poudre passe de 2,1 µm à 3,3 µm en moyenne.

Puis, à partir de 4% volumique d'ajout, le LiF se distingue des autres fondants. En effet, alors que le d_{50} des poudres de luminophore continue à croître de façon monotone, le d_{50} du BAM avec ajout de LiF augmente brutalement pour environ 5% volumique d'ajout et une nouvelle fois pour 9,5% volumique.

Ainsi il semblerait que l'interaction entre LiF et le précurseur de luminophore soit de nature différente de celle des autres couples fondant-BAM.

En ce qui concerne MgF_2, celui-ci provoque au contraire, une subite augmentation du d_{50} pour un faible ajout de fondant (moins de 3,5% volumique), puis les grains grossissent peu au-delà de cette quantité.

Afin de déterminer si les fondants affectent la taille des grains de poudre de BAM et de précurseur de la même manière, nous avons réalisé l'expérience suivante. Le fondant est ajouté, non plus au précurseur pré-traité à 900°C, mais au BAM obtenu sous air à 1200°C (BAM-1200), c'est à dire « juste formé ». Les courbes représentant les résultats de granulométrie obtenus sur ces nouvelles poudres sont reportées sur la figure 2.b.

Les fondants CaF_2 et BaF_2 semblent avoir une action identique sur la poudre de précurseur de BAM pré-traitée à 900°C et sur le BAM-1200. En effet, l'évolution du d_{50} des deux poudres, en fonction de la quantité de ces fondants ajoutés, est comparable.

Cependant les fondants MgF_2 et surtout LiF n'ont pas la même action sur la poudre de BAM pré-traité à 900°C et sur le BAM-1200. Tout d'abord, en ce qui concerne MgF_2, celui-ci a relativement peu d'effet sur le BAM-1200, contrairement au BAM pré-traité à 900°C, en dessous de 8,5% volumique. Enfin, alors que la taille des grains de BAM augmentait spectaculairement (800%), dans le cas d'ajout de LiF au BAM pré-traité à 900°C, celle-ci est beaucoup moins influencée (augmentation de 70%), dans le cas de l'ajout de LiF au BAM-1200.

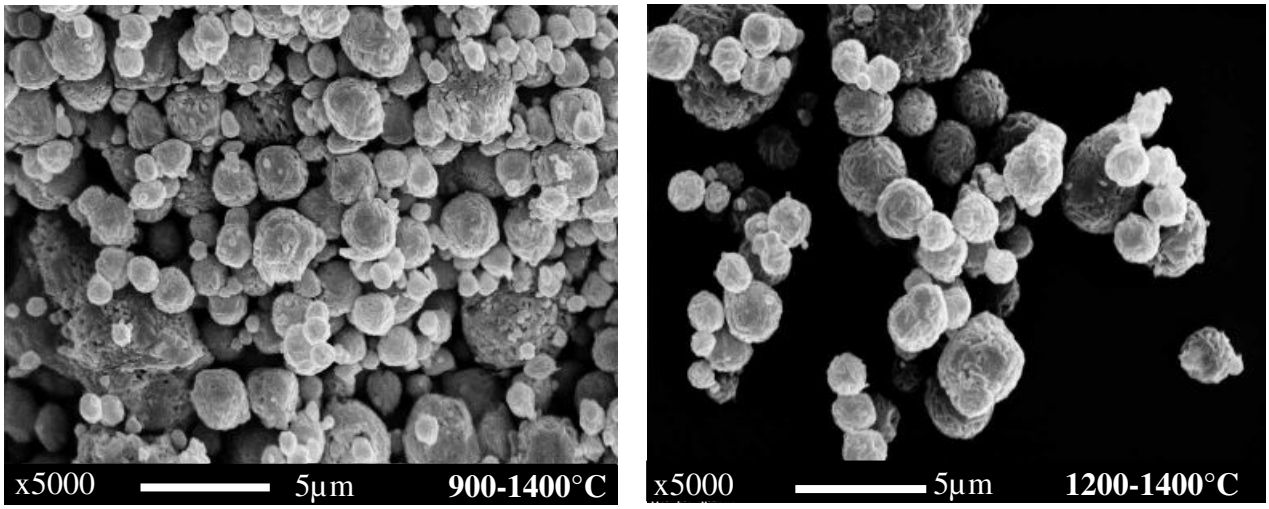
Ainsi, ceci montre que MgF_2 et LiF agissent beaucoup plus sur l'oxyde mixte amorphe que sur le BAM lui-même contrairement aux deux autres fondants, qui agissent de la même manière sur les deux poudres.

Les analyses dilatométriques confirmeront cette constatation

2. Action des fondants sur la forme des grains de poudre de BAM

Afin d'examiner l'effet des fondants sur la morphologie des particules de BAM, celles-ci ont été observées au microscope électronique à balayage.

Pour rappel, la figure IV.3 présente la morphologie des poudres de BAM après calcination sans ajout de fondant.



a) Micrographie d'un comprimé de BAM précalciné à 900°C puis calciné à 1400°C

b) Micrographie d'un comprimé de BAM précalciné à 1200°C puis calciné à 1400°C

Fig. IV.3. Micrographies de comprimés de BAM a) précalciné à 900°C, b) précalciné à 1200°C, sous air pendant 2 h, puis calcinés à 1400°C sous argon pendant 2 h

Ces micrographies montrent qu'à l'issue du second traitement thermique à 1400°C la morphologie de la poudre est identique, quelle que soit la température de précalcination, 900 ou 1200°C. En effet dans les deux cas présentés, les grains ont conservé la forme sphérique du précurseur de précurseur et leur taille varie entre 0,5 et 5 µm.

Les deux poudres présentent tout de même une légère différence : des reliefs apparaissent à la surface des grains de poudres prétraités à 1200°C, leur donnant l'aspect de « pelotes de laine ».

Cette morphologie semble due à une cristallisation ordonnée à plus grande distance sur la surface des grains précalcinés à 1200°C, par rapport à ceux précalcinés à 900°C.

Lorsqu'une faible quantité de fondant est ajoutée au BAM précalciné, typiquement moins de 1,5% volumique, la morphologie de la poudre change. L'enveloppe des grains demeure sphérique, mais ceux-ci sont composés d'amas de plaquettes hexagonales de taille inférieure à 1 µm. Les figures IV.4.a et IV.4.b, présentant la morphologie des grains de poudre de BAM

typiquement observée lors d'un ajout de 0,5 et 1,5% de fondant. Pour illustrer ceci, l'exemple de MgF_2 a été choisi.

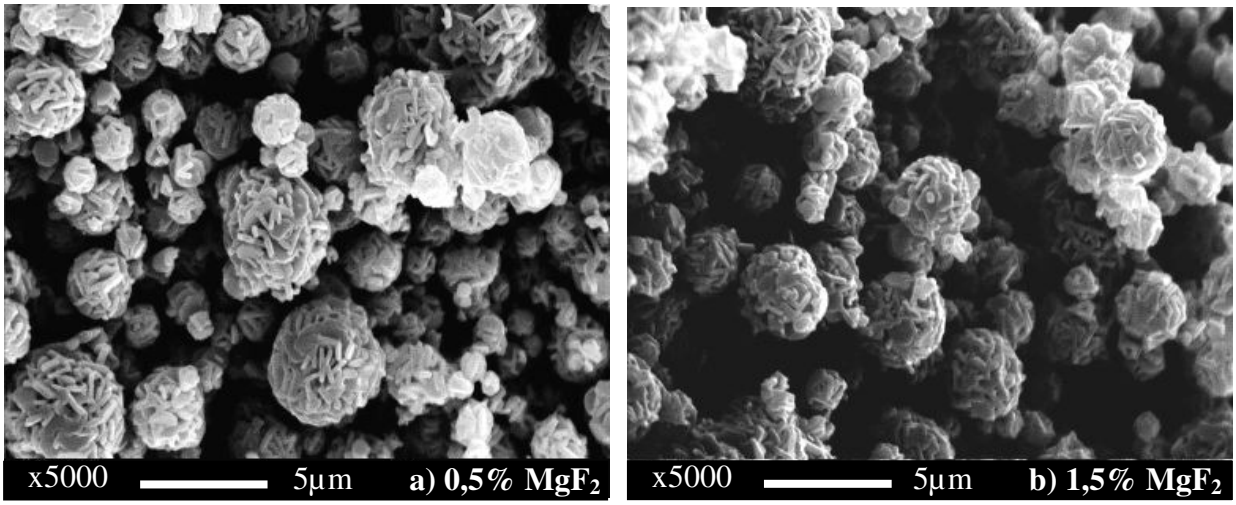
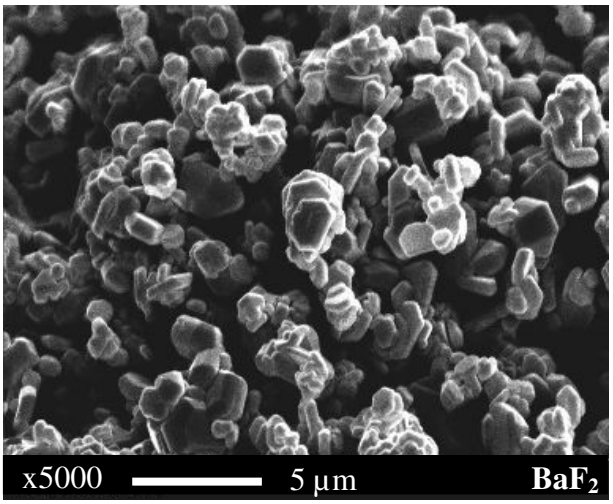


Fig. IV.4. Micrographies de comprimés de BAM sol-sel précalcinés à 1200°C sous air pendant 2 h puis calcinés à 1400°C sous argon pendant 1 h avec a) 0,5% et b) 1,5% volumique de MgF_2

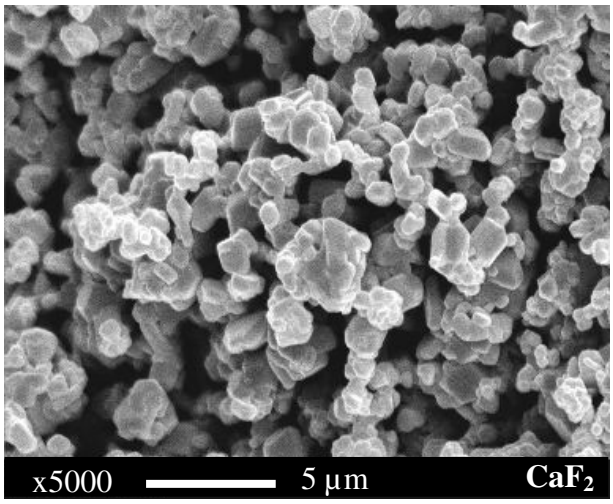
Il est possible que chaque grain subisse une transformation individuelle ce qui expliquerait pourquoi l'enveloppe de ceux-ci présente une taille comprise entre 0,5 et 5 µm, comme les grains de poudre de BAM traités dans les mêmes conditions, mais sans ajout de fondant. Cependant l'apparition de ces plaquettes ne semble effective qu'en surface et les plaquettes demeurent liées entre elles.

En revanche, ajoutés en plus forte quantité, les fondants conduisent à des poudres de morphologie très différentes, comme le montrent les figures IV.5.a à IV.5.e et IV.6.a à IV.6.e. Certains fondants, tels BaF_2 et MgF_2, conduisent principalement à des plaquettes de forme arrondie dont la taille est comprise entre 0,5 et 5 µm, CaF_2 entraîne la formation de plaquettes et de parallélépipèdes anguleux de 0,5 à 3 µm, quant à $Li_2B_4O_7$, il conduit à des plaquettes hexagonales de 0,5 à 5 µm. De plus l'ajout de 4,1% de LiF au précurseur précalciné à 1200°C (Fig. IV.6.e) engendre des grains de luminophore dont la morphologie est proche de celle présentée sur la figure IV.4.a (sphères constituées de plaquettes), tandis que le même fondant, utilisé dans les mêmes quantités, mélangé au précurseur pré-calciné à 900°C, entraîne la formation de plaques hexagonales de 2 à 10 µm.
En revanche, pour les autres fondants, la température n'a pas d'influence significative sur la morphologie du BAM.

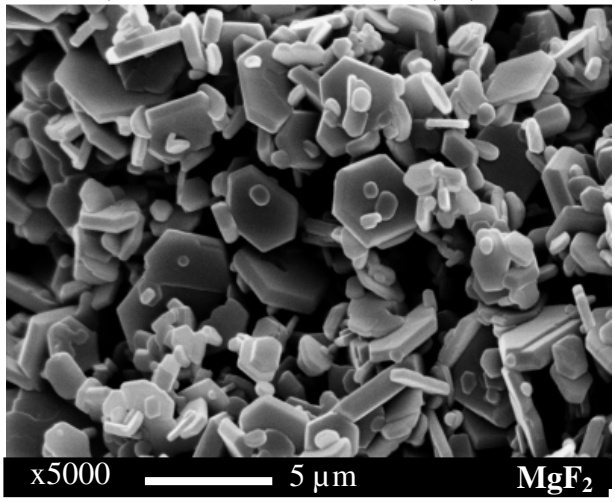
Précalcination 900°C – Calcination 1400°C



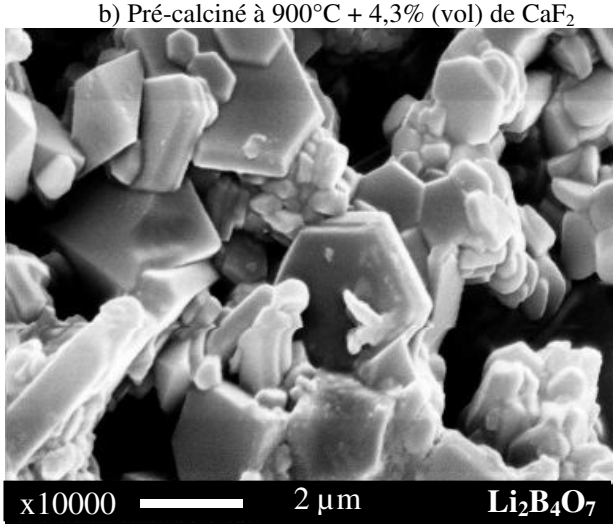
a) Pré-calciné à 900°C + 3,7% (vol) de BaF_2



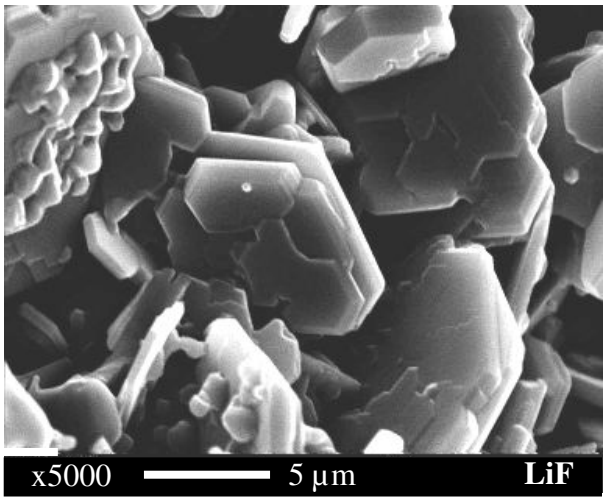
b) Pré-calciné à 900°C + 4,3% (vol) de CaF_2



c) Pré-calciné à 900°C + 4,5% (vol) de MgF_2



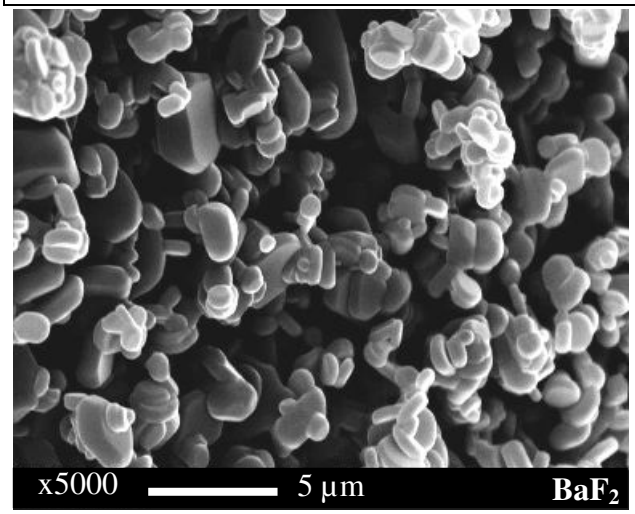
d) Pré-calciné à 900°C + 2,9% (vol) de $Li_2B_4O_7$



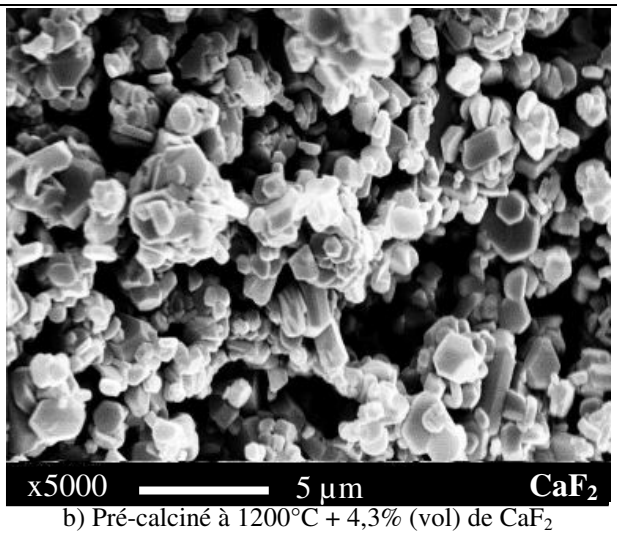
e) Pré-calciné à 900°C + 4,1% (vol) de LiF

Fig. IV.5. Micrographies de comprimés de BAM, prétraité à 900°C puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h avec différents ajouts de fondant

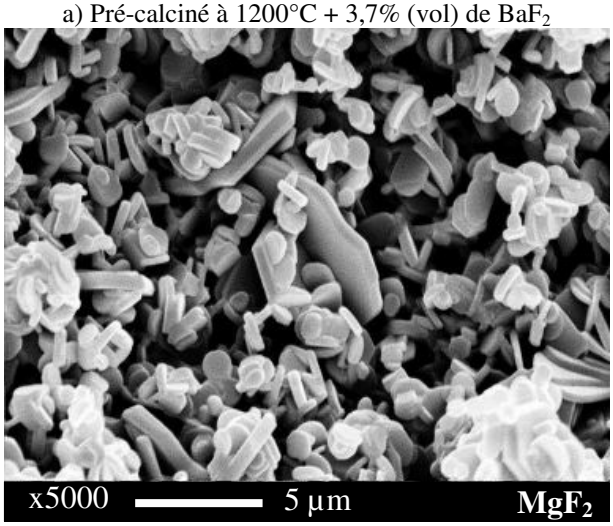
Précalcination 1200°C – Calcination 1400°C



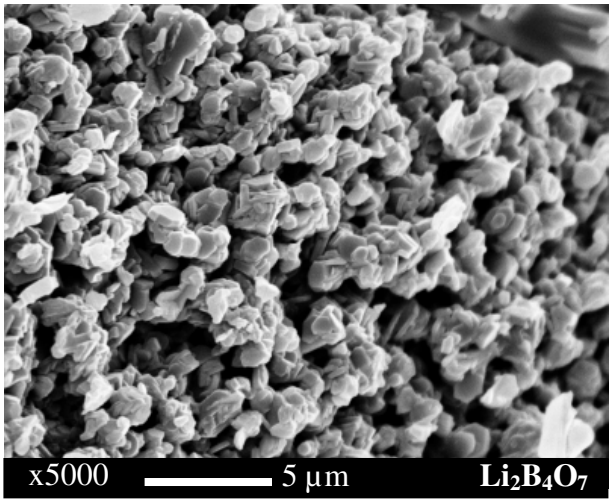
a) Pré-calciné à 1200°C + 3,7% (vol) de BaF_2



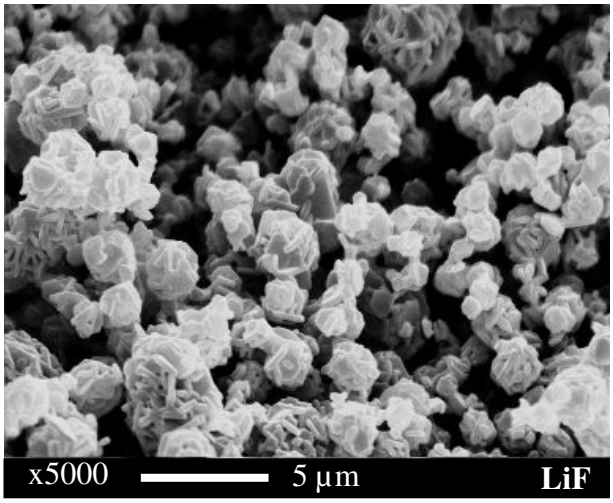
b) Pré-calciné à 1200°C + 4,3% (vol) de CaF_2



c) Pré-calciné à 1200°C + 4,5% (vol) de MgF_2



d) Pré-calciné à 1200°C + 2,9% (vol) de $Li_2B_4O_7$



e) Pré-calciné à 1200°C + 4,1% (vol) de LiF

Fig. IV.6. Micrographies de comprimés de BAM, prétraité à 1200°C, puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h avec différents ajouts de fondants.

Le tableau IV.1 présente l'ensemble de ces observations.

Fondant	Quantité de fondant	Pré-calcination	Forme des particules	Taille des particules
BaF_2	3,7 %	900°C	Plaquettes hexagonales + parallélépipèdes aux arrêtes arrondies	0,5 à 3 µm
BaF_2	3,7 %	1200°C	Plaquettes arrondies + parallélépipèdes aux arrêtes arrondies	0,5 à 5 µm
CaF_2	4,3 %	900°C	Plaquettes + parallélépipèdes aux arrêtes arrondies	0,5 à 3 µm
CaF_2	3,2 %	1200°C	Plaquettes + parallélépipèdes aux arrêtes arrondies	0,5 à 3 µm
MgF_2	4,5 %	900°C	Majorité de plaquettes hexagonales + quelques-unes arrondies	0,5 à 7 µm
MgF_2	4,5 %	1200°C	Majorité de plaquettes arrondies + quelques-unes hexagonales	0,5 à 7 µm
$Li_2B_4O_7$	2,9 %	900°C	Plaquettes hexagonales Observation de liens entre les grains	0,5 à 3 µm
$Li_2B_4O_7$	2,9 %	1200°C	Plaquettes hexagonales Observation de liens entre les grains	0,5 à 2,5 µm
LiF	4,1 %	900°C	Plaquettes anguleuses avec des « marches »	2 à 10 µm
LiF	4,1 %	1200°C	Amas de plaquettes anguleuses avec enveloppe sphérique	0,5 à 3 µm

Tab. IV.1 Récapitulatif des morphologies observées selon la température de pré-traitement et le fondant utilisé (entre 2,7 et 4,5% volumique d'ajout selon le fondant)

Ce tableau montre que la morphologie des poudres obtenues n'est pas influencée par la température de prétraitement, pour tous les fondants étudiés, hormis LiF.

De plus, l'utilisation de BaF_2 ou CaF_2 à un pourcentage volumique proche de 4 %, entraîne la formation d'une poudre présentant à la fois des plaquettes et des parallélépipèdes aux arêtes arrondies et dont la taille est comprise entre 0,5 et 5 µm.

L'ajout de MgF_2 à hauteur de 4,5% volumique, conduit à la formation d'une poudre constituée uniquement de plaquettes, dont la plupart présente une forme arrondie, les autres étant hexagonales.

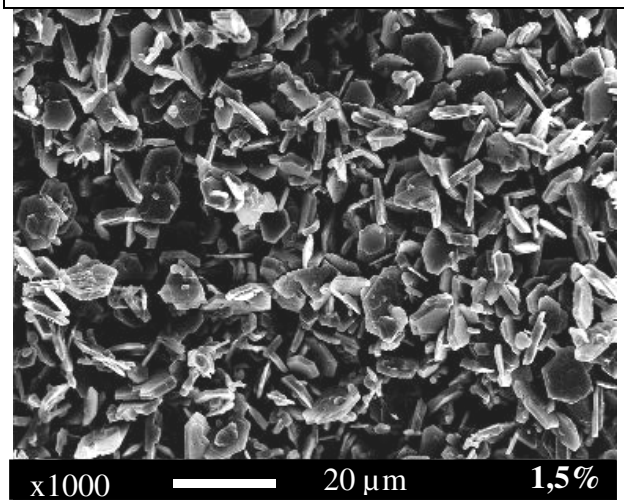
Les fondants à base de lithium quant à eux, conduisent, à partir des particules sphériques de la poudre initiale, à des plaquettes parfaitement hexagonales lorsque le prétraitement est effectué à 900°C. De plus dans le cas de LiF, la taille de ces plaquettes peut atteindre 10 µm, soit cinq fois plus que le diamètre d'un grain de poudre de précurseur.

En revanche, si le prétraitement est effectué à 1200°C, la poudre de luminophore résultante est constituée d'amas de plaquettes anguleuses englobées dans une enveloppe sphérique.

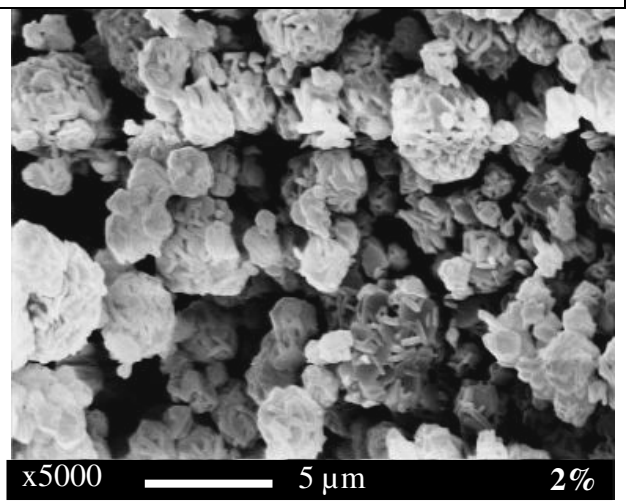
Ces observations semblent donc confirmer la particularité observée lors des analyses granulométriques, quant à l'effet de LiF sur le précurseur de luminophore prétraité à 900°C.

Afin de confirmer ceci, de nouvelles observations MEB ont été effectuées sur tous les échantillons de luminophores. Les figures IV.7 et IV.10 présentent les résultats les plus significatifs.

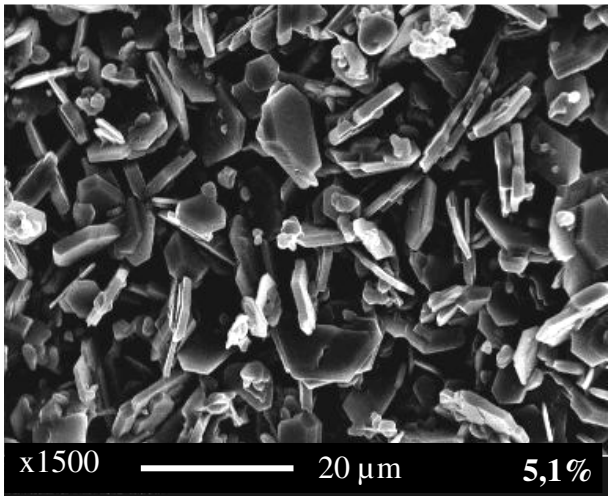
Précalcination 900°C	Fondant : LiF	Précalcination 1200°C



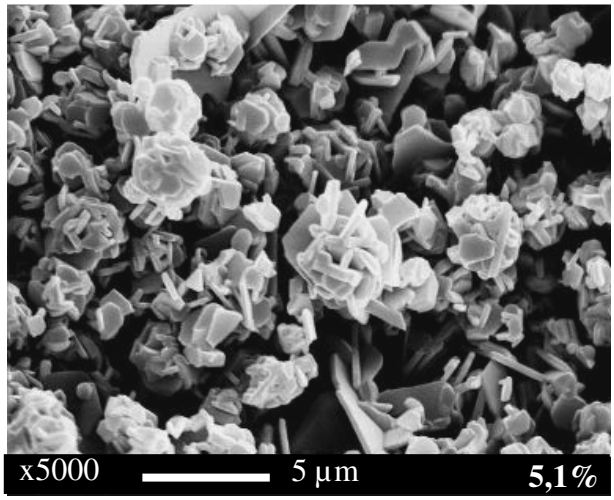
1a) Précalciné à 900°C + 1,5% (vol) de LiF



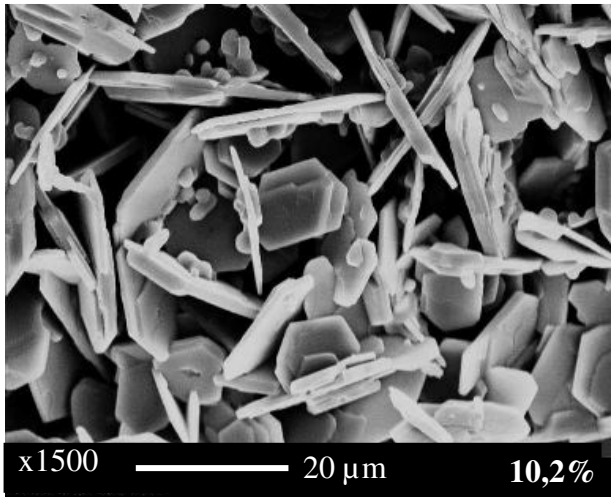
1b) Précalciné à 1200°C + 2% (vol) de LiF



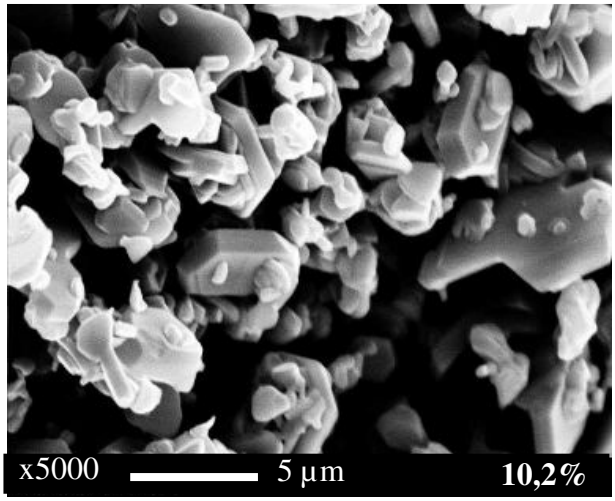
2a) Précalciné à 900°C + 5,1% (vol) de LiF



2b) Précalciné à 1200°C + 5,1% (vol) de LiF



3a) Précalciné à 900°C + 10,2% (vol) de LiF



3b) Précalciné à 1200°C + 10,2% (vol) de LiF

Fig. IV.7. Micrographies de BAM avec ajout de LiF, prétraité à 900 (figures a) ou 1200°C (figures b), puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h.

La figure IV.7 présente les micrographies de BAM avec ajout de LiF prétraité à 900°C pour la colonne de droite (figures notées 1a à 3a) et pré-traité à 1200°C pour la colonne de gauche (figures notées 1b à 3b).

L'examen de ces micrographies confirme que LiF agit différemment sur la poudre de précurseur selon sa température de précalcination. En effet, si dans les deux cas des plaquettes hexagonales se forment sous l'action de ce fondant, leur formation est beaucoup plus spectaculaire lorsqu'elle se fait à partir d'une poudre prétraitée à 900°C.

Dans ce cas, dès 1,5% de fondant ajouté, la poudre de luminophore est constituée de plaquettes hexagonales complètement dissociées dont la taille varie entre 1 et 10 µm. Lorsque la quantité de fondant ajouté augmente, la longueur et la largeur des plaquettes augmentent tandis que leur épaisseur reste stable, autour de 1 µm.

Des micrographies à plus fort grossissement sont présentées sur les figures IV.8.a et IV.8.b.

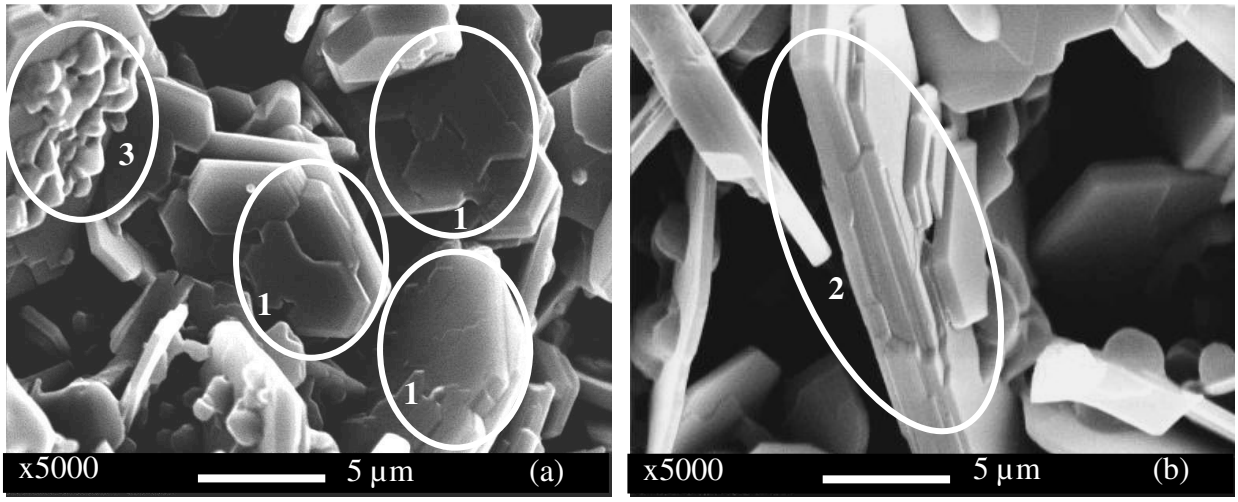


Fig. IV.8. Micrographies de BAM avec ajout de, (a) 4,1% et (b) 10,2% de LiF, prétraité à 900, puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h.

Cette figure montre très bien l'aspect des plaquettes de BAM formées avec ajout de LiF. On distingue en effet clairement des marches sur la surface des plaquettes (zones 1) et des stries sur leur épaisseur (zone 2). Il semble donc que les plaquettes croissent par couches successives.

De plus, dans la zone 3 de la figure IV.8.a, « un résidu » semble être collé à la surface d'une plaquette. D'après sa morphologie, il est improbable que cette phase résiduelle soit du BAM cristallisé. En revanche, il est plausible que ce soit une phase étrangère détectée en DRX (cf. III.4.1) en l'occurrence $BaAl_2O_4$.

Ce type de microstructure a également été observé, notamment lors de l'ajout de MgF_2. Les figures IV.9 et IV.10 présentent des micrographies d'un BAM prétraité à 900°C puis calciné à 1400°C en présence de 9,2% volumique de MgF_2.

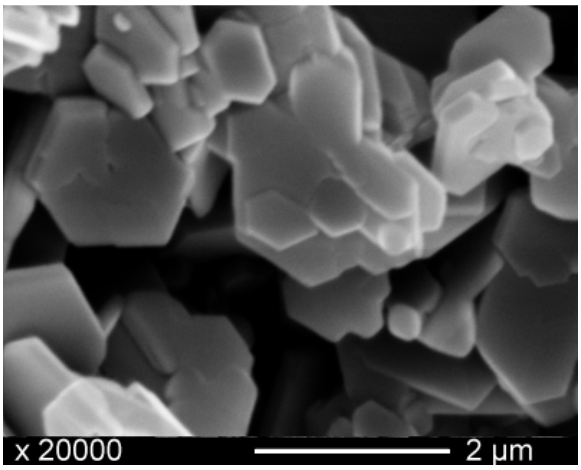


Fig. IV.9. Micrographie de BAM prétraité à 900°C sous air, puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h en présence de 9,2% volumique de MgF_2

Ainsi il semble que le mode de croissance envisagé pour le BAM en présence de LiF soit celui ayant lieu avec tous les fondants présentant une phase liquide lors du traitement thermique. La phase « fondue » apparaît également à la surface du grain se situant au centre de la figure IV.10. Un grossissement de cette zone a été réalisé sur cette même figure IV.10.

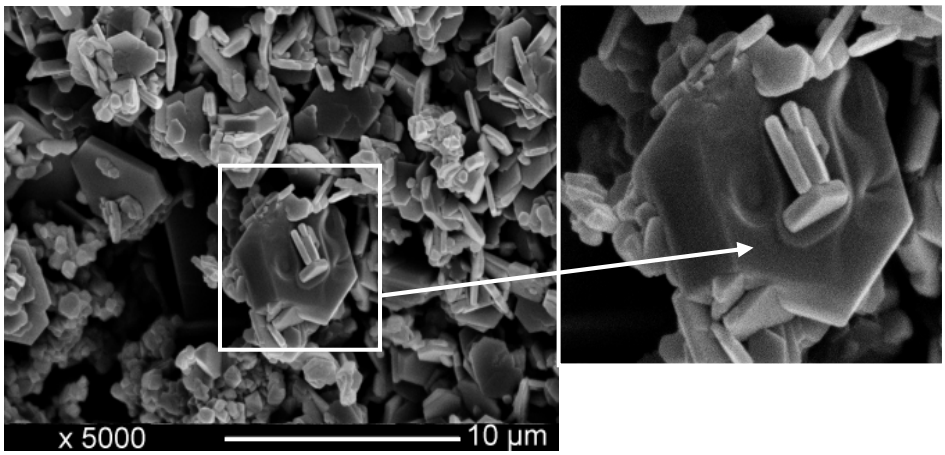


Fig. IV.10. Micrographie de BAM prétraité à 900°C sous air, puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h en présence de 9,2% volumique de MgF_2

Des expériences de MEB avec détection des électrons rétrodiffusés ont été réalisées sur le BAM avec ajout de 2,9% de $Li_2B_4O_7$. Les micrographies obtenues sont représentées sur les figures IV.11.a et IV.11.b.

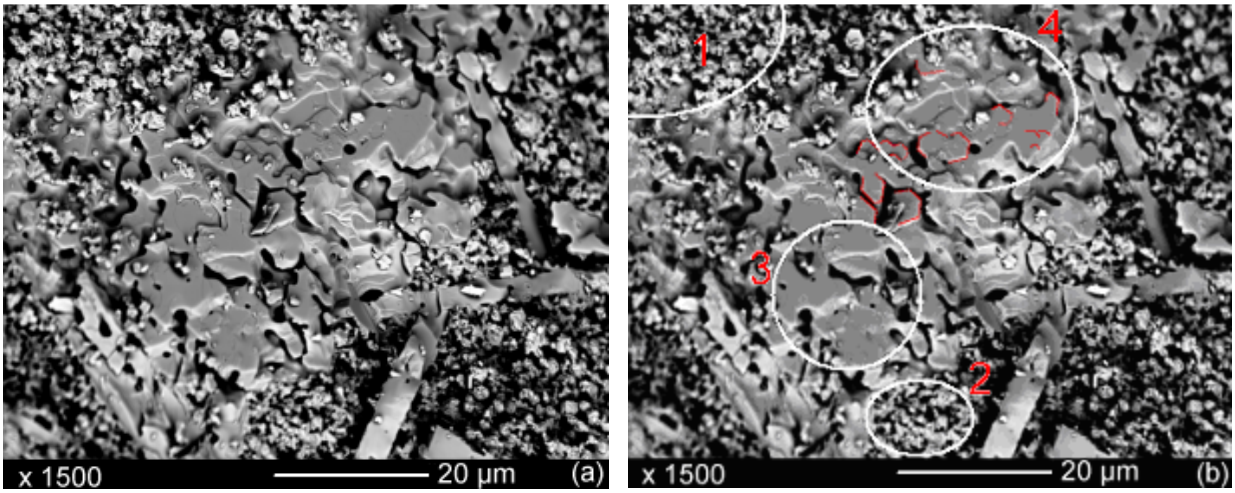


Fig. IV.11. Micrographies en électrons rétrodiffusés de BAM prétraité à 1200°C sous air, puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h en présence de 2,9% volumique de $Li_2B_4O_7$. (a) micrographie brute et (b) micrographie annotée

L'intérêt de cette expérience vient du fait que le contraste observé sur les micrographies acquises avec détection des électrons rétrodiffusés, est principalement dû à la masse atomique des éléments : une partie de l'image sera d'autant plus claire que l'atome est lourd et réciproquement.

Or, sur cette micrographie, il apparaît que les grains clairs (zones 1 et 2 de la figure IV.11.b), sont des grains de BAM. En effet, certains éléments constitutifs du BAM sont des éléments lourds : Ba, Eu. En revanche, les zones 3 et 4 de la figure IV.11.b, qui sont relativement planes, sont plus sombres que les grains des zones 1 et 2. Cette zone dense est donc constituée d'éléments en moyenne plus légers que ceux du BAM. Ainsi il est possible d'attribuer cette région au fondant, globalement plus léger que le BAM et pouvant présenter ce type de morphologie.

Par ailleurs, au cœur de cette zone plus dense, des formes hexagonales apparaissent. Elles sont surlignées sur la figure IV.11.b. Il semble que des plaquettes de BAM soit recouvertes par le fondant. Ces plaquettes ont un diamètre allant de 2 à 5 µm, tandis que les grains de BAM se situant en dehors de la zone dense ont un diamètre compris entre 0,5 et 2,5 µm (cf. Fig. IV.6 et Tab. IV.1). Il apparaît donc que les plaquettes enrobées de fondant sont plus de deux fois plus grosses que les autres. Ceci nous permet de formuler une hypothèse quant à la formation et au grossissement des plaquettes.

En effet, il est possible que les plaquettes de BAM se construisent par dissolution dans une phase étrangère, suivi d'une précipitation sur une phase de BAM déjà existante et

préférentiellement sur les faces $(1\bar{1}00)$, $(10\bar{1}0)$ et $(01\bar{1}0)$ (selon les indices de Miller) pour des raisons thermodynamiques.

La figure IV.12 présente schématiquement ce qui semble être le processus de croissance d'un grain de BAM en présence d'un fondant (LiF, $Li_2B_4O_7$, AlF_3 ou MgF_2), lors de sa calcination à 1400°C, suite à un pré-traitement à 900°C.

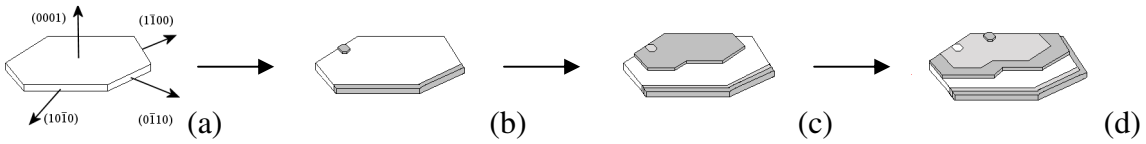


Fig. IV.12. Modèle supposé de la croissance des grains de BAM en présence d'un fondant (LiF, $Li_2B_4O_7$, AlF_3 ou MgF_2), lors de sa calcination à 1400°C suite un pré-traitement à 900°C, en gris foncé, portion du cristal nouvellement formé, en gris clair, portion du cristal formé à l'étape précédente.

En revanche, l'ajout des fondants BaF_2 et CaF_2, ne provoque ni la formation de plaquettes de BAM d'une taille supérieure à 3 µm (cf. Tab. 1), ni l'apparition d'une phase « résiduelle » fondue.

Les micrographies de la figure IV.13 illustrent ceci avec l'exemple de l'ajout de BaF_2 à du BAM prétraité à 900°C pour la colonne de droite (figures notées 1.a à 3.a) et prétraité à 1200°C pour la colonne de gauche (figures notées 1.b à 3.b).

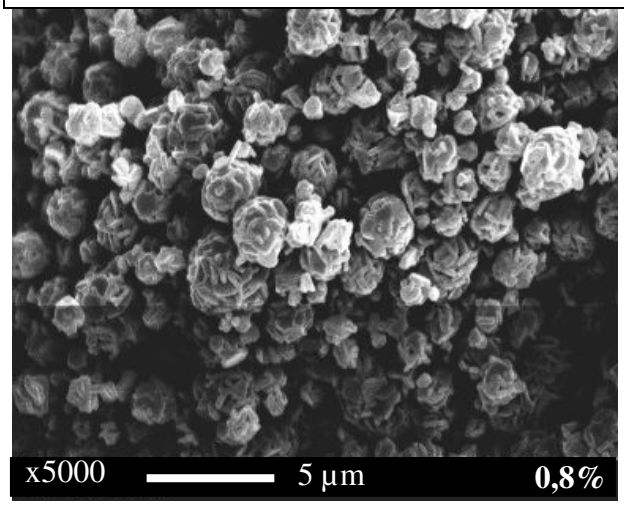
Tout d'abord, contrairement aux fondants LiF, $Li_2B_4O_7$ ou MgF_2 étudiés précédemment, l'influence de la température du prétraitement est très faible. En effet, les micrographies IV.13 1.a à 3.a sont semblables aux micrographies IV.13 1.b à 3.b respectivement.

Pour les faibles quantités de fondants, inférieures à 1,5%, les micrographies montrent des grains de BAM à enveloppe sphérique constitués de plaquettes entremêlées, comme nous l'avons déjà vu sur la figure IV.4. Ce type de morphologie se retrouve, quelle que soit la température du prétraitement thermique, 900°C et 1200°C.

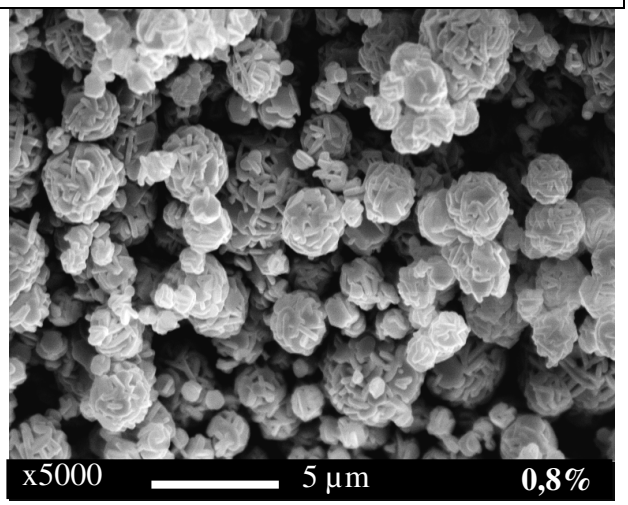
Puis, lorsque la quantité de fondant augmente, les grains se dissocient et la poudre de BAM est alors constituée uniquement de plaquettes hexagonales de diamètre inférieur à 5 µm.

Enfin, à forte teneur en fondant, en plus des plaquettes hexagonales de BAM, des grains polyédriques se sont formés. Compte tenu de la présence de $BaAl_2O_4$, détecté par DRX (Cf. chapitre III), ces grains sont attribués à cette phase.

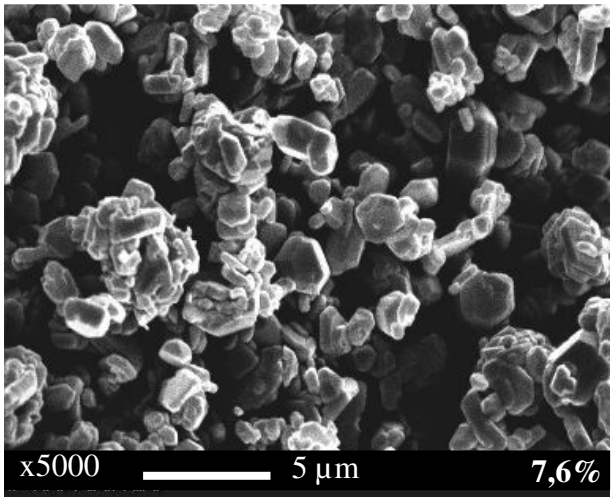
Précalcination 900°C	BaF_2	Précalcination 1200°C



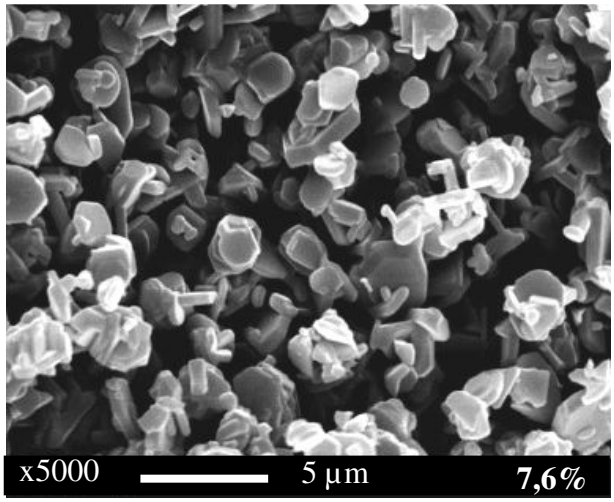
1a) Pré-calciné à 900°C + 0,8% (vol) de BaF_2



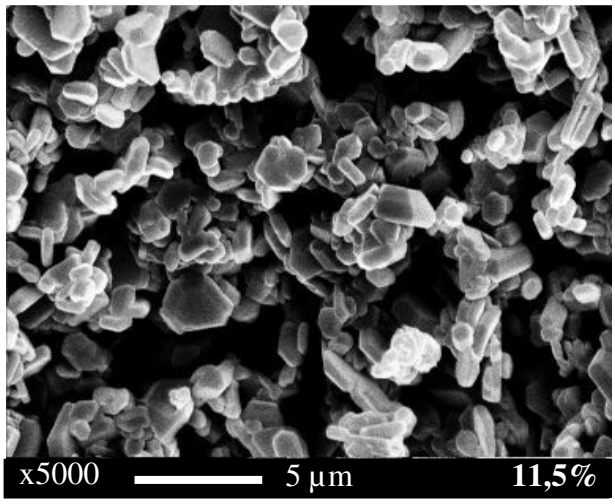
1b) Pré-calciné à 1200°C + 0,8% (vol) de BaF_2



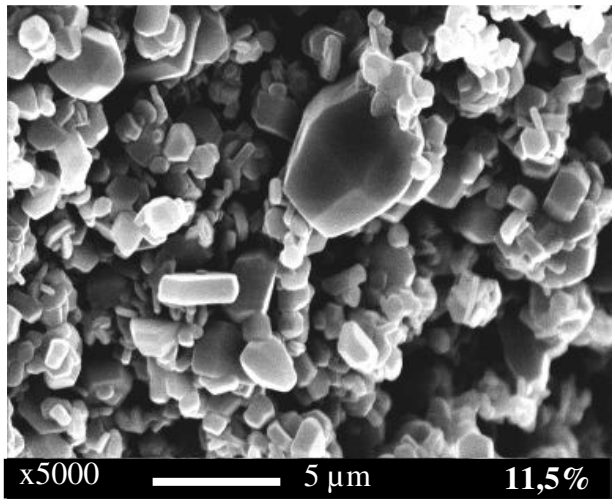
2a) Pré-calciné à 900°C + 7,6% (vol) de BaF_2



2b) Pré-calciné à 1200°C + 7,6% (vol) de BaF_2



3a) Pré-calciné à 900°C + 11,5% (vol) de BaF_2



3b) Pré-calciné à 1200°C + 11,5% (vol) de BaF_2

Fig. IV.13. Micrographies de BAM avec ajout de BaF_2, pré-traité à 900 (figures a) ou 1200°C (figures b), puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h.

Enfin, la courbe d'analyse granulométrique de CaF_2 (Fig. 2) montre la croissance des grains. En réalité, la figure IV.14, montre que ce grossissement est du à l'agglomération des grains de BAM et non à la croissance des plaquettes, comme c'est le cas lors de l'ajout de LiF.

Précalcination 900°C	**BaF_2**	**Précalcination 1200°C**

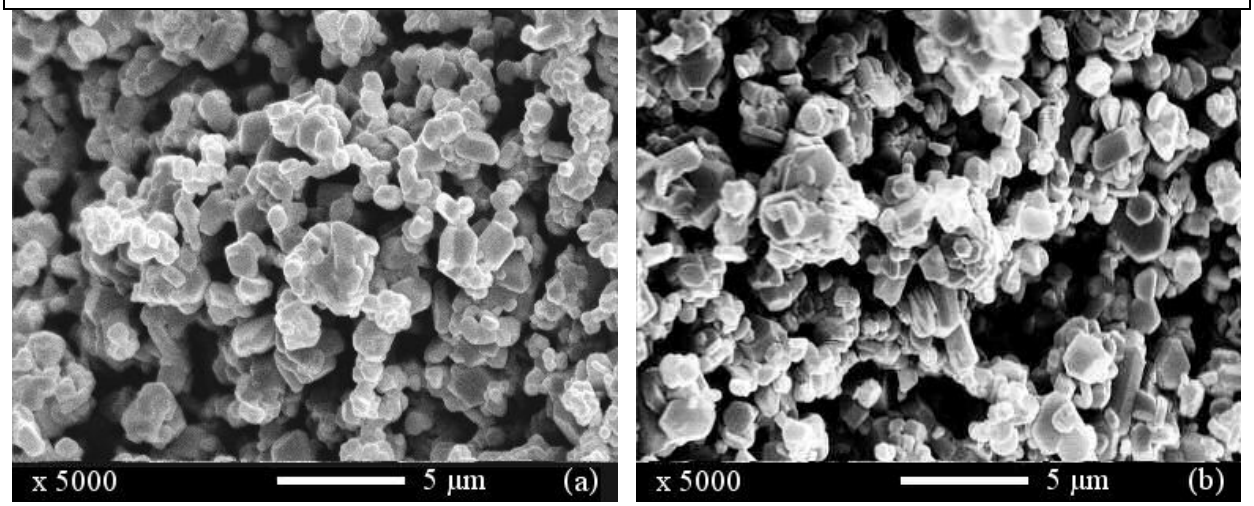


Fig. IV.14. Micrographies de BAM avec ajout de **4,35%** de CaF_2, pré-traité à 900°C (figure a) ou 1200°C (figure b), puis calciné à 1400°C sous argon pendant 1 h.

Un nombre important de fondant ont très peu voire pas d'effet sur la morphologie du BAM (cas de Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, $BaCl_2$, NaCl…).

Les fondants ayant une température de fusion inférieure à la température de cristallisation du BAM, tels (LiF et $Li_2B_4O_7$), du fait de la présence d'une phase liquide ont une très forte réactivité et entraînent une transformation morphologique importante même à faible taux d'ajout. La formation de plaquettes hexagonales de trop grande taille ou d'un frittage de la poudre est alors problématique pour l'application industrielle du luminophore.

Enfin, l'ajout de fondants ayant une température de fusion supérieure à celle de cristallisation du BAM tels (BaF_2, CaF_2, MgF_2 et AlF_3) entraîne une transformation mesurée de la poudre permettant un meilleur contrôle de la taille finale des grains. A faible taux de fondant les grains sont sphériques et constitués de plaquettes bien cristallisées et à fort taux de fondant, les grains ont une forme de plaquettes hexagonale dont la taille augmente avec la teneur en fondant.

3. Mode d'interaction entre le précurseur de BAM et les fondants

Les paragraphes précédents ont mis en évidence les différentes actions des fondants sur le précurseur de BAM, sans apporter d'explication. Ce qui suit a donc pour but de donner quelques éléments de réponse à l'aide d'analyses dilatométriques, expériences tout à fait originales, à notre connaissance, dans le domaine des luminophores.

3.1) Analyse dilatométrique : procédure expérimentale et analyse dilatométrique du BAM sans ajout

La dilatométrie est généralement utilisée pour suivre le retrait de matériaux céramiques, lors des opérations de frittage, pendant le traitement thermique. Ici le but est de suivre l'évolution de l'épaisseur d'un comprimé cylindrique de poudre de précurseur en fonction de la température pour les différents fondants et de suivre sa transformation en BAM. En effet, si un fondant n'a pas ou peu d'effet sur le luminophore, l'analyse dilatométrique ne présentera pas de différence avec celle obtenue pour un produit sans ajout. Dans le cas contraire, un réarrangement des grains de poudres devrait conduire à une variation dimensionnelle différente de celle d'un BAM sans ajout de fondant.
La technique de l'analyse dilatométrique est présentée en annexe 5.

a) Procédure expérimentale

Afin d'évaluer l'influence des différents fondants sur le BAM, des comprimés de 200 mg de poudre ont été préparés selon la méthode décrite en annexe 6. L'appareil employé est un TMA 9200 de SETARAM, le cycle thermique est identique à celui présenté sur la figure IV.15, et une masse de 5 g est appliquée sur le palpeur. Sa hauteur et sa masse sont mesurées puis le comprimé est introduit dans le dilatomètre conformément au schéma de la figure IV.16.

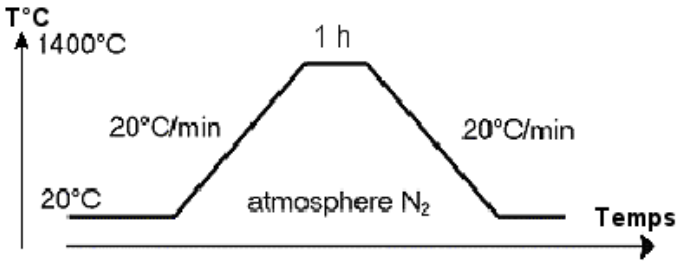


Fig. IV.15. Cycle thermique utilisé lors des expériences de dilatométrie

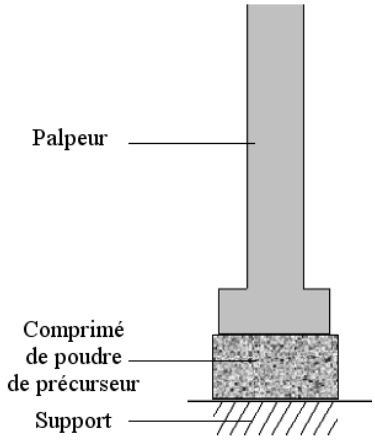


Fig. IV.16. Configuration du montage de dilatométrie, avec un comprimé de poudre de luminophore

La courbe obtenue lors de l'analyse dilatométrique du BAM est présentée sur la figure IV.17.

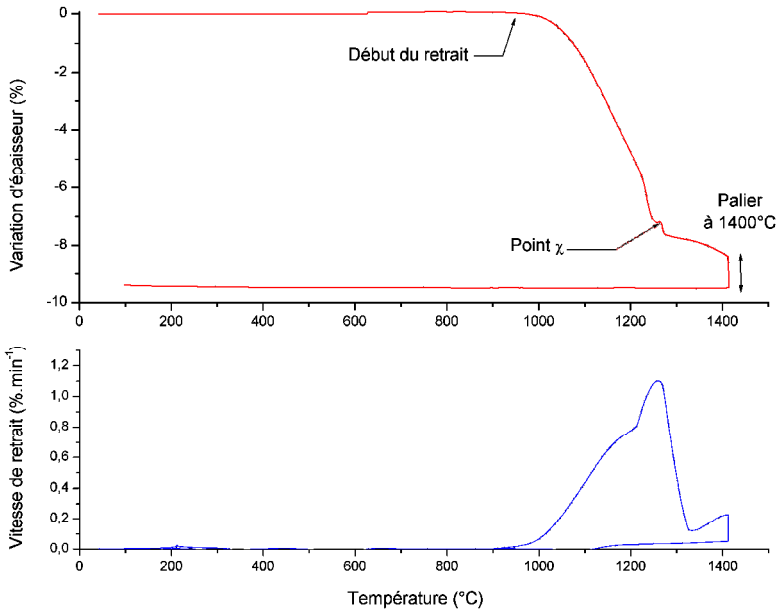


Fig. IV.17. Courbe dilatométrique du précurseur de BAM sans ajout, précalciné à 900°C et évolution de la vitesse du retrait pendant l'expérience

Jusqu'à 950°C environ, l'épaisseur mesurée du comprimé n'évolue pas. Puis un retrait s'amorce et sa vitesse augmente régulièrement entre 1080°C et 1200°C. Puis, le retrait et la vitesse de retrait augmentent brusquement jusqu'à 1270°C. A cette température, la vitesse de retrait diminue fortement et la courbe de retrait présente un point anguleux. Nous nommerons donc, le « point χ » le point anguleux sur la courbe de retrait où la vitesse de retrait est à son maximum. A partir de là, le retrait augmente légèrement jusqu'au début du palier et atteint un maximum à la fin de celui-ci. L'épaisseur du comprimé n'évolue plus significativement lors de la redescente en température.

Cette courbe montre donc que le comprimé de précurseur de BAM subit trois transformations lors du cycle thermique. Le premier entre 1000°C et 1200°C entraîne le plus fort retrait (3,5%), le second, entre 1200°C et le point χ, provoque un faible retrait mais à grande vitesse et enfin un dernier retrait lent et de faible amplitude, entre le point χ et la fin du palier, est la conséquence du troisième évènement.

b) Transformations physico-chimiques du précurseur de BAM lors du traitement thermique

Dans un premier temps, il est important de définir la nature des trois événements détectés lors de l'expérience de dilatométrie sur le BAM sans ajout de fondant. Ainsi, une analyse thermique différentielle couplée thermo gravimétrie (ATD-TG) a été menée dans les mêmes conditions opératoires que l'analyse dilatométrique. Les résultats de l'ATD et de la dilatométrie sont reportés sur la figure IV.18.

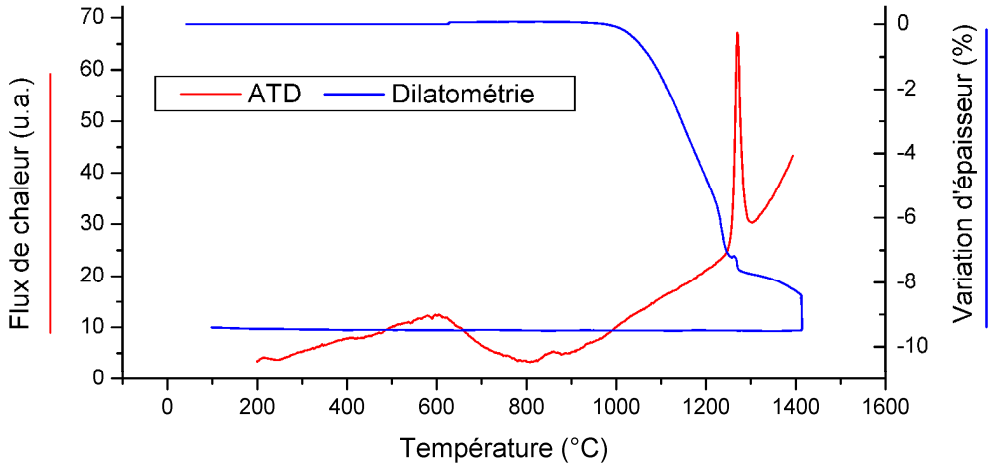


Fig. IV.18. Comparaison entre l'ATD et la dilatométrie du BAM sans ajout

Cette figure montre que le pic exothermique d'ATD, correspond au second retrait observé lors de l'analyse dilatométrique du BAM, entre 1200°C et le point χ. Or nous avons montré dans le paragraphe II.1.2 grâce à des analyses de DRX que ce pic est la manifestation de la cristallisation en BAM. Ainsi le second retrait est également la conséquence de la cristallisation du précurseur en BAM et le point χ témoigne de la fin de sa cristallisation.

De plus, lors des premier et troisième retraits, aucune variation de masse, ni pic exo ou endothermique ne sont observés lors de l'expérience d'ATD-TG. Ceci prouve qu'il n'y a pas de transformation de phase lors de ces deux retraits.

Tout ceci semble montrer, que les premier et troisième retraits sont dus à des réarrangements de la matière au cours du traitement thermique.

Tout d'abord, le premier est probablement le résultat d'une élimination de la porosité des grains de précurseur avec l'augmentation de la température (début de frittage). En effet, la figure II.6 du paragraphe II.2.2 montre que la surface spécifique de la poudre de précurseur diminue de 60% entre 900°C et 1100°C et de 80% entre 1100°C et 1200°C et la figure II.7 du paragraphe II.2.2 montre la diminution de la porosité interne de la poudre lorsque la température du traitement thermique augmente.

Enfin, le dernier retrait est la conséquence d'une nouvelle densification, plus faible que lors du premier retrait, accompagné d'un réarrangement des grains de BAM, avec sans doute un faible grossissement. Ceci expliquerait l'aspect « pelote de laine » des grains de BAM observé au MEB. La figure IV.19 présente la porosité de deux comprimés de BAM le premier ayant subi un traitement thermique à 1200°C et le second à 1400°C.

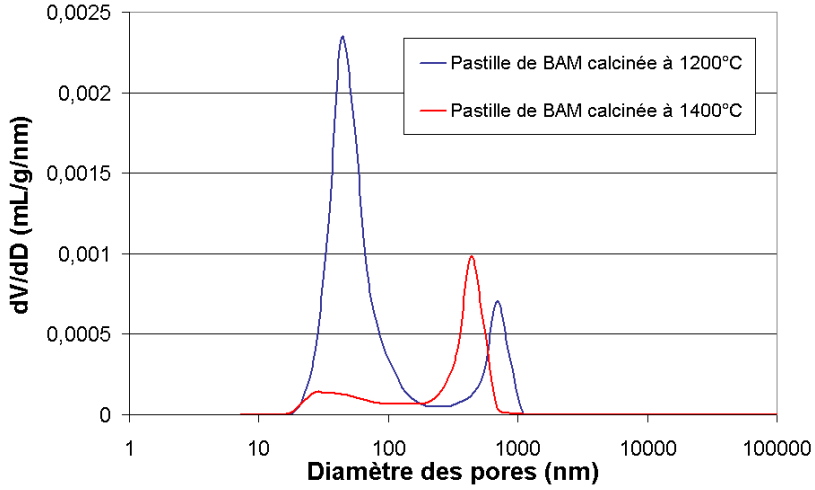


Fig. IV.19. Diamètre des pores de comprimés de précurseur de BAM en fonction du traitement thermique appliqué mesurée par porosité mercure

Les résultats obtenus par la technique de porosimétrie mercure montrent clairement la quasi-disparition de la porosité intra-granulaire pendant le second retrait tandis que le diamètre des pores inter-granulaires diminuent.

En conclusion, le premier retrait est sans doute dû à la densification des particules de précurseur avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 1200°C, température à laquelle le précurseur se réarrange pour former le BAM, occasionnant le second retrait. Enfin le troisième retrait est probablement la conséquence d'un réarrangement des grains de BAM, lors d'un faible grossissement de ceux-ci.

3.2) Analyse dilatométrique de comprimés de BAM avec ajout de différents fondants

a) Influence de la vitesse de montée en température

Afin de choisir une méthode expérimentale adaptée pour la suite, l'influence de la vitesse de montée en température a été évaluée dans le cas du BAM précalciné à 900°C avec un ajout de 16% atomique de $Li_2B_4O_7$. Les différentes vitesses de montée en température testées sont 5, 10, 15 et 20°C.min^{-1}. Les courbes des figures IV.20 et IV.21 illustrent les résultats obtenus.

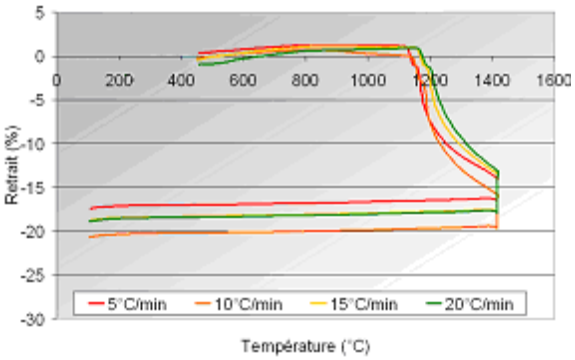


Fig. IV.20. Evolution de l'épaisseur de comprimés de poudre de BAM pré-calciné à 900°C, avec ajout de 16% atomique de $Li_2B_4O_7$, en fonction de la vitesse de calcination lors de l'analyse par dilatométrie

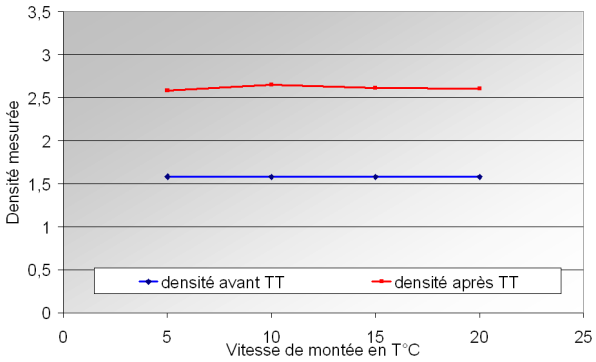


Fig. IV.21. Evolution de la densité des pastilles de BAM pré-calciné à 900°C, plus 16% atomique de $Li_2B_4O_7$, avant et après les expériences de dilatométrie, en fonction de la vitesse de calcination

Ces résultats mettent en évidence la faible influence de la vitesse de montée en température. En effet les densités mesurées sont identiques aux erreurs de mesure près. La vitesse de montée en température semble avoir un léger effet, habituellement observé, au niveau de la température de début du retrait. Mais cet effet est limité (10°C environ) et probablement lié à un effet de diffusion thermique à l'intérieur du comprimé de BAM. En effet, la différence entre la température interne de la pastille de BAM et la température du four du dilatomètre est d'autant plus grande que la vitesse de montée en température est élevée.

b) Influence de la nature et de la quantité de fondant ajouté

Afin d'évaluer l'influence des différents fondants déjà étudiés en analyse dilatométrique, la même procédure expérimentale décrite précédemment a été utilisée. Ici la température de précalcination utilisée sera toujours 900°C.

La figure IV.22 présente les résultats obtenus concernant l'ajout de CaF_2 et la totalité des résultats d'analyse dilatométrique est reportée en annexe 7. Ces figures ont pour objet de

montrer l'allure générale des courbes de retrait en fonction de la nature du fondant utilisé. Le tableau IV.2 et les figures IV.23 et IV.24 ont été réalisés afin de résumer et comparer les courbes dilatométriques obtenues.

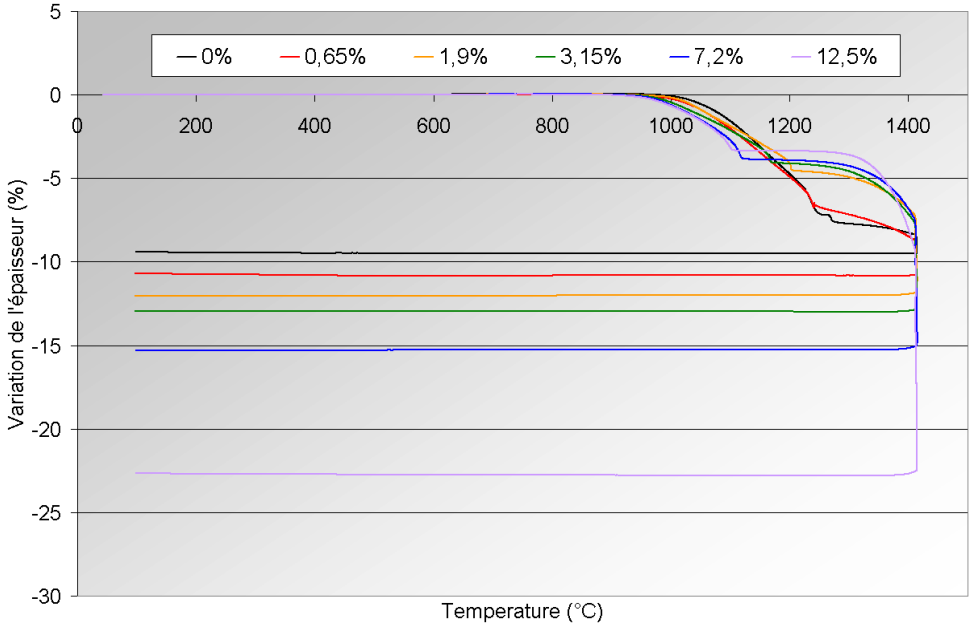


Fig. IV.22. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de CaF_2 ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de CaF_2 sur le retrait du BAM :

- Le début du retrait se situe vers 900°C quelle que soit la quantité de fondant introduit
- La température du point χ est d'autant plus basse que la quantité de fondant introduit est importante (de 1250°C pour 0,65%$_{vol}$ à 1100°C pour 12,5%$_{vol}$
- Le retrait occasionné lors de la disparition de la porosité (entre 850°C et le point χ) devient constant (4%) dès que la quantité de fondant introduit atteint 2%$_{vol}$
- Après le point χ, le retrait est d'autant plus important que la quantité de fondant introduite est grande
- Variation de l'épaisseur nulle entre le point χ et 1250°C
- Le retrait occasionné lors du palier à 1400°C est d'autant plus important que la quantité de fondant ajouté est grande : retrait final de 11% pour 0,65% $_{vol}$ de CaF_2 et de 22,5% pour 16%$_{vol}$ de CaF_2

Fondant	Evolution* de la T°C du début de retrait	Evolution* du retrait avant le point χ	Evolution* de la T°C du point χ	Présence d'un palier de retrait après point χ	Evolution* du retrait avant le palier à 1400°C	Evolution* du retrait pendant le palier à 1400°C
$BaCl_2$ T_f=963°C	950°C →	↗	1250°C →	NON	↗	→
$Li_2B_4O_7$ T_f=917°C	950°C →	→	1250°C →	NON	↗	↗
LiF T_f=848°C	950°C ↘ 700°C	↗	1100°C →	NON	↗	→
BaF_2 T_f=1280°C	950°C →	→	1270°C ↘ 1079°C	OUI	→	↗
MgF_2 T_f=1263°C	900°C →	↗	1270°C ↘ 1080°C	OUI	↗	↗ →
AlF_3 T_f=1290°C	950°C ↘ 600°C	↗	1270°C ↘ 964°C	OUI	↗	→
CaF_2 T_f=1360°C	950°C →	↘ →	1270°C ↘ 1089°C	OUI	→	↗
	% fondant →	% fondant →	% fondant →	% fondant →	% fondant →	% fondant →

Tab. IV.2 Résumé des analyses dilatométriques du BAM en fonction de la quantité et du type de fondant employé (* : en fonction de la quantité de fondant ajouté – T_f : Température de fusion du composé)

Les courbes dilatométriques (Annexe 7) et le tableau IV.2 montrent que les effets des fondants étudiés sur la courbe dilatométrique et donc sur les transformations physico-chimiques du BAM, sont très variés. Cependant, deux catégories de fondants se distinguent.

La première, constituée de composés dont la température de fusion est inférieure à la température de cristallisation du BAM (1200°C), a pour effet de maintenir constante la température du point de fin de cristallisation (point χ), quelle que soit la quantité de fondant introduite. Cette température peut néanmoins varier d'un fondant à l'autre dans cette famille. De plus, lorsqu'un fondant de cette famille est utilisé, la fin de cristallisation du BAM ne stoppe pas le retrait du comprimé.

La seconde catégorie est constituée de fondants dont la température de fusion est supérieure à la température de cristallisation du BAM. Un fondant de cette catégorie diminue la température de cristallisation en fonction de la quantité ajoutée. Cette variation de température de cristallisation dépend également de la nature du fondant ajouté.

De plus, la forme des courbes dilatométriques est similaire pour tous les fondants de cette famille : la vitesse de chacun des deux retraits augmente avec la quantité de fondant (forme bombée), un palier est observé au cours du retrait, juste après la fin de la cristallisation du BAM, puis ce retrait reprend et par la suite, la variation d'épaisseur augmente avec la quantité de fondant ajouté.

D'après les conclusions précédentes (paragraphe IV.3.1.b), le premier retrait d'un comprimé de BAM sans fondant est dû à la densification liée à l'augmentation de la température, le second retrait est la conséquence de la cristallisation et le dernier retrait provient d'un réarrangement des grains de BAM, lors d'un faible grossissement de ceux-ci.

Il serait intéressant de caractériser l'évolution de ces différents retraits en fonction de la quantité et du type de fondant ajouté. Cependant il est difficile de distinguer le retrait occasionné par la cristallisation du BAM sur les courbes de retraits présentées sur les figures IV.20 et IV.21. C'est pourquoi le retrait total a été divisé en deux retraits :

1. le retrait observé lors de la première densification plus celui de la cristallisation
2. le retrait observé à la suite du point χ

Ensuite, la proportion de chaque retrait a été calculée et les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.23.

Grâce à cette figure, un groupe de fondants présentant des similitudes se démarque. En effet, comme précédemment, lors de l'ajout des fondants AlF_3, BaF_2, MgF_2 et CaF_2, la part du premier retrait diminue fortement en fonction de la quantité de fondant ajouté, puisque de 70% il passe à 40% pour 4% de MgF_2 et sous la barre des 30% pour 4% de CaF_2 ou de BaF_2.

Cependant l'effet d'AlF_3 sur les retraits apparaît légèrement différent des autres, car le premier retrait, mesuré avant le point χ, demeure prépondérant. Ce fondant présente une autre différence, puisque d'après le tableau IV.2 c'est le seul des quatre qui diminue la température de début de retrait.

Ces fondants semblent donc avoir une faible action sur la densification du précurseur et un fort effet sur le réarrangement des grains après la cristallisation du BAM.

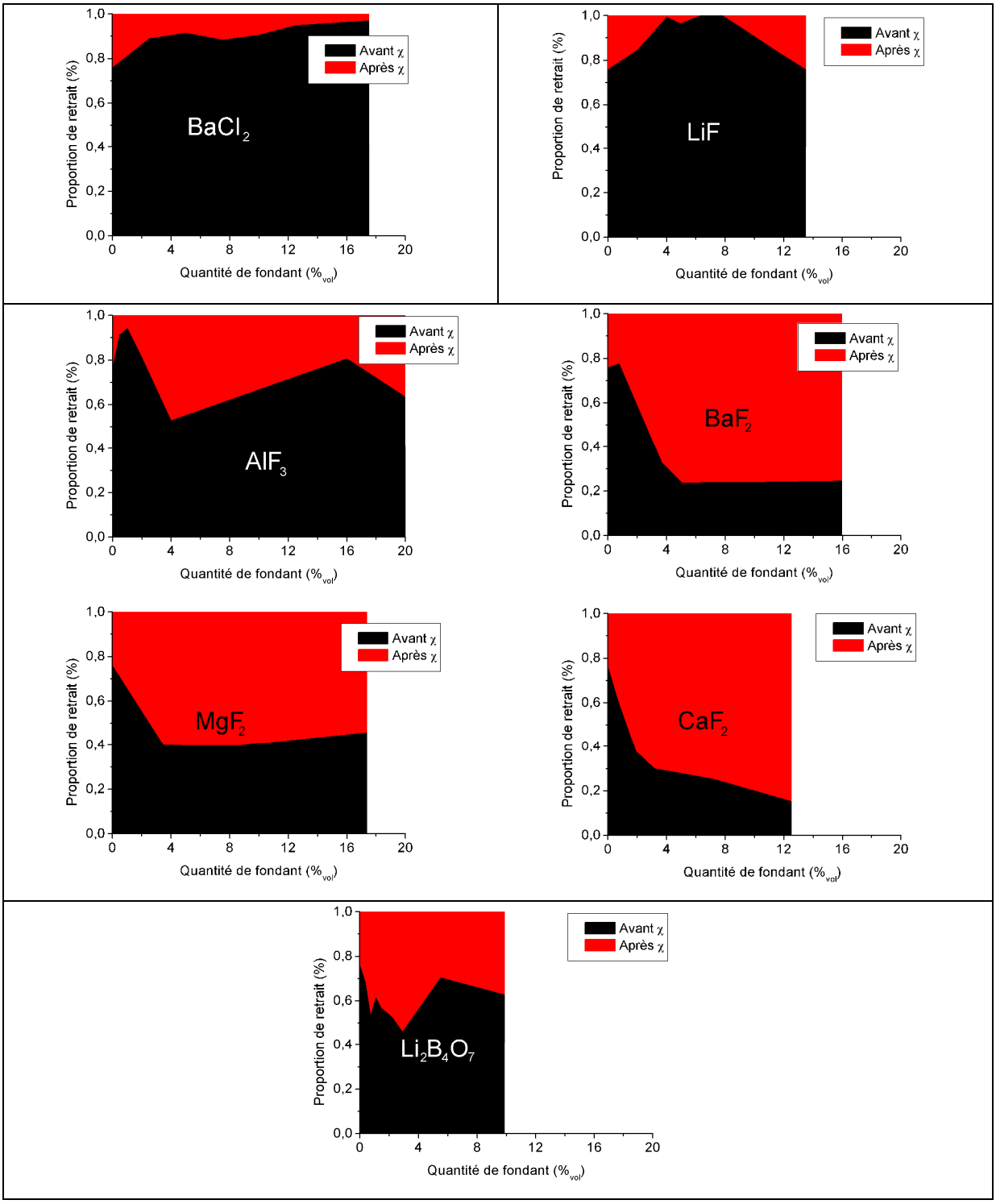


Fig. IV.23. Proportion de retrait observé, avant et après le point χ, en fonction de la quantité et du type de fondant introduit

Par ailleurs, les fondants $BaCl_2$ et LiF agissent plus particulièrement sur le retrait lors de la phase de densification du précurseur. Cependant, si ces deux fondants ont des effets comparables sur le retrait observé, d'après le tableau IV.2 les mécanismes physico-chimiques ayant lieu sont très différents. En effet, dans le cas de LiF, des phénomènes de dilatation sont

observés après le point χ lors d'un ajout de fondant supérieur à 7,25%. Cette dilatation est probablement due à une forte croissance des grains de BAM, ce qui est confirmé par sur les micrographies de la figure IV.7.

En ce qui concerne l'ajout de $BaCl_2$, les courbes dilatométriques recueillies sont finalement très proches de celle obtenue sans ajout, à deux différences près : le retrait occasionné lors de la cristallisation augmente et le retrait mesuré après est plus faible. $BaCl_2$ améliore donc la densité des poudres, uniquement lors de la cristallisation.

Enfin, le fondant $Li_2B_4O_7$ est un cas à part, puisque la proportion du retrait observé avant le point χ varie entre 50 et 70% sans réellement suivre de tendance précise. Cependant c'est le seul fondant pour lequel la vitesse du second retrait diminue lorsque la quantité de fondant augmente (forme incurvée des courbes dilatométrique).

L'influence des fondants sur le retrait maximum observé lors des analyses dilatométriques est résumée sur la figure IV.24.

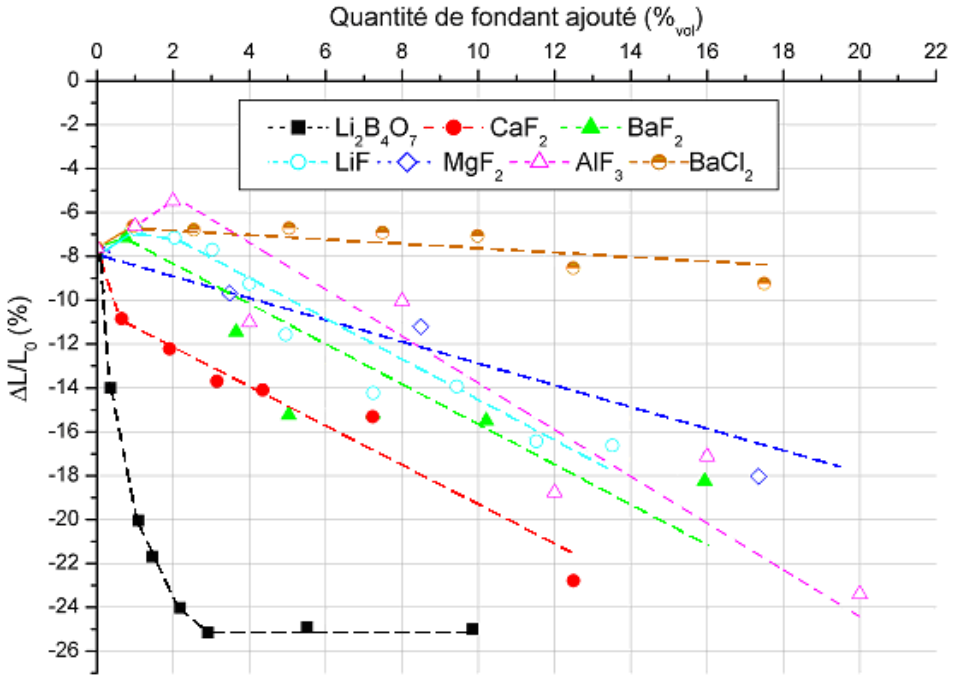


Fig. IV.24. Evolution de la variation maximale d'épaisseur du comprimé de BAM en fonction de la quantité et du type de fondant ajouté

Tout d'abord cette figure confirme que l'ajout de fondant aide à la densification du BAM dans tous les cas étudiés. Les cas extrêmes sont l'ajout de $BaCl_2$ et de $Li_2B_4O_7$. Dans le premier

cas, l'effet du fondant sur le retrait consiste à le diminuer jusqu'à $10\%_{vol}$ d'ajout puis l'augmenter. En ce qui concerne $Li_2B_4O_7$, celui-ci permet un retrait important pour un faible taux, puis au-delà de 3% d'ajout, le retrait n'évolue plus. Le retrait maximal observé est donc de 25%, ce qui correspond à une densité de 3,15, soit 83% de la densité théorique (3,8).
Les autres fondants, LiF, BaF_2, MgF_2, AlF_3 et CaF_2, ont des effets intermédiaires sur le retrait du BAM.
Cette figure montre donc une évolution similaire du retrait du BAM avec les quatre fondants BaF_2, MgF_2, AlF_3 et CaF_2, ce qui montre encore une fois leur similitude et par contre, des évolutions très différentes du retrait du BAM avec $Li_2B_4O_7$ ou $BaCl_2$.

En conclusion, ces expériences de dilatométrie ont mis en évidence une action similaire des fondants BaF_2, MgF_2, AlF_3 et CaF_2 consistant à densifier majoritairement lors du palier à 1400°C, c'est à dire lorsqu'ils sont sous forme liquide et à diminuer la température de cristallisation du BAM. Ce dernier effet est attribué à l'insertion du cation du fondant dans la matrice de BAM.

4. Corrélation entre la cristallisation du BAM et le point χ

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré l'influence de la quantité des fondants BaF_2, MgF_2, AlF_3 et CaF_2 sur la température du point χ. Nous avions supposé que ce point χ correspondait à la fin de la cristallisation du BAM, c'est à dire la température à laquelle, plus aucun grain de précurseur ne se transforme en BAM.
Nous allons maintenant montrer ceci grâce à des expériences d'ATD menées par ailleurs.

La figure IV.25 présente les résultats obtenus lors des expériences d'ATD-TG réalisées sur le BAM avec différents ajouts de BaF_2. Ce même type d'expérience a également été réalisé pour les fondants MgF_2, AlF_3, CaF_2, LiF et $Li_2B_4O_7$ et sont présentées plus loin.

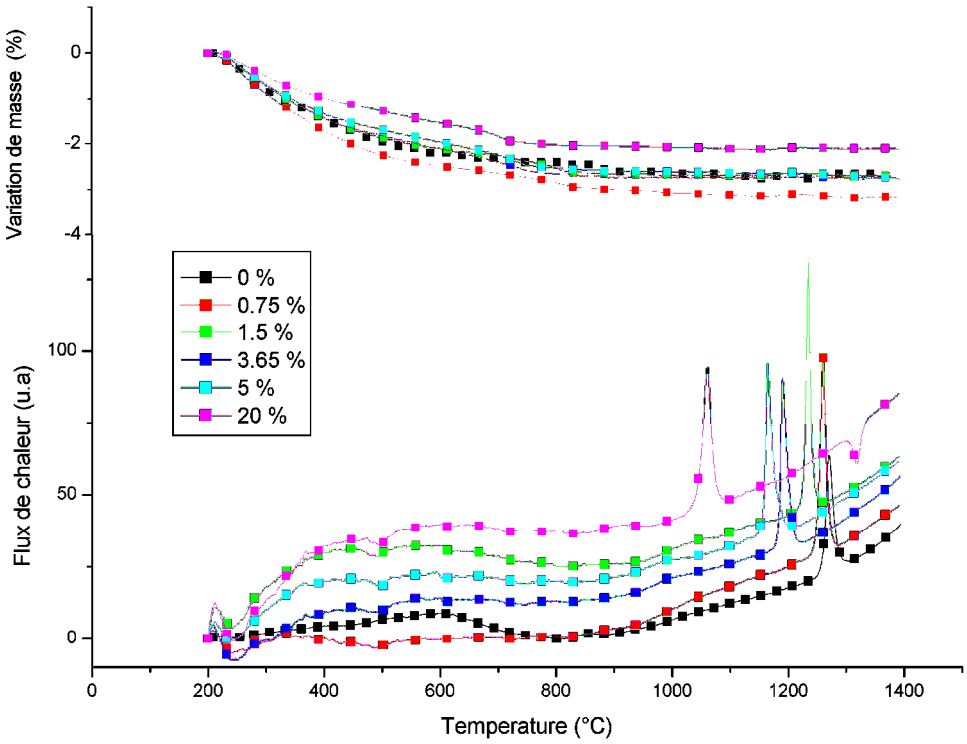


Fig. IV.25. Evolution du pic de cristallisation du BAM avec la quantité de BaF_2

Sur la figure IV.25, il apparaît que la position des pics exothermiques de cristallisation du BAM se décale vers les plus faibles températures avec la quantité de fondant ajouté.
De plus, aucun autre pic n'est présent sur ces courbes, sauf pour 20%$_{vol}$ de fondant, où un pic endothermique est observé à la température de 1290°C, température de 10°C supérieure à la température de fusion du BaF_2. Compte tenu du fait que les positions relatives du thermocouple et de l'échantillon peuvent être à l'origine d'une telle différence, ce pic est attribué à la fusion de BaF_2.

La courbe de la figure IV.26 a été tracée afin de corréler la température de fin de cristallisation (sommet du pic exothermique) à la température du point χ mesurée sur les courbes dilatométriques des échantillons de BAM, mélangés aux fondants BaF_2, MgF_2, AlF_3 et CaF_2. L'équation des droites ajustées à partir de ces points ont un coefficient de corrélation proche de 1.

Il apparaît que pour chacun des quatre cas, la température de fin de cristallisation correspond bien à la température du point χ puisque les coefficients directeurs des droites modélisées sont proches de un.

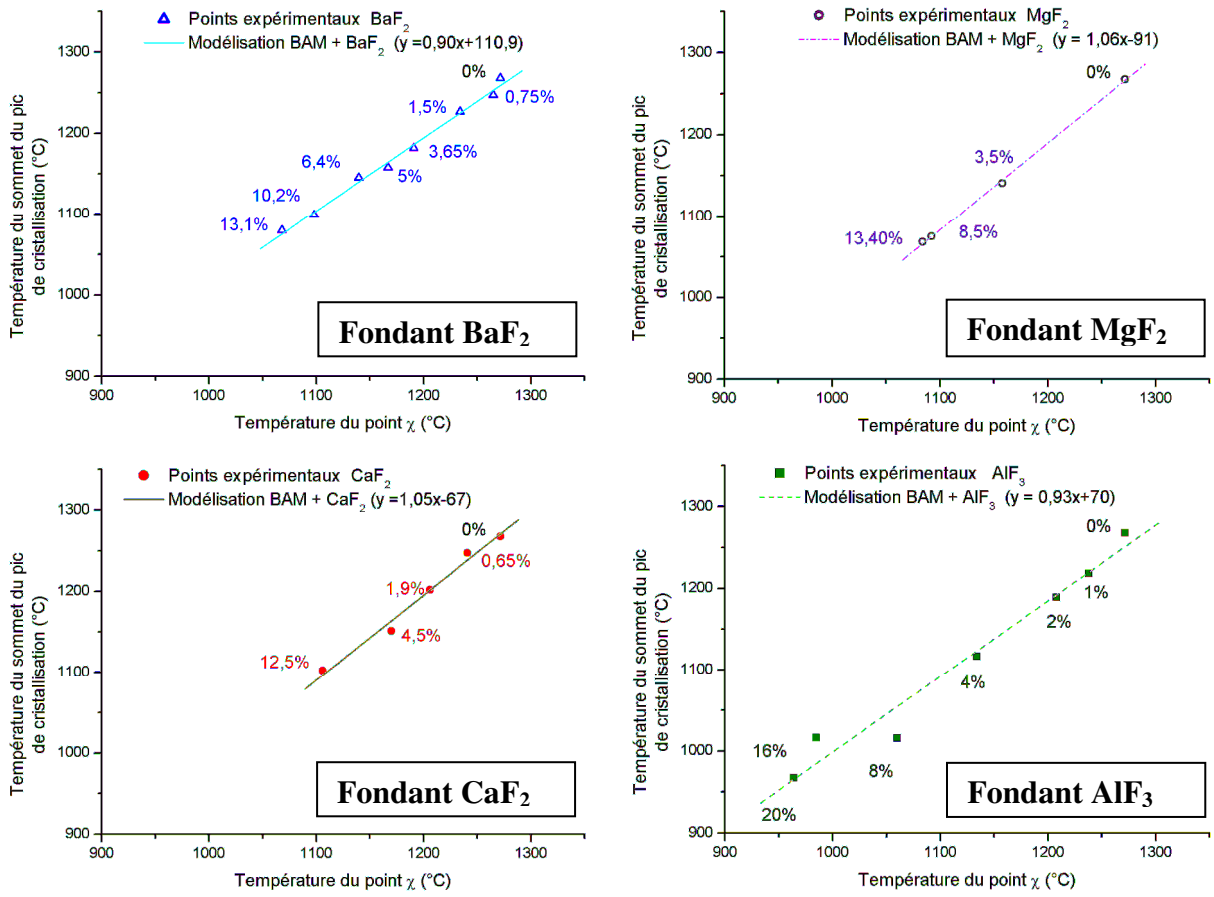


Fig. IV.26. Corrélation entre la température du point χ et la température de fin de cristallisation pour les fondants BaF_2, MgF_2, AlF_3 et CaF_2

Lorsque tous les points expérimentaux obtenus pour les expériences de la figure IV.26 sont superposés, ils forment une droite d'équation : $y = 0{,}94\ x + 49{,}5$ comme l'indique la figure IV.27.

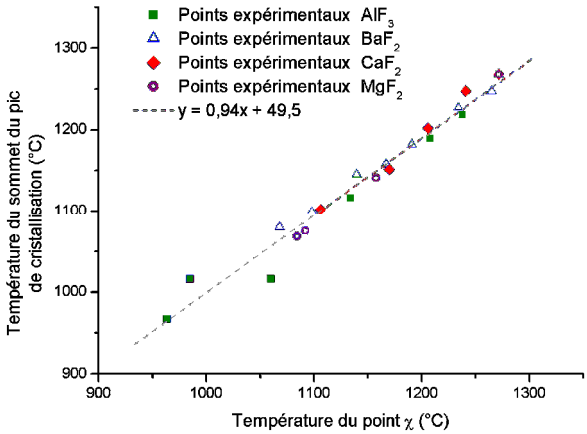


Fig. IV.27. Corrélation entre la température du point χ et la température de fin de cristallisation

Ainsi nous avons montré que le point χ, point anguleux observé sur les courbes dilatométrique du BAM, correspond bien à la fin de la cristallisation du BAM.

5. Evolution de la température de cristallisation du BAM en fonction de la nature et de la quantité de fondant introduit

Le but de ce paragraphe est de montrer l'influence de divers fondants sur la cristallisation du BAM, grâce aux analyses d'ATD. Afin de pouvoir comparer ces courbes, celles-ci ont été ramenées à 1 g de BAM. La figure IV.28 présente les courbes ATD réalisées pour les fondants BaF_2, CaF_2, AlF_3, MgF_2, LiF et $Li_2B_4O_7$.

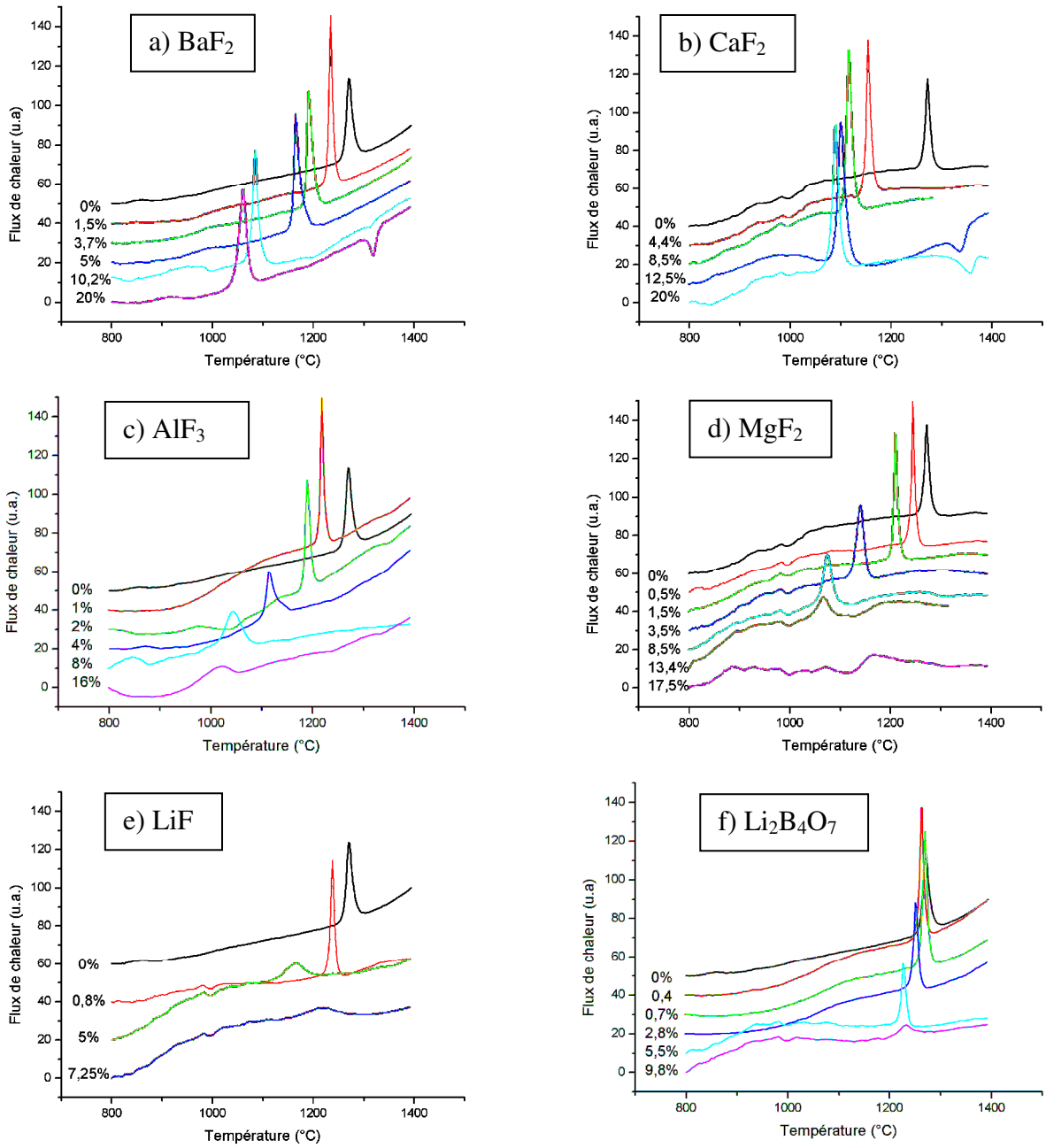


Fig. IV.28. Evolution du pic de cristallisation du BAM avec la quantité de fondant introduit

La figure IV.29, met en évidence l'évolution de la température de cristallisation du BAM en fonction de la quantité de fondant introduit pour les fondants BaF_2, CaF_2, AlF_3, MgF_2.

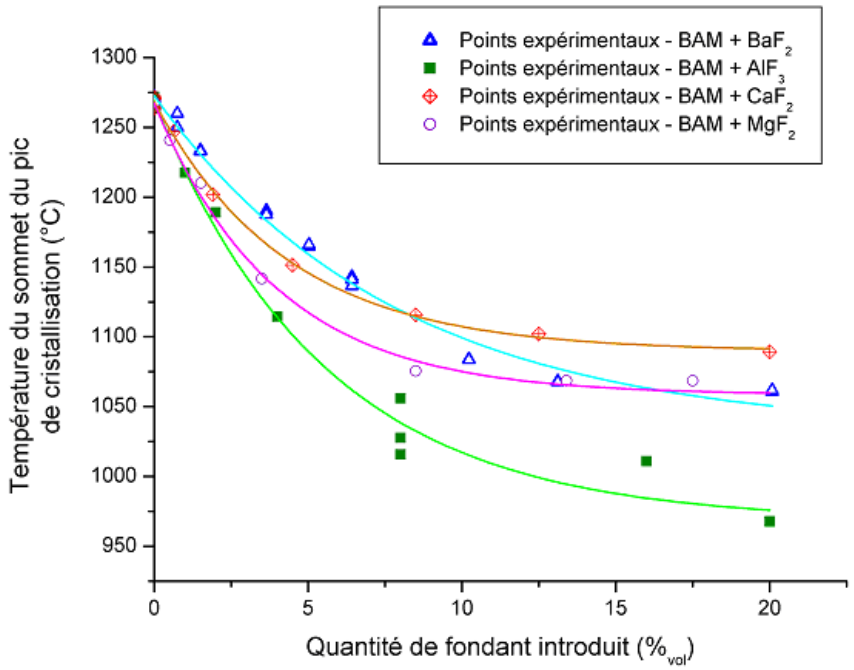


Fig. IV.29. Evolution de la température de cristallisation du BAM mesurée en ATD, en fonction de la quantité de fondant ajouté

La figure IV.30, décrit l'évolution de l'aire du pic de cristallisation du BAM en fonction de la quantité de fondant introduit pour les fondants BaF_2, CaF_2, AlF_3, MgF_2, LiF et $Li_2B_4O_7$.

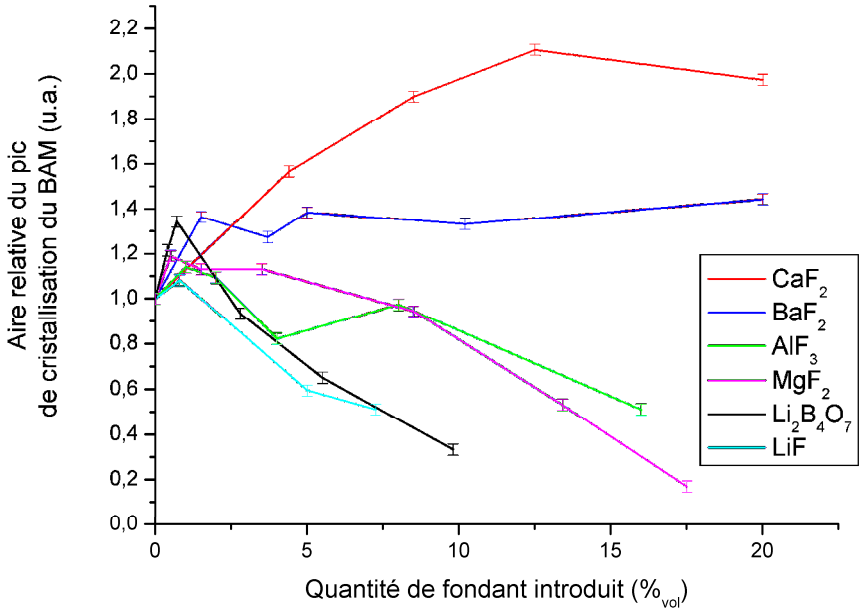


Fig. IV.30. Evolution de l'aire du pic de cristallisation du BAM mesurée en ATD, en fonction de la quantité de fondant ajouté

Les figures IV.28, IV.29 et IV.30 montrent que la cristallisation du BAM dépend fortement de la nature du fondant introduit et de sa quantité.

Ajout de BaF_2 ou CaF_2 (figures IV.28.a et IV.28.b)

- L'augmentation de la quantité de BaF_2 ou CaF_2 conduit à un abaissement de la température de cristallisation du BAM.

La diminution de la température de cristallisation en fonction de la quantité de fondant introduit laisse supposer que le cation du fondant s'insère dans la matrice du BAM. La solution solide ainsi formée présenterait une température de cristallisation qui diminuerait en fonction du taux de cation inséré dans la matrice (phénomène cinétique).

- L'aire des pics des courbes avec ajout augmente par rapport à celle du pic sans ajout de fondant (figure IV.30).

- Pour un taux supérieur à 10%, un pic endothermique apparaît à une température proche de la fusion du fondant présent.

Ceci montre qu'une part du fondant est toujours présente lorsque ce pic apparaît. Compte tenu de la valeur élevée de la concentration à partir de laquelle ce pic est observé, on confirme donc l'hypothèse de la formation d'une solution solide du cation du fondant dans le BAM. En effet, ayant atteint la limite d'insertion du fondant dans le réseau, celui-ci demeure dans la poudre et fond une fois sa température de fusion atteinte.

Cependant cela n'exclue pas qu'à plus faible taux de fondant ajouté, une proportion de CaF_2 ou BaF_2, ne se soit pas inséré dans le réseau et fonde à haute température sans que ce phénomène ne soit détectable par ATD.

Ajout de AlF_3 ou MgF_2 (figures IV.28.c et IV.28.d)

- L'augmentation de la quantité de AlF_3 ou MgF_2 conduit à un abaissement de la température de cristallisation du BAM

Ici aussi, l'hypothèse de la formation d'une solution solide est retenue. Le fait qu'aucun pic endothermique n'apparaisse montre qu'il est possible d'insérer davantage de cations dans le réseau hôte.

- L'aire des pics est à peu près constante jusqu'à ce que le pic s'élargisse et disparaisse (vers 7,5% de fondant).

Le fait que les pics s'élargissent semble indiquer la présence d'une phase liquide qui intervient dans le mécanisme de cristallisation du BAM.

Ajout de LiF ou $Li_2B_4O_7$ (figures IV.28.e et IV.28.f)

- Il suffit d'une très faible quantité de LiF ou de $Li_2B_4O_7$, pour abaisser la température de formation du BAM, puis celle-ci est constante même si le taux de fondant est exagéré

Ceci semble indiquer que ces fondants ont une action comparable à celle de MgF_2 ou AlF_3 à la différence que leur effet sur la température de cristallisation est plus faible.

En outre, dans ce cas, le cation s'insérant dans la matrice est probablement Li^+. Or ce cation est beaucoup plus petit que Mg^{2+} ou Al^{3+}, il est donc plus aisé pour lui de s'insérer dans le BAM.

- Pour un taux de fondant inférieur à 1%, les pics de cristallisation semblent affinés.

Ces fondants semblent donc accélérer la cristallisation du BAM. Il est probable que l'augmentation de la luminescence du BAM observé lors de l'ajout de LiF à un taux compris entre 0 et 1% et l'accélération de la cristallisation soient les conséquences d'un même phénomène

- A partir de 2,9% de LiF ou $Li_2B_4O_7$, le pic de cristallisation s'élargit et diminue d'intensité jusqu'à disparaître.

Le fait que les pics s'élargissent semble indiquer une fois encore la présence d'une phase liquide jouant un rôle dans la cristallisation du BAM.

- Lorsque la quantité de fondant augmente, un pic endothermique apparaît entre 600 et 700°C

En effet en considérant la courbe d'ATD depuis 500°C, un pic endothermique apparaît sur la figure IV.31 (pic 1) lorsque la quantité de LiF ou $Li_2B_4O_7$ augmente. Ce pic, observé à 550°C dans le cas de LiF et 650°C dans le cas de $Li_2B_4O_7$ est situé à une température inférieure à la température de fusion des deux fondants. Il semble donc qu'une phase liquide se soit formée.

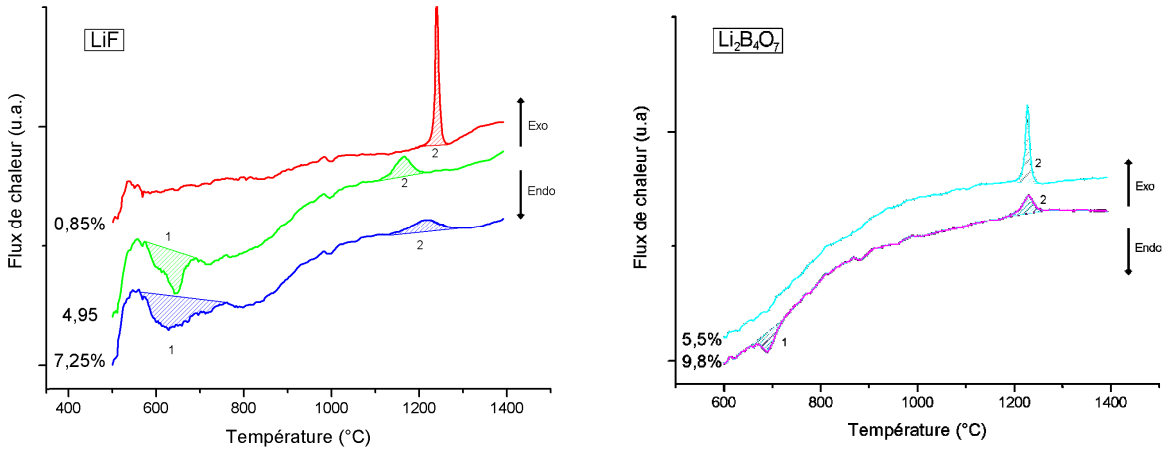


Fig. IV.31. ATD du BAM avec divers ajouts de LiF et $Li_2B_4O_7$. 1 : Pic endothermique correspondant à une fusion et 2 : pic exothermique correspondant à la cristallisation du BAM

En conclusion, ces expériences d'analyse thermique différentielle ont mis en évidence la formation de solutions solides, du cation du fondant dans le BAM. De plus, lors de l'ajout d'une quantité importante de fondant, 10%$_{vol}$ pour BaF_2, CaF_2 et $Li_2B_4O_7$ et 5%$_{vol}$ pour LiF, la présence d'une phase liquide est mise en évidence par ATD. Il est probable que cette phase liquide apparaît en faible quantité, et ainsi non détectable par ATD à plus faible taux de fondant.

6. Conclusion

Ce chapitre a permis de mieux comprendre les interactions entre fondant et le précurseur.

Tout d'abord, il a été démontré que les fondants possèdent deux modes d'actions distincts.
Le premier mécanisme consiste en la diffusion du cation du fondant dans la matrice du BAM pour former une solution solide.
La température de cristallisation de cette solution solide est alors dépendante de la quantité de cation introduit et donc de la quantité de fondant mélangé à la poudre de précurseur.

Le second mode d'action est un mécanisme de dissolution du précurseur ou du BAM dans le liquide formée à partir du fondant, et enfin une cristallisation. En effet, la formation d'une phase liquide n'a pas été exclue lors de l'ajout d'une petite quantité de fondant et démontrée lorsque cette ajout était plus important (supérieur à 10%).

Ainsi deux grandes familles de fondants peuvent être distinguées :

- les fondants ayant une température de fusion inférieure à la température de cristallisation du BAM, tels LiF, $BaCl_2$ et $Li_2B_4O_7$
- les fondants ayant une température de fusion supérieure à la température de cristallisation du BAM tels BaF_2, CaF_2, MgF_2 et AlF_3

Les fondants de la première famille ont une action prépondérante lors du premier retrait observé, c'est à dire lors de la densification du précurseur, lorsque la température du traitement thermique est comprise entre 900°C et 1200°C. Ce phénomène résulte vraisemblablement de la formation d'une phase liquide, même pour les taux de fondant inférieurs à 10%.

Les fondants de la seconde famille ont, quant à eux, un effet majoritaire lors du dernier retrait. C'est lors de celui-ci qu'est observée la réorganisation des grains de BAM. Celle-ci serait favorisée par la présence d'une phase liquide permettant des échanges de matière et la croissance des cristaux de BAM observés en microscopie électronique à balayage dans le chapitre précédent.

De plus, les analyses thermiques différentielles ont montré dans la plupart des cas, qu'un ajout excessif de fondant, conduit à un élargissement et à une diminution du pic de cristallisation du BAM jusqu'à le faire disparaître. Ceci montre que le luminophore est de composition variable, moins bien cristallisé, lorsque la quantité de fondant augmente. Lorsque celle-ci devient excessive la formation de phases étrangères est observée. Tout ceci explique donc, la diminution de la fluorescence de la poudre observée au chapitre III.

Cependant les variations observées entre chaque fondant d'une même « famille » restent encore inexpliquées. Il est possible que certaines propriétés des fondants à l'état liquide puissent expliquer ces variations, telles que la mouillabilité du BAM par le fondant et la solubilité du BAM dans le fondant.

Chapitre V

Mouillabilité du BAM par les fondants

1. Mouillabilité du BAM par les fondants…….. 133
   1.1. Protocole expérimental 133
   1.2. Mouillabilité du BAM avec BaF_2, CaF_2, LiF et MgF_2 135
      1.2.1. Mouillabilité du BAM par CaF_2 136
      1.2.2. Mouillabilité du BAM par BaF_2 138
      1.2.3. Mouillabilité du BAM par LiF 140
      1.2.4. Mouillabilité du BAM par MgF_2 142
      1.2.5. Evolution de la hauteur et du diamètre de base des pastilles de fondant 144
   1.3. Conclusion 145
2. Etude micrographique des comprimés de BAM « mouillés » par les fondants…….. 146
   2.1. Protocole expérimental 146
   2.2. Etude de la pénétration de BaF_2 dans le comprimé de BAM 147
   2.3. Etude de la pénétration de CaF_2 dans le comprimé de BAM 150
   2.4. Etude de la pénétration de MgF_2 dans le comprimé de BAM 153
   2.5. Etude de la pénétration de AlF_3 dans le comprimé de BAM 156
   2.6. Etude de la pénétration de LiF dans le comprimé de BAM 159
   2.7. Conclusion 161
3. Conclusion……...163

1. Mouillabilité du BAM par les fondants

Dans les cas des fondants BaF_2, CaF_2 et LiF, des phases liquides ont clairement été mises en évidence par des analyses thermiques différentielles. La présence d'une phase liquide modifie fortement les réactions ayant lieu dans la poudre et en particulier les cinétiques de diffusion. La capacité de la phase liquide à recouvrir les grains de poudre est un des paramètres clé. La mouillabilité des fondants avec le BAM présente donc un intérêt particulier. Cependant les comprimés de précurseur précalcinés à 900°C, présentent une porosité importante. Or la porosité est un paramètre important dans les études de mouillage. Ce paramètre a ici une influence non négligeable sur la pénétration par capillarité du fondant. Cette étude n'est donc pas celle de la mouillabilité du luminophore par des fondants à proprement parler, mais elle donne des indications sur celle-ci.
Les fondants BaF_2, CaF_2, LiF et MgF_2 ont été choisis pour cette étude.

1.1) Protocole expérimental

Le matériel utilisé pour ces expériences se trouve à la faculté des sciences de Limoges sous la responsabilité de P. Denoirjean. Sa description ainsi que la théorie de la mouillabilité sont reportés en annexe 8 et 9.

Afin d'évaluer la mouillabilité du BAM par les fondants faisant intervenir une phase liquide, un comprimé de BAM a été disposé dans un four placé sous argon et un comprimé de fondant a été disposé sur celui du BAM comme le montre le schéma de la figure V.1.

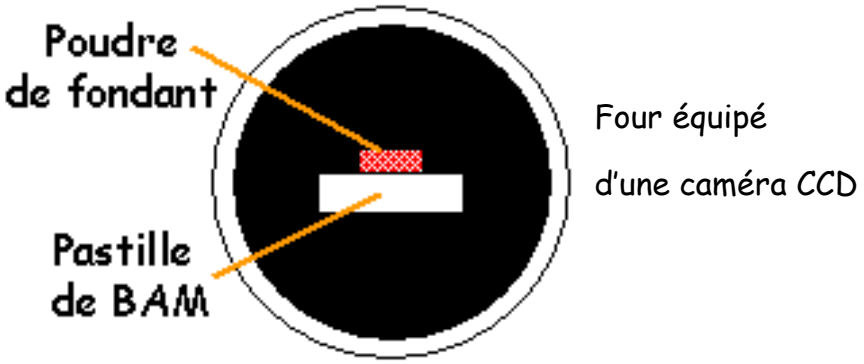


Fig. V.1.Disposition des différentes pastilles dans le four expérimental (vue de coté)

Les comprimés de poudre sont réalisés selon le protocole expérimental décrit en annexe 6, à la différence que les pastilles sont plus grosses afin de mieux visualiser les phénomènes. Les dimensions des comprimés réalisés sont reportées dans le tableau V.1.
Les comprimés sont ensuite étuvés pendant 48 h à 100°C pour éviter toute prise éventuelle d'humidité.

	Pastille de BAM	Pastille de fondant
Masse (mg)	500	200
Epaisseur (mm)	2,5	6
Diamètre (mm)	15	6

Tab. IV.2 Dimensions et masses des comprimés de BAM et de fondants utilisés pour les expériences de mouillabilité

L'échantillon inséré dans le four expérimental, un vide secondaire est réalisé à température ambiante ($1,5x10^{-4}$ mBar). Ceci a pour but d'éliminer la vapeur d'eau contenue dans l'air pouvant réagir avec les fluorures pour donner HF et ainsi détériorer l'appareillage.

La montée en température est effectuée en faisant varier les vitesses de chauffe, variation dépendant de la température de fusion du fondant étudié (cf. figure V.2).

25°C.min^{-1} pour T<T_f – 150°C

15°C.min^{-1} pour T<T_f – 100°C

10°C.min^{-1} pour T<T_f – 50°C

5°C.min^{-1} pour T<T_f + 10°C

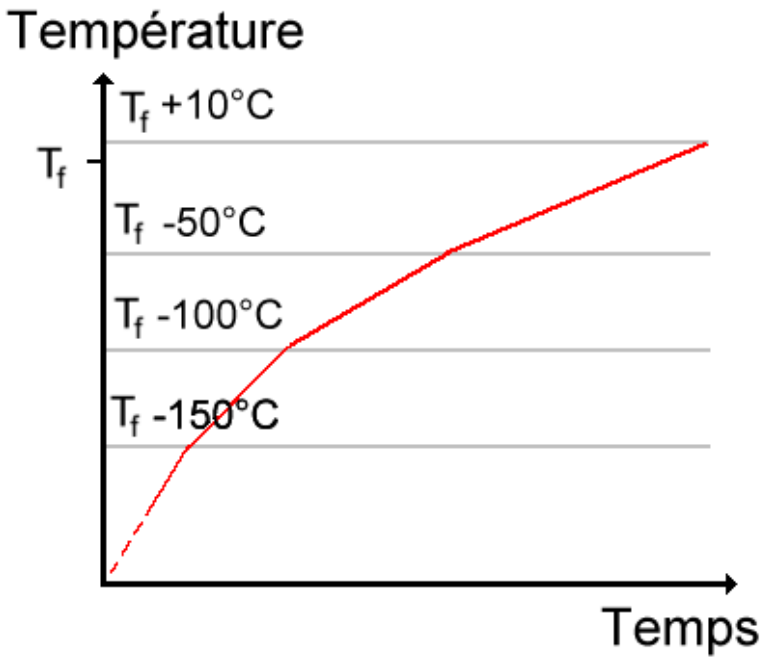


Fig. V.2. Variation de la vitesse de chauffe en fonction de la température

Pendant toute la durée de l'expérience une caméra CCD permet de prendre des photographies de l'échantillon.

1.2) Mouillabilité du BAM avec BaF_2, CaF_2, LiF et MgF_2

Dans cette partie, l'analyse des résultats consiste à suivre l'évolution du « plot » de fondant grâce à des photographies prises par la caméra CCD, à différentes températures. De plus, les pertes de masse et le retrait des pastilles de luminophore sont mesurées pendant toutes les expériences.

a) Mouillabilité du BAM par CaF_2

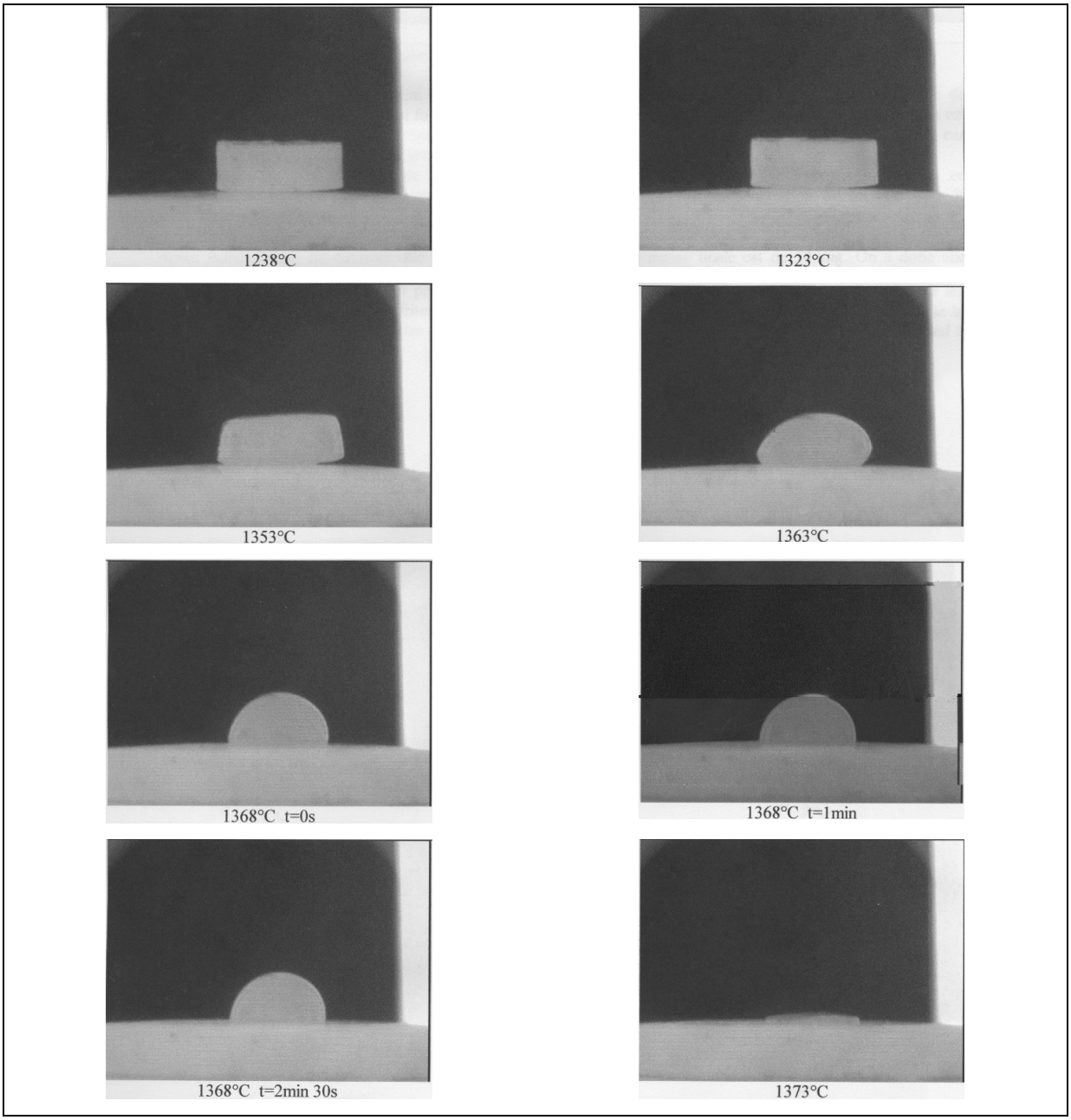


Fig. V.3.Evolution du comprimé de **CaF_2** sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température

La figure V.3 présente l'évolution du comprimé de CaF_2 sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température.

Un début d'affaissement et l'arrondissement des bords du comprimé de fondant apparaît à partir de 1353°C. Puis à 1363°C une goutte de fondant se forme, mais celle-ci n'est pas mouillante car l'angle de contact est d'environ 110°.
Cependant le caractère mouillant de CaF_2 augmente avec la température et à 1368°C, l'angle de contact atteint 90° et le fondant n'est toujours pas mouillant.
Un palier a été réalisé à cette température et l'angle n'évolue plus au bout de 2 min 30. La montée en température a donc été poursuivie à la vitesse de $5°C.min^{-1}$. A 1373°C , la pénétration du fondant dans le substrat est brusque et totale.

Après manipulation, la masse finale de l'échantillon est de 586 mg. La perte de masse calculée de 6% peut être expliquée par les manipulations de la pastille, qui s'effrite facilement avant le traitement thermique et en aucun cas pas une évaporation du fondant dont la température d'ébullition est 2027°C.
Par ailleurs, le diamètre de la pastille est passé de 15 mm à 13,41 mm, ce qui correspond à un retrait de 10%.

En conclusion, dès que le fondant devient légèrement mouillant (angle de contact inférieur à 90°C), il pénètre rapidement dans le substrat, certainement dans le réseau poreux du comprimé. Le CaF_2 réagit alors à l'état liquide avec le BAM déjà formé à cette température.

b) Mouillabilité du BAM par BaF_2

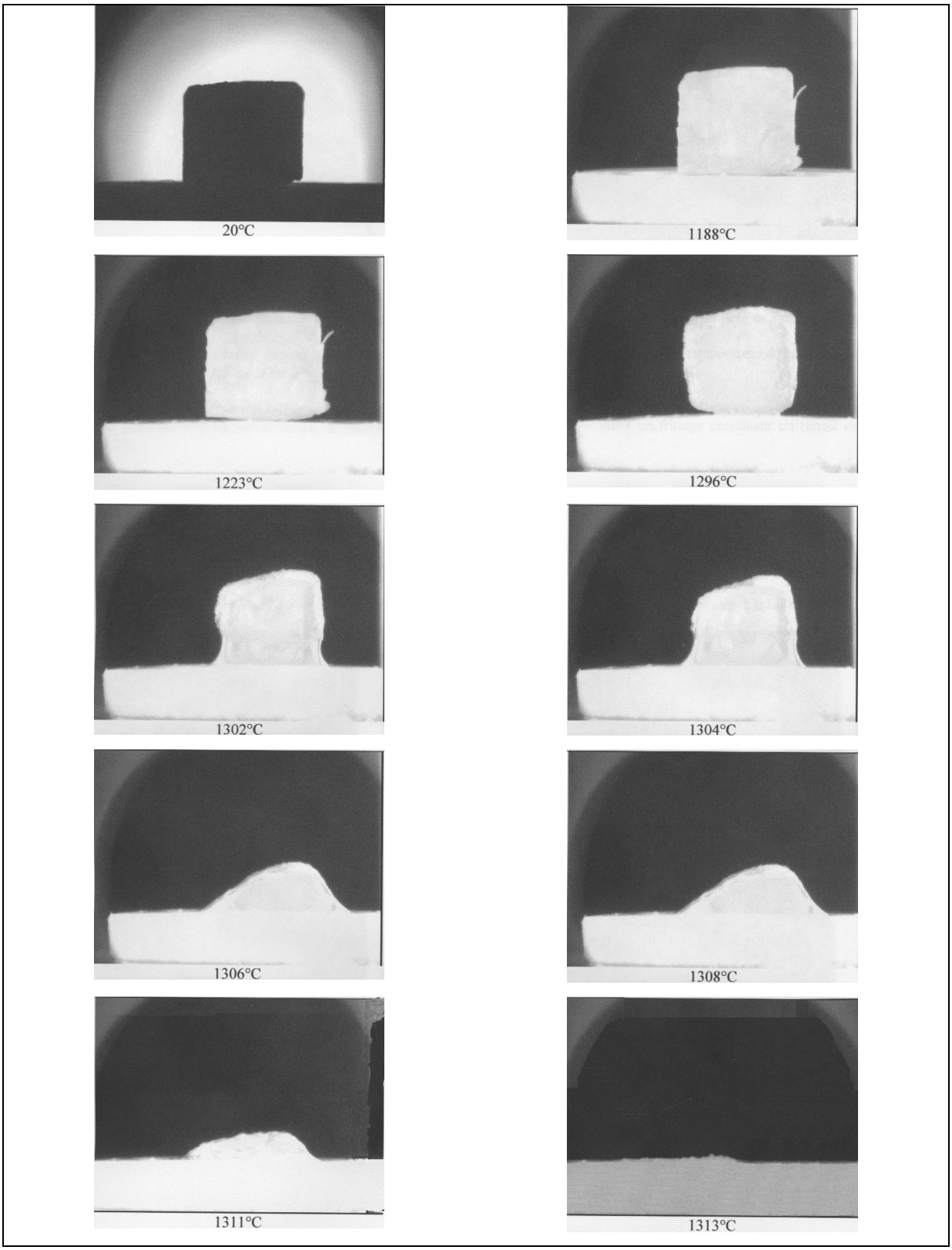


Fig. V.4.Evolution du comprimé de **BaF_2** sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température

La figure V.4 présente l'évolution du comprimé de BaF_2 sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température.

Un début d'affaissement est également observé et l'arrondissement des bords du comprimé de fondant apparaît à partir de 1223°C. Le contact est établi à 1302°C, à la base du plot de fondant, par l'apparition d'une phase liquide tandis que le haut du plot demeure solide.
Ce liquide est mouillant puisque l'angle de contact est de 50° et diminue jusqu'à 45° avec l'augmentation de la température. De plus lorsque la goutte s'est entièrement formée, à 1306°C, celle-ci s'étend et pénètre lentement dans le substrat.
A 1313°C , la pénétration du fondant dans le substrat est totale.

Une élévation de 12°C, en 3 min et 25 s a donc suffi depuis le contact du fondant avec le substrat à 1301°C, pour que celui-ci pénètre totalement dans le comprimé de luminophore (à 1313°C).

Après manipulation, la masse finale de l'échantillon est de 821 mg. La perte de masse calculée de 1% est négligeable. (Là encore cette perte de masse ne peut être expliquée par l'évaporation du fondant dont la température d'ébullition est 1727°C)
Par ailleurs, le diamètre de la pastille est passé de 15 mm à 13,38 mm, ce qui correspond à un retrait de 10,7%.

En conclusion, BaF_2 est mouillant pour le BAM et son absorption par capillarité, dans le substrat, est relativement rapide.

c) Mouillabilité du BAM par LiF

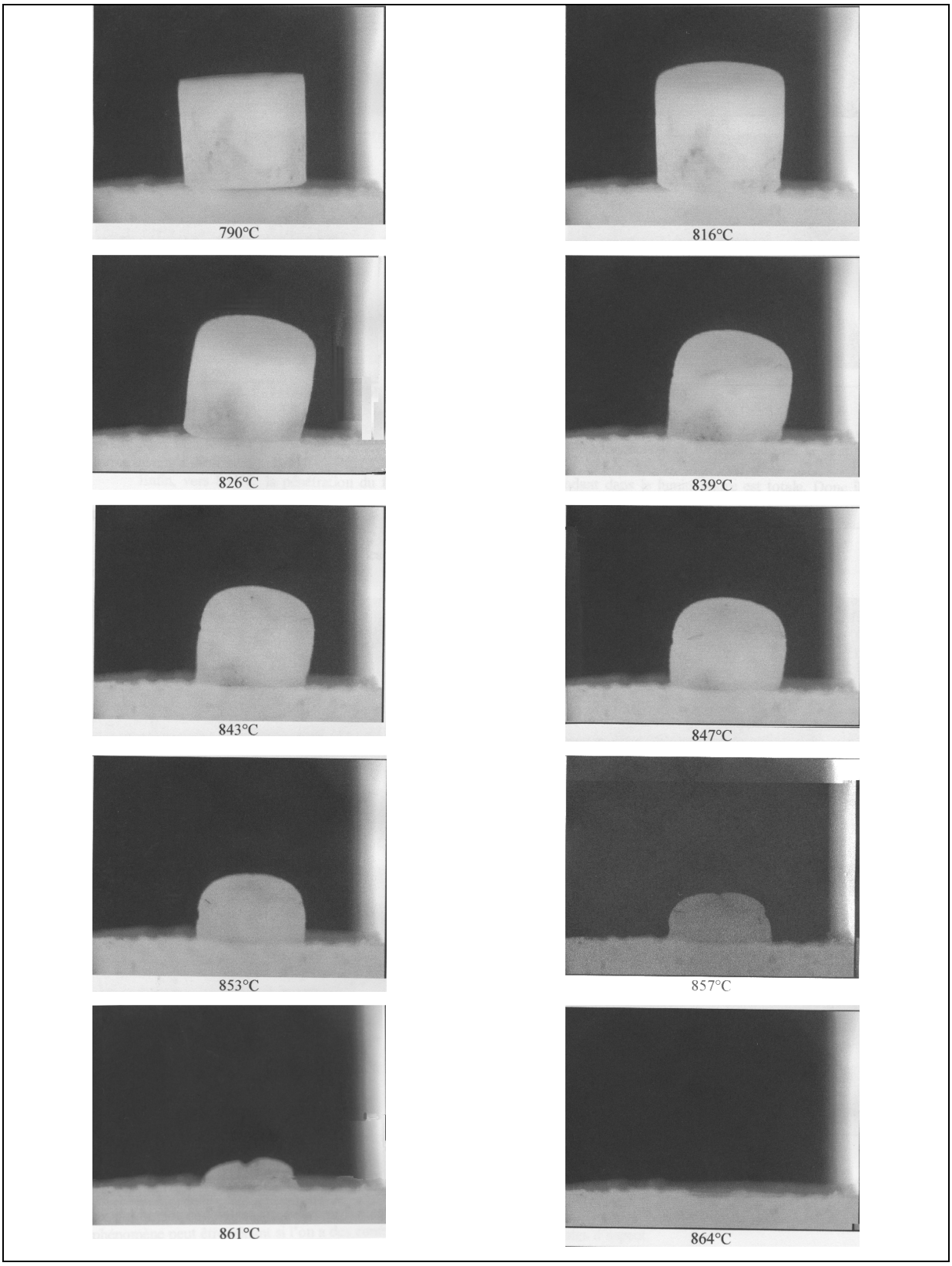


Fig. V.5.Evolution du comprimé de **LiF** sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température

La figure V.5 présente l'évolution du comprimé de LiF sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température.

Il semble que le fondant ne soit jamais mouillant puisque l'angle de contact est de 90° et que le plot de fondant demeure solide tout au long de l'expérience. Cependant, le fondant pénètre à l'intérieur du substrat au fur et à mesure que la température augmente.

Le début d'affaissement et l'arrondissement des bords du comprimé de fondant est constaté à partir de 816°C. Or la température de fusion de LiF est de 848°C. Il semble donc que ce ne soit pas du LiF pur qui s'introduit dans la pastille, mais un LiF contenant des impuretés provenant du précurseur de BAM et qui abaisse sa température de fusion comme nous l'avons montré par des expériences ATD au IV.4.1.

Ces impuretés provenant du précurseur, le LiF liquide se forme uniquement à l'interface entre le fondant et le précurseur de BAM et donc à la base du plot. Il pénètre ensuite dans la porosité. Par ailleurs, il n'est pas étonnant de constater que la phase liquide ne se forme pas avant 816°C, puisque le LiF est simplement posé à la surface du précurseur et non intimement mélangé, ce qui rend les échanges de matières à l'état solide plus difficiles.

A 864°C , la pénétration du fondant dans le substrat est totale.

Après manipulation, la masse finale de l'échantillon est de 680 mg. La perte de masse calculée est de 2,9%.
Par ailleurs, le retrait mesuré de la pastille n'est que de 3,4%, ce qui est logique d'après les expériences de dilatométrie réalisées.

En conclusion, le liquide formé entre LiF avec des impuretés provenant du précurseur de BAM est mouillant pour le précurseur de BAM puisqu'il pénètre dans la porosité. Cependant il nous est impossible de quantifier le caractère mouillant de ce liquide par une mesure d'angle.

d) Mouillabilité du BAM par MgF_2

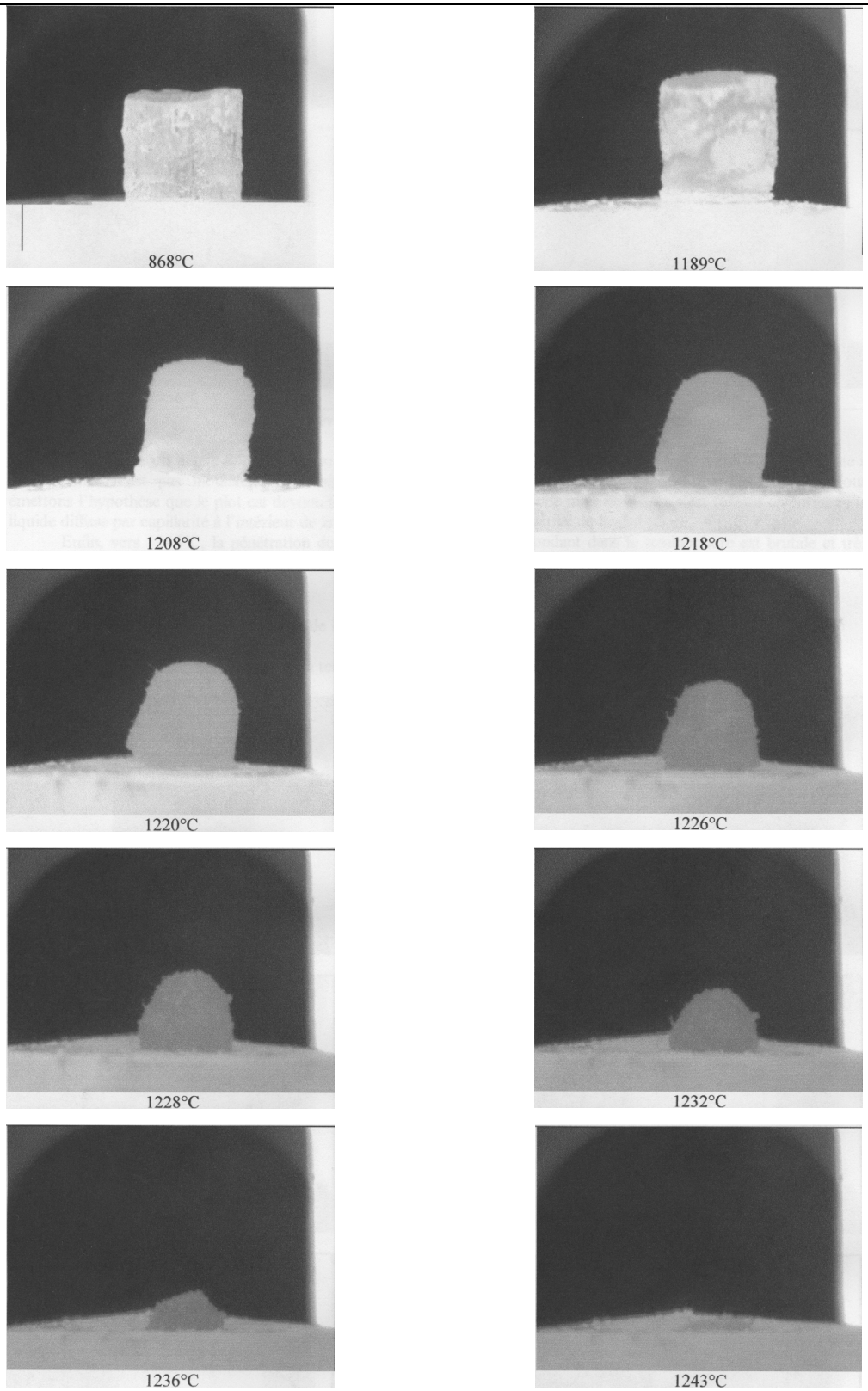


Fig. V.6.Evolution du comprimé de **MgF_2** sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température

Même si nos expériences d'ATD ne mettent pas en évidence l'apparition d'une phase liquide lors de l'analyse d'un comprimé de précurseur précalciné à 900°C mélangé à du MgF_2, la même expérience de mouillabilité a été réalisée sur ce produit.
La figure V.6 présente donc l'évolution du comprimé de MgF_2 sur un substrat de précurseur, précalciné à 900°C, en fonction de la température.

Le plot de MgF_2 se déforme vers 1189°C. Cependant, il semble que la formation d'une goutte ne peut être observée à aucun moment. La hauteur du plot de fondant diminue pourtant lorsque la température augmente jusqu'à ce qu'il disparaisse à la température de 1243°C.
Après manipulation, la masse finale de l'échantillon est de 705 mg. La perte de masse calculée est de 4,8% indiquant que le fondant a bien pénétré dans la pastille de luminophore.
Dans les conditions de l'expérience, la pénétration du fondant s'est effectuée en 7 min, ce qui correspond à une élévation de température de 35°C.

Jusqu'à 1245°C, la vitesse de chauffe était toujours de $10°C.min^{-1}$, car la programmation était basée sur une fusion de MgF_2 à 1260°C. Or le comprimé de fondant a disparu bien avant.
Lors des expériences d'ATD réalisées au IV.4.1 il a été montré que la cristallisation du BAM est une réaction assez fortement exothermique (environ 77 $kJ.mol^{-1}$ cf. II.1.2) qui par conséquent échauffe le luminophore et que celle-ci s'effectue à un température d'autant plus basse que la quantité de MgF_2 présente est importante.
Il est donc probable que le mécanisme d'absorption du fondant dans le comprimé soit le suivant :

1. Cristallisation du BAM et échauffement du luminophore
2. Echauffement du MgF_2 en contact avec le luminophore jusqu'à sa fusion
3. Pénétration du fondant liquide dans le comprimé jusqu'au contact de fondant solide
4. Echauffement du « nouveau » MgF_2 en contact avec le luminophore jusqu'à sa fusion
5. Pénétration du fondant liquide dans le comprimé jusqu'au contact de fondant solide
6. Ainsi de suite jusqu'à la pénétration totale du fondant dans le comprimé de BAM

Enfin, le retrait mesuré de la pastille n'est que de 10,5%, ce qui est logique d'après les expériences de dilatométrie réalisées.
En conclusion, MgF_2 est mouillant pour le précurseur de BAM puisqu'il pénètre dans la porosité. Cependant il nous est impossible de quantifier le caractère mouillant du fondant par une mesure d'angle.

e) Evolution de la hauteur et du diamètre de base des pastilles de fondant

L'évolution de la hauteur et du diamètre de base des plots de fondant, est représentée sur la figure V.7.

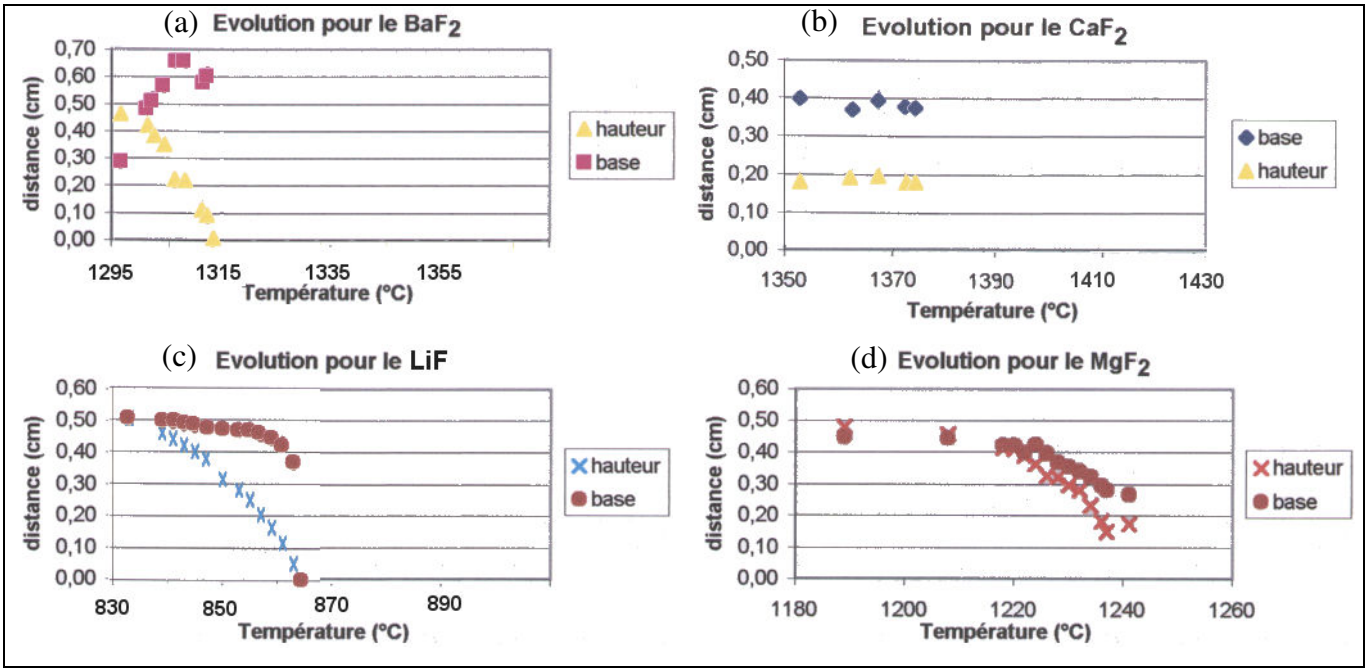


Fig. V.7.Evolution des dimensions des « gouttes » des différents fondants

Le comprimé de fondant BaF_2, présente une diminution de sa hauteur et une augmentation du diamètre de sa base, ce qui montre bien le caractère mouillant de celui-ci. En effet, la goutte s'étalant, la surface de contact augmente.

La base et la hauteur du comprimé de CaF_2 restent constantes tout au long de l'expérience, jusqu'à 1375°C, température à laquelle celui-ci pénètre totalement et brutalement dans le substrat.

En revanche, la hauteur des plots de LiF et de MgF_2, diminue lorsque la température augmente, ce qui montre la pénétration progressive de ces fondants dans la pastille de BAM.

1.3) Conclusion

A partir de cette étude de la mouillabilité du BAM par des fondants, plusieurs résultats ont été dégagés. Les principaux sont regroupés dans le tableau V.2.

Fondant (T_{fusion})	BaF_2 (*1280°C*)	CaF_2 (*1360°C*)	LiF (*848°C*)	MgF_2 (*1263°C*)
Température de disparition du fondant	1313°C	1373°C	864°C	1243°C
Durée d'absorption de la goutte	3 min 24 s	1 min	9 min 30 s	7 min
ΔT correspondant à la durée d'absorption	11°C	5°C	37°C	35°C
Angle de contact mesuré	45°	87°	Non significatif	Non significatif
Caractère mouillant	Oui	A 1368°C : non A 1373°C : oui	Oui	Oui

Tab. IV.2 Résultats principaux obtenus lors des expériences de mouillabilité

Tout d'abord, les quatre fondants étudiés, BaF_2, CaF_2, LiF et MgF_2, ont pénétré entièrement dans la porosité du comprimé de luminophore par capillarité ce qui signifie qu'ils sont tous mouillant.

Seuls CaF_2 et BaF_2, forment une goutte de liquide et présentent donc un angle de mouillage mesurable.
MgF_2 forme une phase liquide au contact du luminophore car celui-ci subit un échauffement dû à sa cristallisation. La phase liquide formée pénètre alors dans la porosité du comprimé.
Enfin, LiF, par l'intermédiaire d'un eutectique, forme également une phase liquide au contact du luminophore qui pénètre dans la porosité du comprimé.

Des études MEB sur des coupes de comprimés dans lequel un fondant à pénétré ont été réalisées par la suite afin d'observer leur effet sur la microstructure du BAM.

2. Etude micrographique des comprimés de BAM « mouillés » par les fondants

Il nous a paru intéressant au regard des expériences de mouillabilité, de réaliser des investigations approfondies sur la manière dont le fondant avait « pénétré » dans la pastille de luminophore et surtout quels effets sont observés, en fonction de la profondeur de pénétration du fondant.

2.1) Protocole expérimental

Comme pour l'expérience de mouillabilité, un comprimé de fondant de 6 mm de diamètre sur environ 6 mm de hauteur a été placé sur un comprimé de précurseur précalciné à 900°C, de 15 mm de diamètre sur environ 2,5 mm d'épaisseur. Le tout a été placé dans une nacelle en alumine, laquelle a été portée à une température de 1450°C, sauf dans le cas de LiF, dont la température de fusion n'est que de 850°C et pour lequel la température maximale était de 950°C. Puis un palier de 10 min a été observé avant de refroidir rapidement (vitesse de refroidissement du four). Toute l'expérience a été réalisée dans un four sous atmosphère contrôlée d'argon.

L'expérience terminée, les échantillons sont conservés, enrobés par une résine, puis tronçonnés en leur milieu dans le sens de l'épaisseur comme le montre le schéma de la figure V.8. Les échantillons ainsi obtenus sont alors polis, puis une couche de graphite est déposée à leur surface par évaporation. Ceci nous permet d'observer les échantillon au MEB et de réaliser un dosage des éléments le long de son épaisseur grâce à un couplage avec une sonde de micro-analyse (EDS).

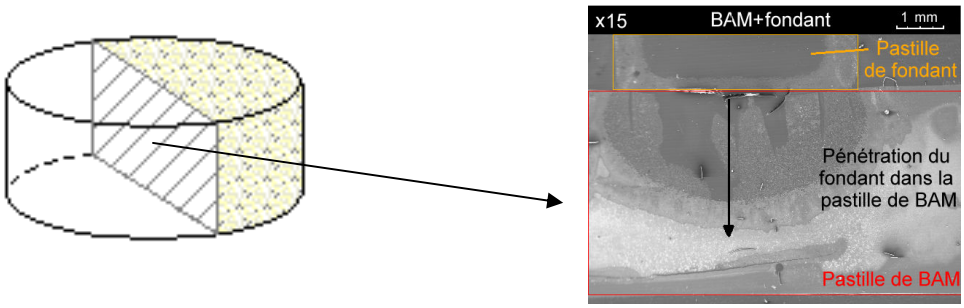


Fig. V.8.Sens de découpe du comprimé et exemple de micrographie MEB réalisée

Ces observations ont été réalisées pour le BAM avec ajout de BaF_2, CaF_2, AlF_3, MgF_2 et LiF.

2.2) Etude de la pénétration de **BaF_2** dans le comprimé de BAM

La figure V.9 présente une vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel du BaF_2 liquide s'est introduit. Les points numérotés de 1 à 10 sont les différents points où un dosage des éléments Al, Ba, Mg et Eu a été réalisé grâce à une sonde EDS.

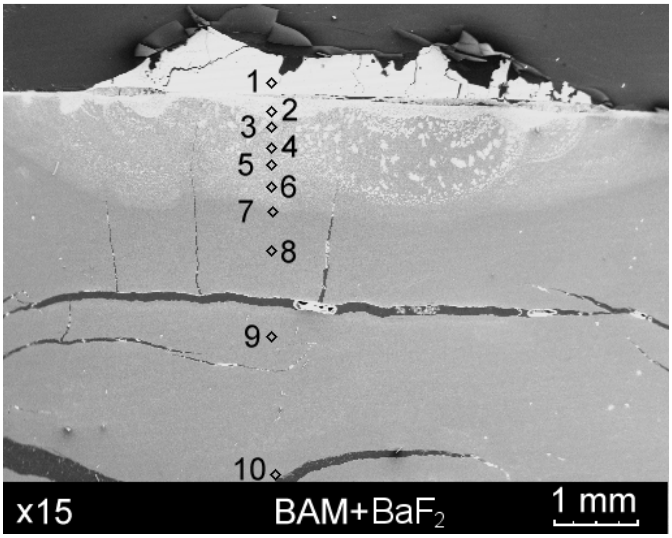


Fig. V.9.Vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel BaF_2 a diffusé. Les points de 1 à 10, sont les différents points de dosages réalisés à la sonde EDS

Tout d'abord, la forme du reste de fondant présent à la surface du comprimé de BAM, montre un étalement (angle inférieur à 45°), ce qui confirme la capacité qu'a BaF_2 à mouiller le luminophore.

Sur cette figure, trois principales zones de teintes différentes sont observables :

- Zone A du point 1 au point 2
- Zone B, du point 3 au point 7
- Zone C à partir du point 7 jusqu'au point 10.

Celles-ci attestent de l'évolution de la composition en fonction de la profondeur de pénétration du fondant et sans doute d'une modification de la morphologie des grains de BAM.

La figure V.10 permet de mieux évaluer cette évolution de composition. Les valeurs de pourcentages données sont des pourcentages relatifs d'un élément sur la somme des autres éléments dosés.

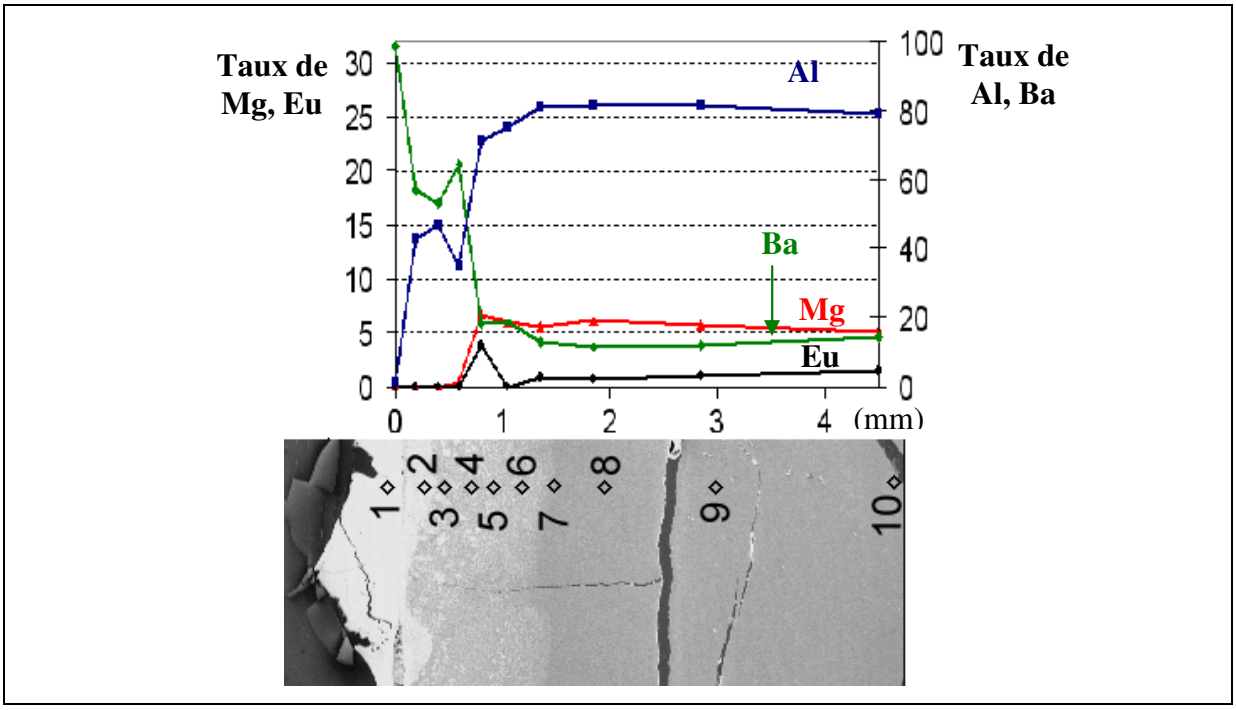


Fig. V.10. Evolution du taux des éléments Al, Ba, Mg et Eu, en fonction de la profondeur, réalisé grâce à une sonde EDS

Le graphique conforte l'impression visuelle que donne la micrographie. En effet, les trois zones définies plus haut se retrouvent dans la proportion de baryum analysée.

Dans la zone A, au niveau du point 1, situé dans le résidu de BaF_2, le taux de Ba est de 100% et diminue vers 60% au niveau du point 2.

Puis, dans la zone B, plus le dosage est réalisé en profondeur, plus la quantité relative de Ba diminue jusqu'à 1,3 mm de profondeur (point 7 sur la figure 44). A partir de ce point (zone C), les quantités relatives de chaque élément correspondent à celles du BAM.

Selon cette figure, il semble que la pénétration du BaF_2 dans le comprimé de BAM ne dépasse pas le point 7, soit1,3 mm de profondeur.

La figure V.11, présente les différentes morphologies des grains de BAM dans chacune des trois zones A, B et C.

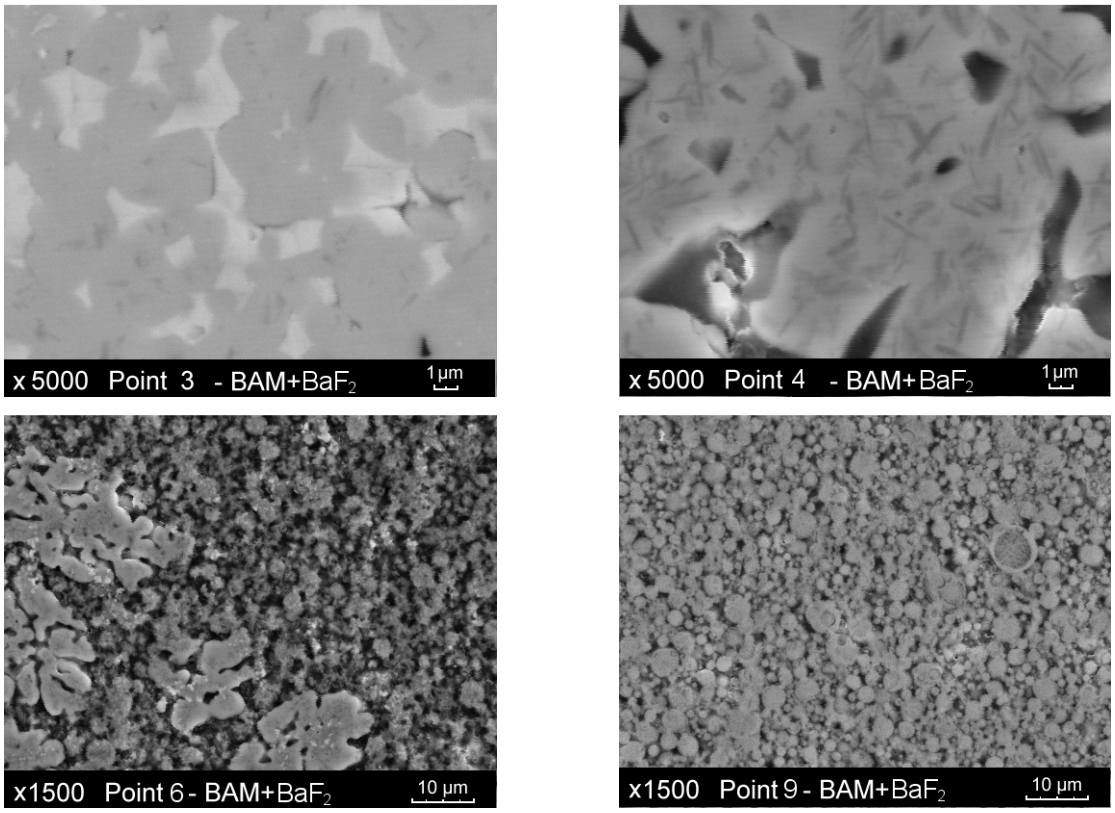


Fig. V.11. Microstructure du comprimé de BAM, dans lequel du BaF_2 a pénétré. Les micrographies ont été prises au niveau des points 3, 4, 6 et 9

La figure V.11 confirme que la microstructure du comprimé de BAM évolue en fonction de la profondeur et donc en fonction de la proportion de fondant. Au niveau du point 3 (zone A), la microstructure du comprimé est composé de deux phases distinctes. Cette micrographie ayant été réalisée en mode électrons rétro-diffusés, la phase claire est constituée d'éléments lourds. Le BaF_2 étant en moyenne plus lourd que le BAM, le fondant est donc constitutif de cette phase claire. Il semble que celui-ci ait fondu puis se soit solidifié pour former un liant continu entre les grains de BAM pour donner un matériau dense. De plus les grains de BAM ont changé de morphologie et se sont densifiés au contact du BaF_2 liquide. Dans cette zone, le comprimé de BAM semble avoir subi un frittage en phase liquide.

Le point 4 se trouve dans cette même zone et la phase liquide est donc toujours présente. Cependant, les grains de BAM ont changé de forme. En effet, les aiguilles sombres sont probablement des plaquettes de BAM vues selon la tranche, du fait de la préparation de l'échantillon (tronçonnage + polissage). Enfin, à ce niveau, la porosité de la pastille est beaucoup plus importante. Il semble donc que le mécanisme d'action du fondant sur le BAM dans cette zone soit du type dissolution - cristallisation dans la phase liquide.

Au point 6, point intermédiaire entre, les zones B et C définies au préalable, les grains retrouvent la morphologie du BAM (sphères de 1 à 4 µm de diamètre). De plus, des traces de fondants (formes cotonneuses de teinte claire) sont toujours présentes, mais son effet a dû être limité d'après la forme des grains de BAM.

Enfin, au niveau du point 9 (zone C), la morphologie des grains est exactement celle des particules de BAM sans ajout de fondant. Celui-ci n'a pas pénétré ni diffusé jusqu'à ce niveau.

2.3) Etude de la pénétration de $\mathbf{CaF_2}$ dans le comprimé de BAM

La figure V.12 présente une vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel du CaF_2 liquide s'est introduit. Cette micrographie a été acquise en utilisant les électrons rétrodiffusés afin de faire apparaître les contrastes dus aux éléments. Les points numérotés de 1 à 10 sont les différents points où un dosage des éléments Ca, Al, Ba, Mg et Eu a été réalisé grâce à une sonde EDS.

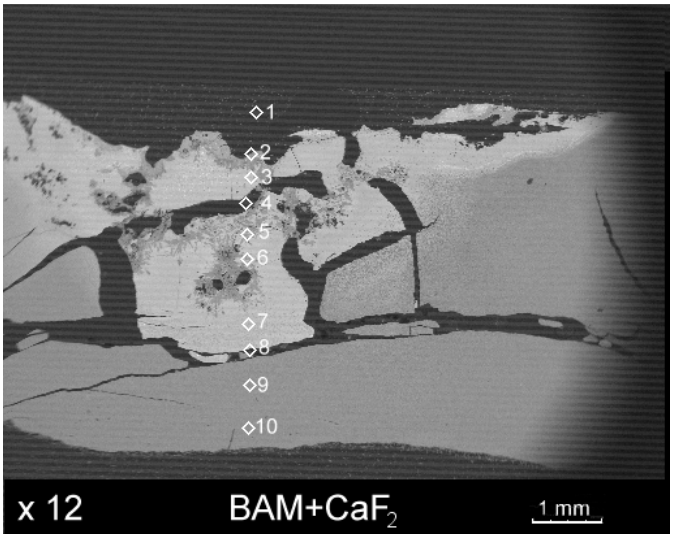


Fig. V.12. Vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel CaF_2 a diffusé. Les points de 1 à 10, sont les différents points de dosages réalisés à la sonde EDS

Le comprimé de poudre, résultant de la pénétration de CaF_2 dans le BAM, est plus fracturé et comporte plus de fissures par rapport à la pastille de BAM + BaF_2. En effet, ces larges fissures, traversant de part en part le comprimé, témoignent sans doute de changements brutaux de densification ayant eu lieu à l'intérieur de celui-ci.

La zone sombre au niveau du point 1 est un « cratère » créé par le comprimé de CaF_2 lorsque celui-ci s'est enfoncé dans la pastille de BAM. Le reste du fondant a été éjecté au moment de du tronçonnage de l'échantillon, laissant ainsi apparaître ce cratère.

Sur cette figure aussi, trois principales zones de teintes différentes sont observables :

- Zone A, du point 1 au point 2, représentant la zone définie par le cratère
- Zone B, du point 2 au point 8, est la zone la plus claire
- Zone C, à partir du point 8 jusqu'au point 11.

Ces zones attestent ici aussi d'une probable évolution de la composition en fonction de la profondeur de pénétration du fondant et sans doute d'une modification de la morphologie des grains de BAM.

La figure V.13 permet de mieux visualiser cette évolution de composition.

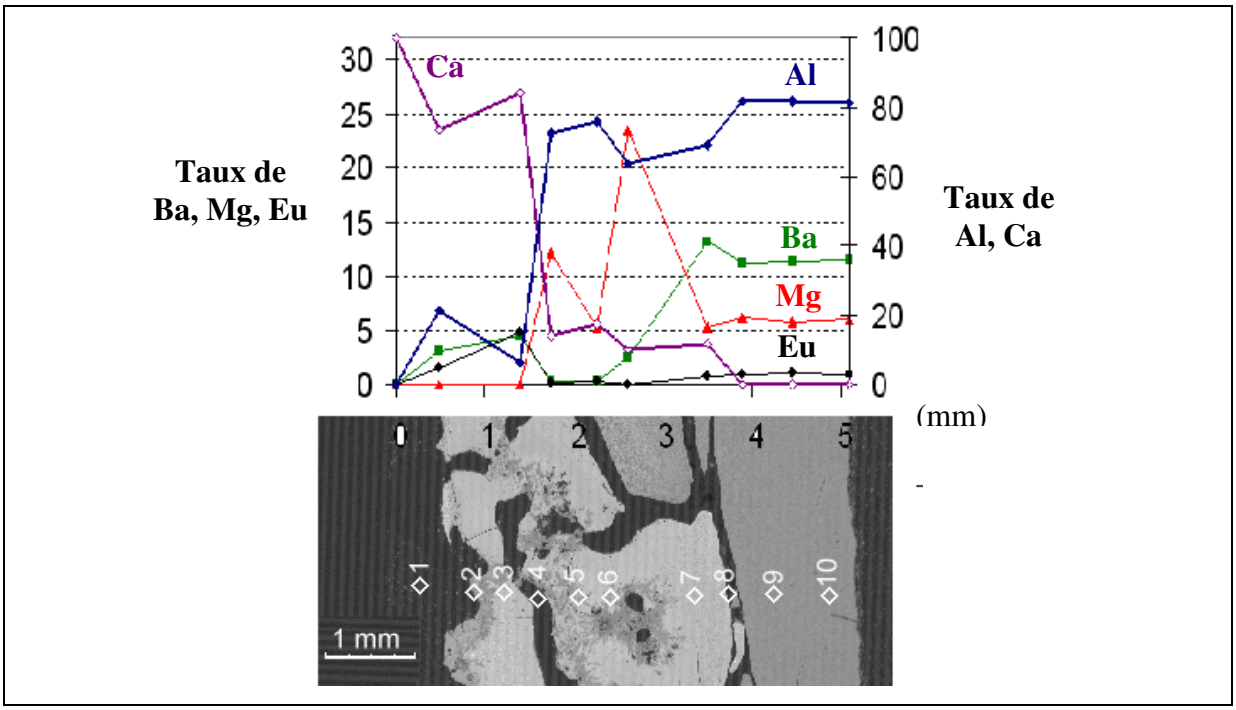


Fig. V.13. Evolution du taux des éléments Ca, Al, Ba, Mg et Eu, en fonction de la profondeur, réalisé grâce à une sonde EDS

Dans la zone A, la proportion de calcium est largement prédominante, mais du baryum, de l'aluminium et de l'europium sont présents et ce même dans les deux cents premiers microns de la zone B. Sur la figure V.13, la micrographie du point 2 révèle une microstructure dense,

sans grain ni joint de grain. La zone semble former un « verre » de composition variable car de nombreuses formes de teintes différentes s'enchevêtrent.

Dans la zone B, à partir du point 4, la composition change brutalement. Ce changement brutal correspond à une fissure dans le comprimé de poudre. A partir de ce point, jusqu'au point 8, le taux de calcium est constant avec une valeur d'environ 19%. Sur cette distance, les taux des autres éléments dosés augmentent progressivement pour atteindre les taux correspondant à la composition du BAM.

Les micrographies des points 6 et 8 montrent une microstructure dense. Les grains de BAM gris sombre sont entourés de fondant plus clair. Là encore, le comprimé de BAM semble avoir subi un frittage avec phase liquide.

Une zone plus sombre est visible sur la micrographie du point 6 de la figure V.14. Il est probable que cette zone soit de composition différente du BAM. Il est possible qu'une phase étrangère plus légère ($MgAl_2O_4$ par exemple) se soit formée à ce niveau.

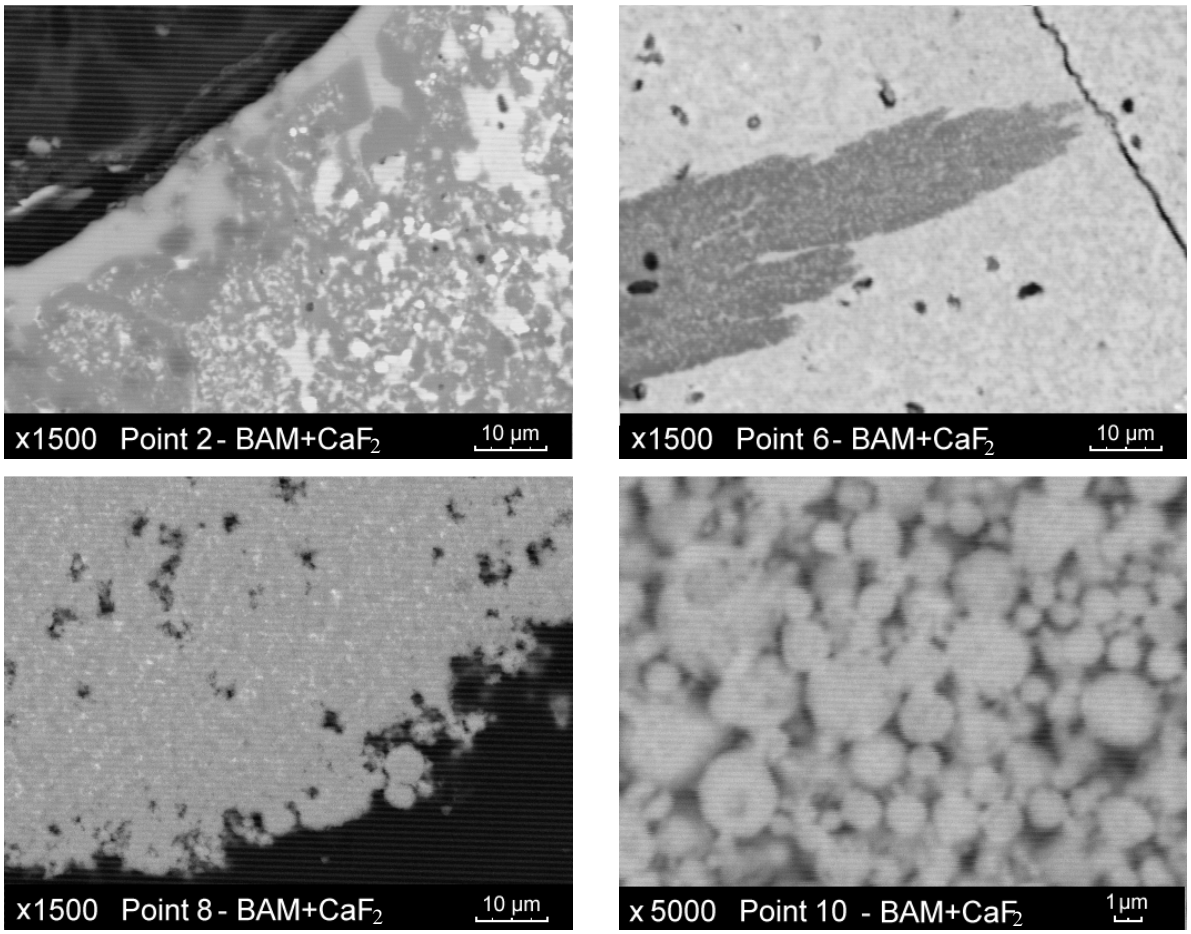


Fig. V.14. Microstructure du comprimé de BAM, dans lequel du CaF_2 a pénétré. Les micrographies ont été prises au niveau des points 2, 6, 8 et 10

Au niveau du point 8, une nouvelle fissure importante est visible dans le comprimé. Celle-ci correspond à une autre diminution brutale du taux de CaF_2 qui s'annule.
La micrographie du point 8 montre au niveau de la fracture, des grains sphériques de BAM.
Enfin, dans la zone C, où le CaF_2 n'a pas pénétré, la micrographie présente la microstructure du BAM sans ajout : des grains sphériques de taille comprise entre 1 et 4 µm.

Notons que des analyses en micro-DRX, suivant les points de la figure V.12 aideraient dans l'interprétation de ces micrographies.

2.4) Etude de la pénétration de $\mathbf{MgF_2}$ dans le comprimé de BAM

La figure V.15 présente une vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel du MgF_2 liquide s'est introduit. Les points numérotés de 1 à 11 sont les différents points où un dosage des éléments Al, Ba, Mg et Eu a été réalisé grâce à une sonde EDS.

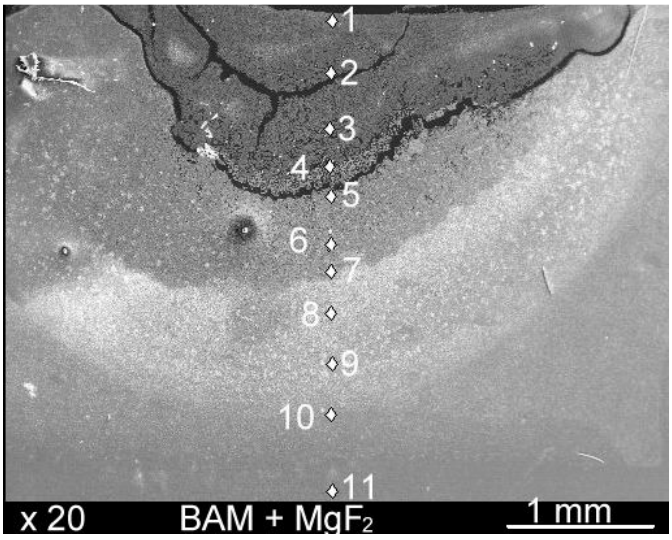


Fig. V.15. Vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel MgF_2 a diffusé. Les points de 1 à 11, sont les différents points de dosages réalisés à la sonde EDS

Tout d'abord, il est important de mentionner que la totalité du comprimé de fondant avait disparu de la surface du luminophore. Ce fondant a sans aucun doute pénétré dans son intégralité dans la pastille de BAM.

La micrographie de la figure V.15 montre l'existence de quatre zones de teintes différentes ainsi que deux larges fissures dont une sépare la première de la deuxième zone.

Les zones seront identifiées ainsi :

- Zone A, entre le point 1 et le point 4
- Zone B, entre le point 5 et le point 7
- Zone C, entre le point 7 et le point 10
- Zone D, au-delà du point 10

La figure V.16 permet de suivre cette évolution de composition en fonction de la profondeur du comprimé.

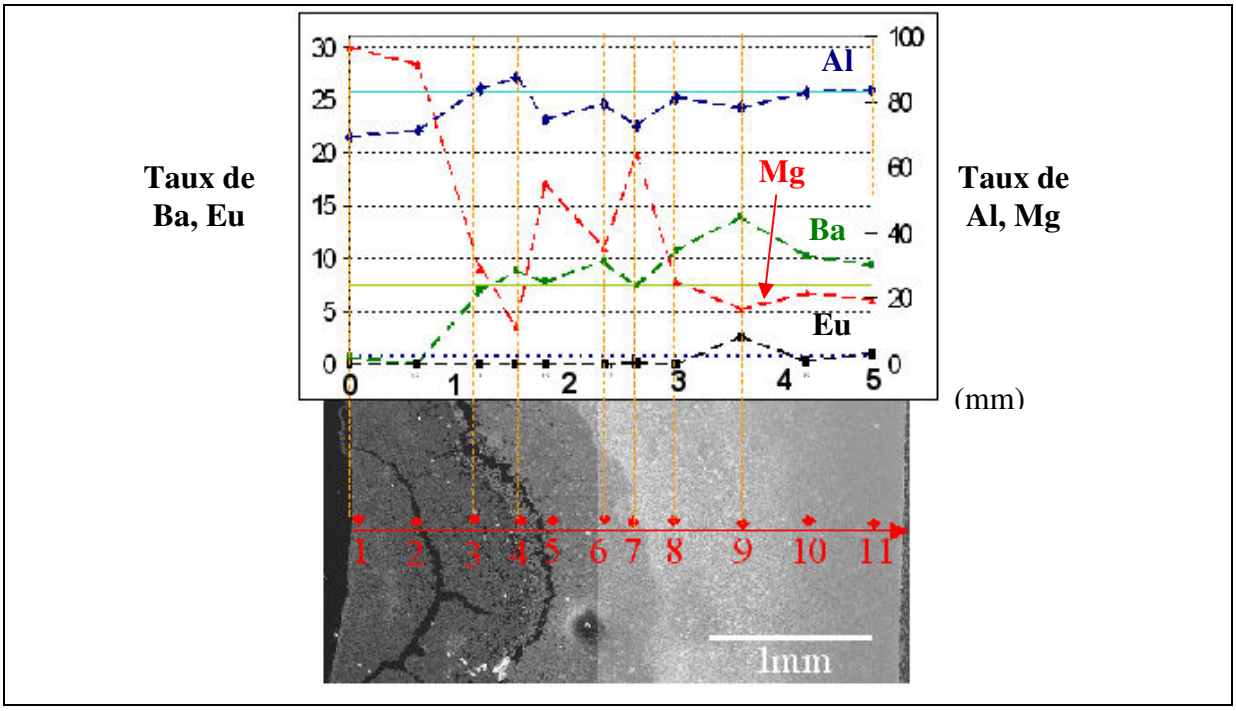


Fig. V.16. Evolution du taux des éléments Al, Ba, Mg et Eu, en fonction de la profondeur, réalisé grâce à une sonde EDS

Les zones définies visuellement sur la figure V.15 correspondent effectivement à des changements de composition au sein du comprimé.

Dans la zone A il semble que le fondant se soit introduit dans la porosité du comprimé, tandis que les zones B et C ressemblent d'avantage à des fronts de diffusion.

En effet, sur la figure V.16, la quantité de MgF_2 diminue progressivement de 100% à 15% du point 1 au point 4. La microstructure du comprimé dans cette zone A est celle observée sur la micrographie du point 1 de la figure V.17. C'est une microstructure très poreuse constituée de grains anguleux et de taille allant de 0,1 à 2 µm. Cette microstructure est identique jusqu'au

point 4 où celle-ci évolue spectaculairement et brutalement. En effet, des grains de plusieurs dizaines de micromètres sont présents au niveau de la fissure. Or à ce niveau la composition du comprimé est celle du BAM. Il est donc évident que ces cristaux soient des cristaux de BAM.

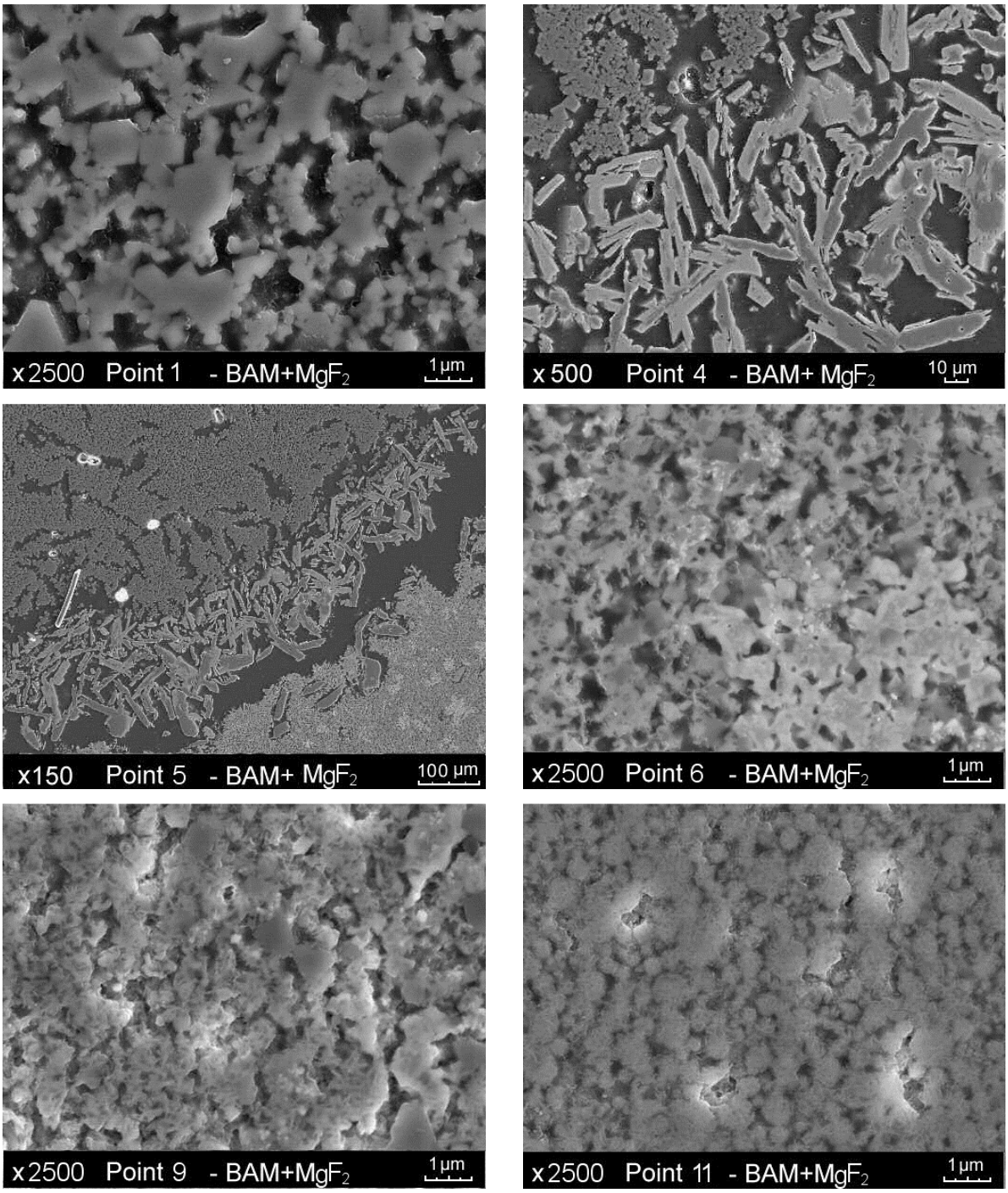


Fig. V.17. Microstructure du comprimé de BAM, dans lequel du MgF_2 a pénétré. Les micrographies ont été prises au niveau des points 1, 4, 5, 6, 9 et 11

La micrographie du point 5 montre un nouveau changement « brusque » de morphologie.

La zone B, entre les points 5 et 7 est une zone riche en magnésium. La microstructure du point 6 est poreuse et constituée de grains anguleux de taille inférieure à 0,5 µm formant une texture filandreuse.

Dans la zone C, le taux de magnésium diminue à nouveau jusqu'au point 9. Dans cette zone, la micrographie du point 9 montre des plaquettes hexagonales d'environ 1 µm au milieu de grains anguleux de plus petite taille.

Enfin dans la zone D, la composition est celle du BAM et la micrographie du point 11 montre la microstructure habituelle du BAM sans ajout.

Notons que des analyses en micro-DRX, suivant les points de la figure V.15 aideraient là aussi dans l'interprétation de ces micrographies.

2.5) Etude de la pénétration de **AlF_3** dans le comprimé de BAM

La figure V.18 présente une vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel du AlF_3 liquide s'est introduit. Les points numérotés de 1 à 11 sont les différents points où un dosage des éléments Al, Ba, Mg et Eu a été réalisé grâce à une sonde EDS.

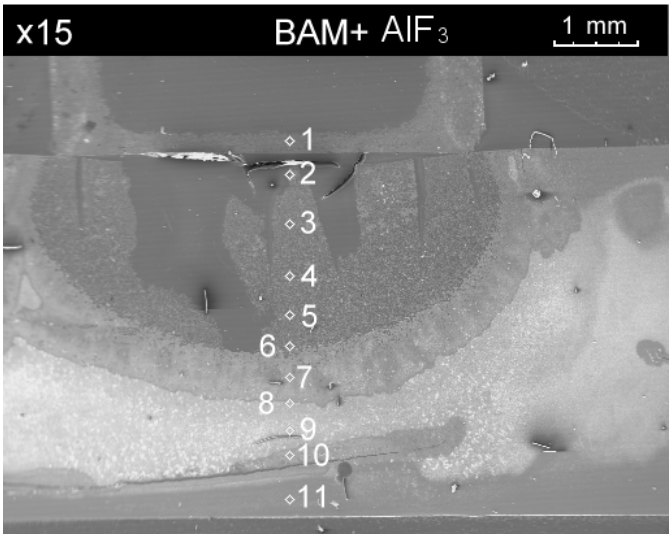


Fig. V.18. Vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel AlF_3 a diffusé. Les points de 1 à 10, sont les différents points de dosages réalisés à la sonde EDS

La figure V.18 montre clairement la présence du comprimé d'AlF_3 au-dessus de la pastille de BAM. Par ailleurs, il apparaît que le fondant n'a pas mouillé le luminophore puisque l'angle de contact est de 90°.

Cependant le fondant a quand même pénétré dans la pastille de luminophore puisque là encore, quatre zones de teintes différentes sont observées.

- Zone A, du point 1 au point 6
- Zone B, du point 6 au point 8
- Zone C, du point 8 au point 10
- Zone D, au-delà du point 10

Enfin, cet échantillon ne présente qu'une fissure entre la zone 3 et la zone 4.
Comme dans le cas d'ajout de MgF_2, il semble que AlF_3 se soit introduit dans la porosité du comprimé dans la zone A, tandis que les zones B et C ressemblent à des fronts de diffusion.
La figure V.19 permet de suivre cette évolution de composition en fonction de la profondeur du comprimé.

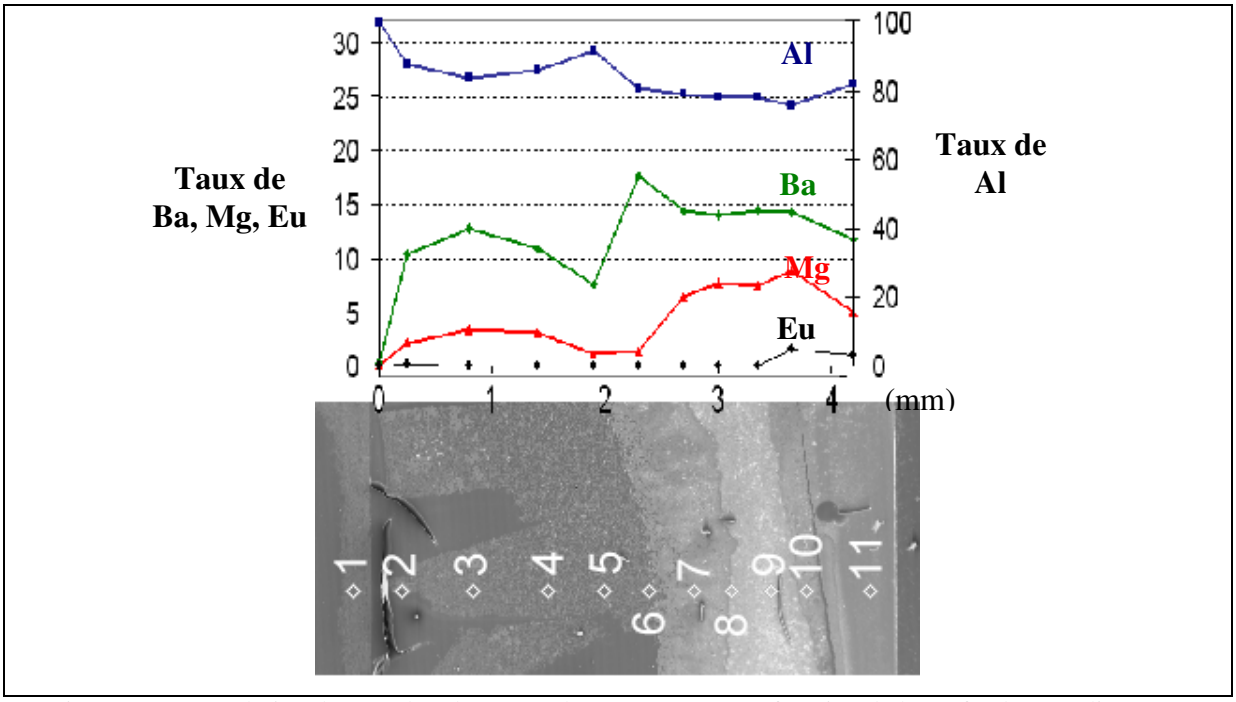


Fig. V.19. Evolution du taux des éléments Al, Ba, Mg et Eu, en fonction de la profondeur, réalisé grâce à une sonde EDS

La figure V.19 montre que la zone A est la plus riche en aluminium. Dans celle-ci, d'après les micrographies des points 2 et 5 de la figure V.20, des grains clairs de forme allongée ou hexagonale se trouvent dans une matrice plus sombre, le tout formant un matériau dense. D'après la teneur des différents cations, il est probable que la matrice soit le fondant introduit dans la porosité du comprimé et les grains, des plaquettes de BAM, coupées selon plusieurs angles du fait de la préparation des échantillons.

Dans cette zone, il semble que des plaquettes de BAM de 10 à 40 µm se soient formées par un mécanisme de dissolution dans le fondant puis cristallisation et croissance.

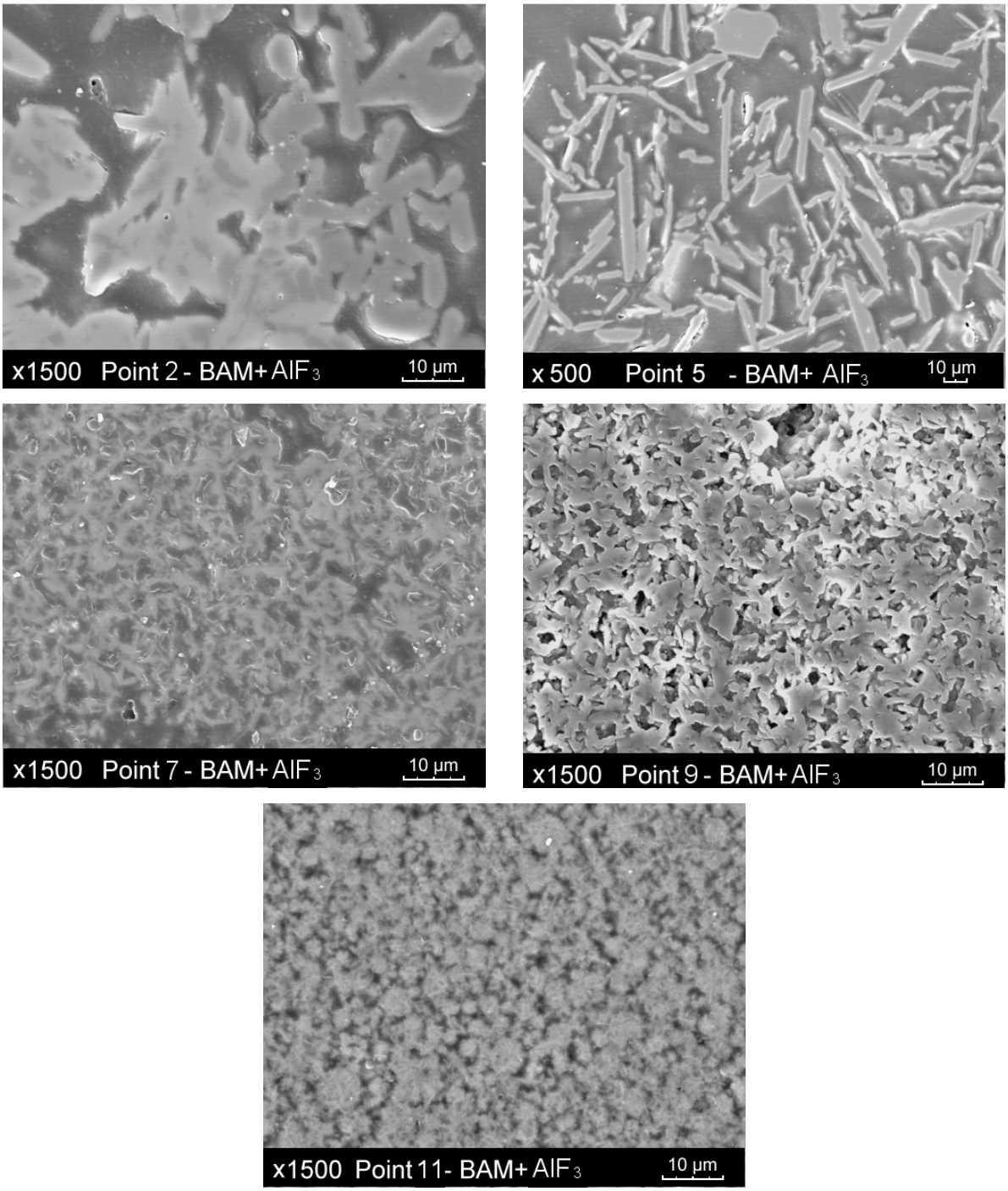


Fig. V.20. Microstructure du comprimé de BAM, dans lequel du AlF_3 a pénétré. Les micrographies ont été prises au niveau des points 2, 5, 7, 9 et 11

Dans les zones B et C, les taux de magnésium et de baryum sont identiques et légèrement au-dessus des taux de ces éléments dans le BAM. En revanche, les microstructures des deux zones sont très différentes.

D'après la micrographie du point 7, de la figure V.20, la microstructure de la zone B est comparable à celle de la zone A, si ce n'est la taille plus faible des cristaux de BAM formés. Il est possible que la quantité de fondant liquide ait été plus faible dans cette zone, ne permettant pas la croissance des cristaux ou diminuant leur cinétique de croissance.

La zone C, entre les points 8 et 10, présente une microstructure poreuse et des grains anguleux de taille comprise entre 1 et 5 µm. Ici aucune phase liquide solidifiée n'apparaît. Les ions Al^{3+} du fondant ont donc pénétré dans cette zone par diffusion. Il est probable que les grains de BAM se sont transformés individuellement. Ils passent d'une forme sphérique à une forme anguleuse.
Enfin, la zone D présente la composition du BAM et la micrographie du point 11 de la figure V.20, montre la microstructure habituelle du BAM sans ajout.

2.6) Etude de la pénétration de LiF dans le comprimé de BAM

La figure V.21 présente une vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel une certaine quantité de LiF liquide s'est introduite. Les points numérotés de 1 à 3 sont les différents points où un dosage d'éléments a été réalisé grâce à une sonde EDS.

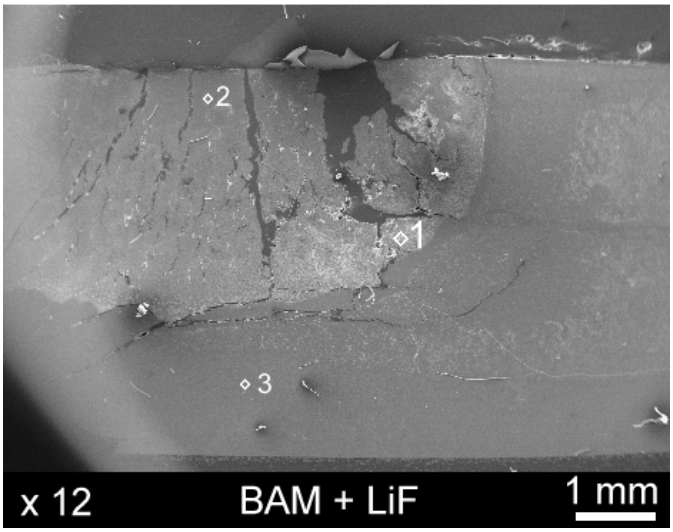


Fig. V.21. Vue d'ensemble du comprimé de BAM, dans lequel LiF a diffusé. Les points de 1 à 3, sont les différents points de dosages réalisés à la sonde EDS

Le lithium étant un atome très léger, il est très difficile à doser. C'est pourquoi nous avons décidé de doser le fluor pour rendre compte de la pénétration du fondant LiF dans le

comprimé. De plus, comme précédemment, Ba, Al et Mg, les éléments constitutifs du BAM, ont également été dosés.

Tout d'abord, la figure V.21 montre que la totalité du fondant a pénétré dans le comprimé de luminophore. Seulement deux zones de teintes différentes sont présentes sur cette micrographie. Dans la première, la plus claire des deux, de larges fissures sont apparues. Le retrait de la matière dans cette zone a donc dû être plus important.

Comme le montre les graphiques de la figure V.21, LiF n'est présent que dans cette première zone.

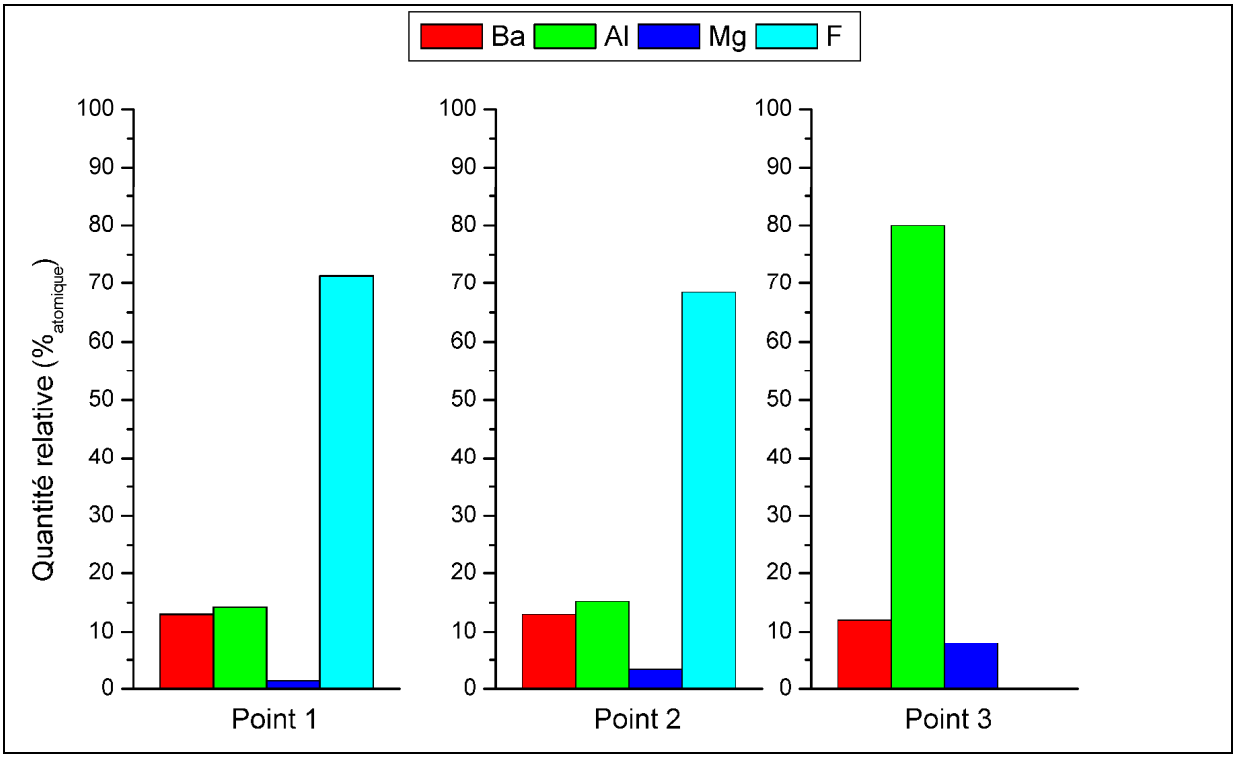


Fig. V.22. Proportion des éléments F, Al, Ba, Mg et Eu, au niveau des points 1, 2 et 3, réalisé grâce à une sonde EDS

De plus, la figure V.23 montre que quelle que soit la zone, la forme des grains de BAM est identique. En effet les particules sont sphériques et de taille comprise entre 1 et 5 µm. Il n'est pas étonnant de ne pas observer de modification morphologique puisque la température maximale de ce traitement thermique n'était que de 950°C, température inférieure à la température de cristallisation du BAM.

La différence entre les deux zones vient du fait que l'eutectique formé à partir du LiF et du précurseur de BAM s'est introduit par capillarité dans la zone 1 du comprimé de BAM. La

micrographie du point 1 montre d'ailleurs qu'au niveau de la frontière entre les deux zones, les pores de la pastille sont remplis d'un liquide solidifié.

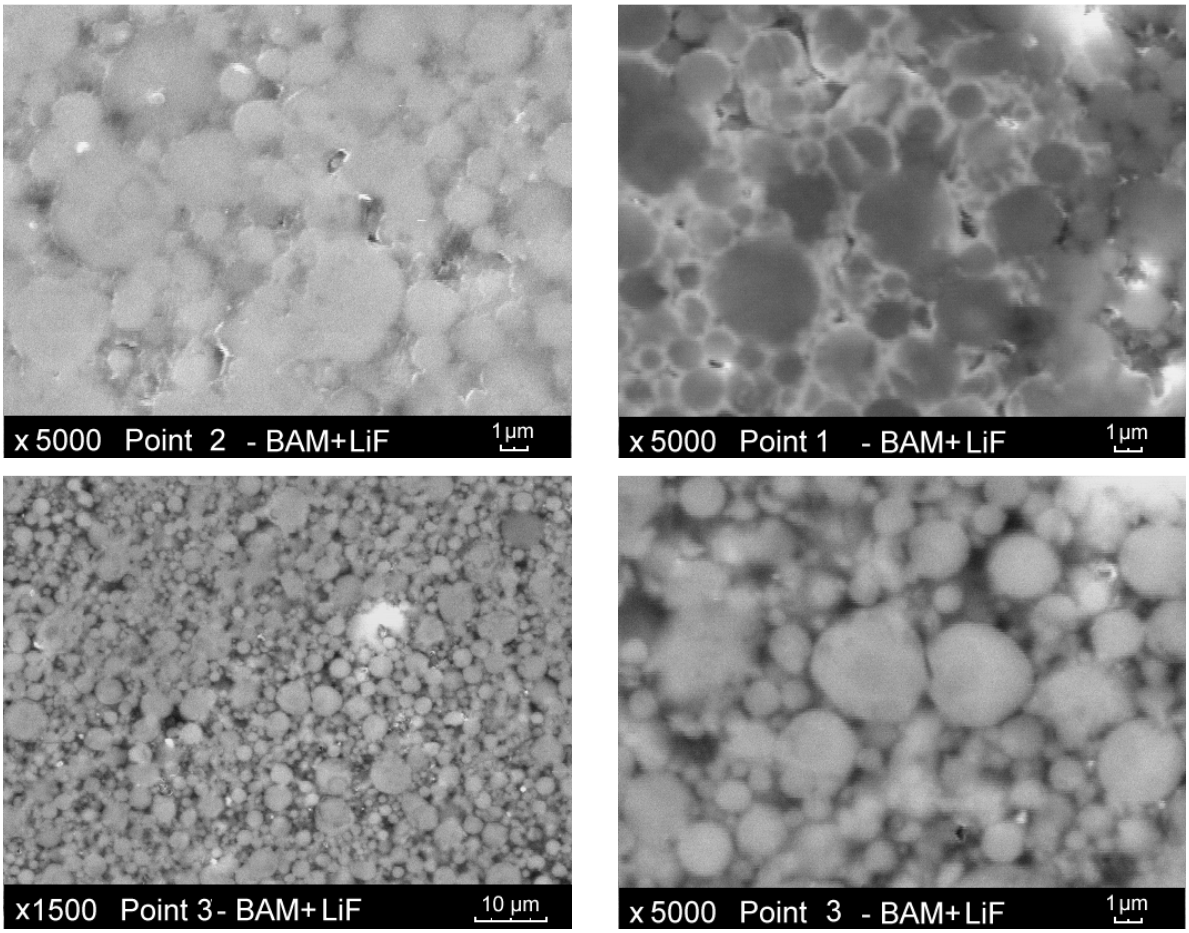


Fig. V.23. Microstructure du comprimé de BAM, dans lequel du LiF a pénétré. Les micrographies ont été prises au niveau des points 1, 2, et 3

2.7) Conclusion

Ces expériences ont permis de mettre en évidence d'une part la formation d'une phase liquide ayant pénétré dans le comprimé de poudre de luminophore et d'autre part, dans les cas où la température de calcination était supérieure à 1200°C, des grains de poudre de différentes morphologies en fonction de la profondeur d'observation.

Dans tous les cas, la zone la plus éloignée du fondant est constituée de grains sphériques de 1 à 5 µm de diamètre, typique du luminophore sans ajout de fondant.
Cette zone, non exposée au fondant (par pénétration à l'état liquide ou diffusion des ions dans le solide), n'a donc pas subi de transformation due à son influence.

Dans le cas du LiF, la température n'était pas suffisante pour observer une modification de la forme des grains de poudre. Cependant, une densification de la pastille au niveau où l'eutectique s'est introduit, a pu être mise en évidence. Ceci confirme donc que le LiF agit avant la cristallisation du BAM et donc sur le précurseur, soit par un mécanisme de frittage avec une phase liquide soit par un mécanisme de dissolution cristallisation.

Les cas de BaF_2 et CaF_2 comportent des similitudes. Les comprimés de BAM dans lesquels ces fondants ont pénétré, présentent trois zones.
La première provient de la proximité du fondant. Dans celle-ci, on note la présence d'une phase dense résultant de la forte quantité de fondant. Dans la deuxième zone, le taux de fondant diminue progressivement jusqu'à zéro. Les grains de BAM sont compacts et la porosité est faible. Cependant la forme des grains n'est pas comparable.

Dans les cas de MgF_2, et de AlF_3, plusieurs morphologies communes de grains ont pu être observées. En effet dans les deux cas, des grains longs, de plusieurs dizaines de micromètres et de faible épaisseur, sans doute des plaquettes hexagonales se sont formées dans des zones où était présent en grande quantité un liquide solidifié. De plus, des grains plus petits, de l'ordre de quelques micromètres et de forme très anguleuse ont été observés dans la zone inférieure à celle comportant les plaquettes de grande taille. Il est probable que le fondant détecté dans cette zone se soit introduit par un mécanisme de diffusion et non par absorption du fondant liquide dans la porosité du comprimé.
Il semble donc que ces deux fondants ont des mécanismes d'action semblables.

Enfin, des analyses de diffractométrie des rayons X ont été pratiquées sur chaque coupe. Celles-ci révèlent la présence des mêmes phases annexes que celles reportées dans le chapitre III ($MgAl_2O_4$, $BaAl_20_4$,…). La zone d'analyse de DRX étant relativement large, il serait intéressant d'effectuer des microanalyses en DRX, c'est à dire sur des surface de quelques dizaines de microns de coté, afin d'identifier les phases présentes dans chaque zone de diffusion des fondants.

3. Conclusion

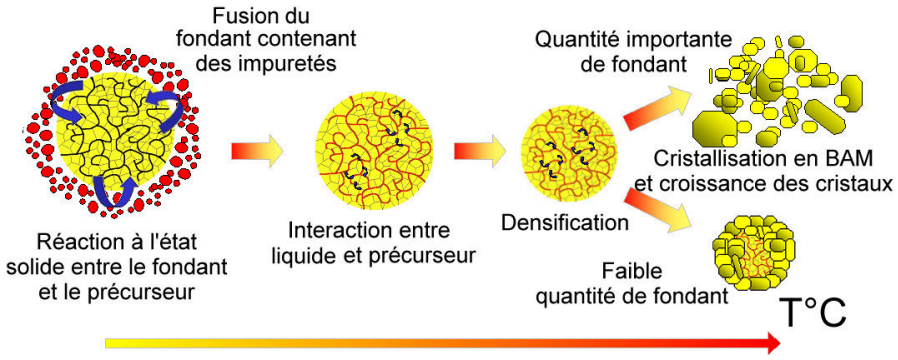
Dans ce chapitre, il a tout d'abord montré que tous les fondants étudiés sont mouillants. Seul BaF_2 a un caractère mouillant prononcé. CaF_2 est lui aussi mouillant, mais seulement au-dessus de 1368°C.
En revanche, il n'a pas été possible de mesurer quantitativement le caractère mouillant des fondants MgF_2 et LiF. Dans le cas de MgF_2 nous avons montré que celui-ci fond en même temps que le BAM cristallise. Pour ce qui est de LiF, nous avons une nouvelle fois mis en évidence la formation d'une phase liquide au contact du précurseur de BAM. Celle-ci est vraisemblablement constituée de LiF contenant des impuretés provenant du précurseur.

Il semble que les fondants mouillant le BAM après sa formation, enrobent les grains de luminophore, tandis que les fondants mouillant le BAM avant ou pendant sa formation soient absorbés dans la capillarité des grains. Ceci pourrait donc expliquer les différences observées dans les chapitres précédents.

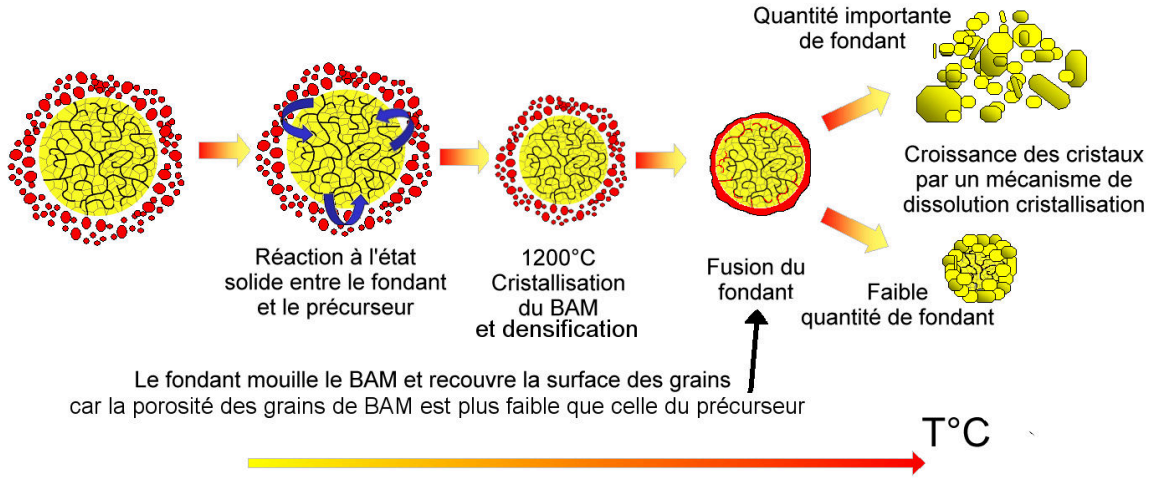
De plus, les faciès des coupes des comprimés de BAM imprégnés des fondants MgF_2 ou AlF_3 se sont révélés comparables. En effet, la morphologie des particules dans chacune des zones est comparable dans les deux cas, indiquant un mécanisme d'action semblable.

Nous avons donc montré que la propriété des fondants de mouiller le BAM est une propriété déterminant une partie du mécanisme d'interaction entre le fondant et le BAM.

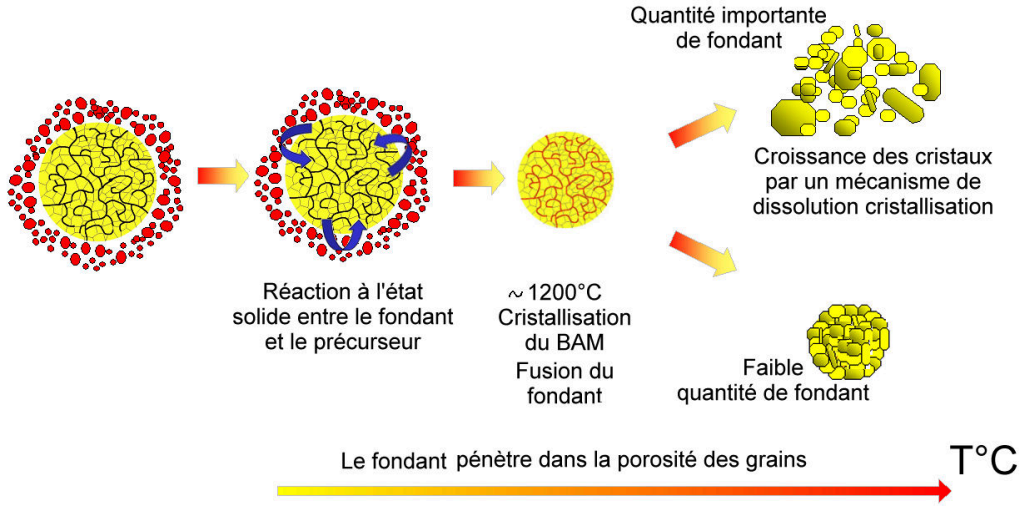
A partir de tout ce qui a été dit dans les chapitres précédents, plusieurs mécanismes peuvent être envisagés :
Le fondant a une température de fusion inférieure à la température de cristallisation du BAM (type LiF, $Li_2B_4O_7$) :



Le fondant a une température de fusion supérieure à la température de cristallisation du BAM et mouille le BAM après sa formation (type BaF_2, CaF_2)



Le fondant a une température de fusion supérieure à la température de cristallisation du BAM et mouille le BAM pendant sa formation(type MgF_2, AlF_3)



Conclusion

Cette étude a permis d'atteindre les objectifs que nous nous étions fixés, à savoir mieux appréhender les interactions entre le précurseur de luminophore et les fondants afin de contrôler la taille et la forme des grains du luminophore bleu $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu ainsi que d'en améliorer l'intensité de fluorescence, propriété primordiale du luminophore.

Nous avons tout d'abord étudié le mécanisme de transformation du précurseur sans ajout de fondant. Trois transformations successives conduisent luminophore final :

- Une déshydratation avant 250°C
- Une dénitratation entre 250°C et 600°C formant un oxyde mixte amorphe de baryum, magnésium aluminium et europium
- Une cristallisation du BAM au-dessus de 1200°C (l'augmentation de la température finale du traitement thermique intensifie la fluorescence du luminophore)

Dans le troisième chapitre, principalement consacré aux propriétés optiques du BAM, nous avons pu mettre en évidence plusieurs relations.

- L'augmentation de la température et de la durée du traitement thermique intensifie la fluorescence et la thermoluminescence du BAM
- Une faible quantité (inférieure à 3% volumique) des fondants BaF_2,CaF_2 et LiF intensifie jusqu'à 20% la fluorescence du BAM
- L'augmentation de la quantité de fondant ajouté intensifie la thermoluminescence du BAM et diminue sa fluorescence

Ainsi, un mécanisme permettant de relier l'augmentation de la fluorescence, la diminution du volume de la maille du BAM et l'augmentation de l'intensité du signal de thermoluminescence avec l'augmentation de la température du traitement thermique, a été proposé :

$$2Eu_{Ba}^{o} + O_{O}^{X} \rightarrow 2Eu_{Ba}^{X} + V_{O}^{oo} + \frac{1}{2}O_2(g)$$

CONFIDENTIEL

Enfin, nous avons montré qu'un excès de fondant était néfaste pour le luminophore car il provoque l'apparition de phases étrangères nuisibles à l'intensité de fluorescence.

Dans le quatrième chapitre nous avons pu approfondir notre connaissance des relations existant entre fondants et précurseur de luminophore.

A l'aide d'analyses thermiques, dont la dilatométrie, technique dons l'utilisation dans le domaine des luminophores est originale, deux modes d'action principaux ont été mis en évidence :

- Le premier est un mécanisme de diffusion du cation du fondant dans la matrice du BAM pour former une solution solide. La température de cristallisation de cette solution solide est alors dépendante de la quantité de cation ayant diffusé dans le BAM et donc de la quantité de fondant mélangé à la poudre de précurseur.
- Le second mode d'action est un mécanisme de dissolution du précurseur ou du BAM dans le liquide formé à partir du fondant, et enfin une cristallisation. En effet, la formation d'une phase liquide a été démontrée lors de l'ajout de fondant.
- La technique de dilatométrie s'est également révélée être un excellent test pour contrôler l'influence d'un fondant lors de la transformation du précurseur en BAM.

Ainsi trois grandes familles de fondants peuvent être distinguées :

- Les fondants ayant peu (voire pas) d'influence (Li_2CO_3, Na_2CO_3, $BaCl_2$, NaCl…)
- Les fondants ayant une température de fusion inférieure à la température de cristallisation du BAM, tels LiF, et $Li_2B_4O_7$.

  Ceux-ci induisent la formation de plaquettes hexagonales de trop grande taille ou d'un frittage de la poudre, phénomènes problématiques pour l'utilisation industrielle du luminophore.
- Les fondants ayant une température de fusion supérieure à la température de cristallisation du BAM tels BaF_2, CaF_2, MgF_2 et AlF_3.

  Ceux-ci permettent une transformation contrôlée de la poudre permettant une meilleure maîtrise de la taille finale des grains. A faible taux de fondant les grains sont sphériques et constitués de plaquettes bien cristallisées et à fort taux de fondant, les grains ont une forme de plaquettes hexagonales dont la taille augmente avec la teneur en fondant.

Cependant nous avons observé que les fondants ayant une température de fusion supérieure à celle de cristallisation du BAM avaient des actions différentes sur le précurseur (au niveau des retraits observés, de la morphologie…). Afin de comprendre ces différences, des expériences de mouillabilité ont été réalisées.
Celles-ci ont révélé notamment que la température à laquelle le fondant liquide devient mouillant pour le lit de poudre (précurseur ou BAM selon que cette température est supérieure ou inférieure à 1200°C) est un paramètre essentiel dans le mécanisme de formation du BAM.

Finalement, trois mécanismes conduisant à des grains de morphologie différente ont pu être proposés en fonction de la température de fusion du fondant.

Annexes

Annexe 1. Le système et x, y, z

La CIE a défini plusieurs systèmes de représentation de la couleur : le système R,G,B et le système (X,Y,Z) dont les coordonées réduites sont données par :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

La totalité des couleurs caractérisables par cette représentation sont contenues dans le diagramme de chromaticité (x,y) (figure A1). La valeur de z est issue de l'égalité x+y+z=1.

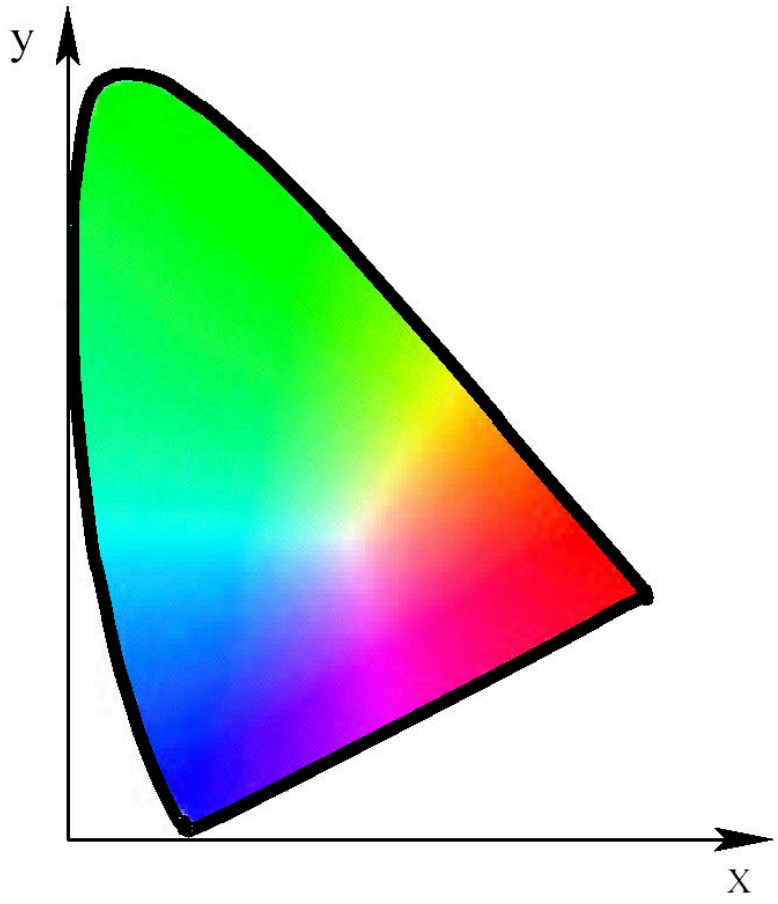


Fig. A1. Diagramme de chromaticité (x,y)

Bibliographie :

G. Wyszecki et W. S. Stiles, «Color Science», New York 1967

D. B. Judd et G. Wyszecki, «Color in Business, Science, and Industry», New York 1975

G. A. Agoston, «Color Theory and Its Application in Art and Design», Heidelberg 1979

Annexe 2. Conditions expérimentales utilisées lors des expériences de diffractomètrie

Siemens D5000

Ce diffractomètre a servi principalement pour les expériences de routine. La configuration utilisée est la suivante :

- Raies Kα du cuivre
- I = 40 mA
- V = 40 kV
- Configuration θ/2θ
- Fentes d'entrée : 1 mm
- Fentes d'antidiffusion : 1 mm
- Fentes de résolution : 0,1 mm
- Monochromateur graphite
- Compteur à scintillation

Bruker-Siemens D8

Ce diffractomètre a pour particularité de pouvoir réaliser des diffractogrammes en température, sous hélium dans notre cas et jusqu'à 1400°C. La configuration utilisée est la suivante :

- Raies Kα du cuivre
- I = 40 mA
- V = 40 kV
- Configuration θ/θ
- Fentes d'entrée : 1 mm
- Fentes d'antidiffusion : 1 mm
- Fentes de résolution : 0,1 mm
- Monochromateur graphite
- Compteur à scintillation

Annexe 3. La thermoluminescence

La présence de défauts ponctuels tels que lacunes, impuretés chimiques, etc., introduit des niveaux supplémentaires dans la bande interdite. Les électrons et/ou les trous peuvent être piégés dans ces niveaux. Suivant leurs positions dans la bande interdite, on en distinguera deux types (**Figure A2**) : les pièges à électron ou centres donneurs (cas où les défauts apportent des niveaux d'énergie permis près de la bande de conduction), et les pièges à trou ou centres accepteurs (cas où les défauts apportent des niveaux d'énergie permis près de la bande de valence).

La recombinaison des électrons et des trous, a lieu dans des défauts associés à des niveaux d'énergie que l'on appelle centres de recombinaison, ou d'émission (ces centres sont aussi dus à des défauts). C'est lors de cette recombinaison qu'il peut y avoir émission de photons.

Le phénomène de thermoluminescence s'appuie sur la présence de ces trois types de défauts (piège à électron, piège à trou et centre de recombinaison). Lorsque le solide est irradié, il se crée des paires électron-trou. Les électrons excités, circulent dans la bande de conduction jusqu'à ce qu'ils rencontrent un défaut « piège à électron ». Ils sont alors piégés dans un centre donneur, proche de la bande de conduction. De la même manière, les trous d'électrons vont être piégés dans un centre accepteur, proche de la bande de valence, par la rencontre du défaut correspondant.

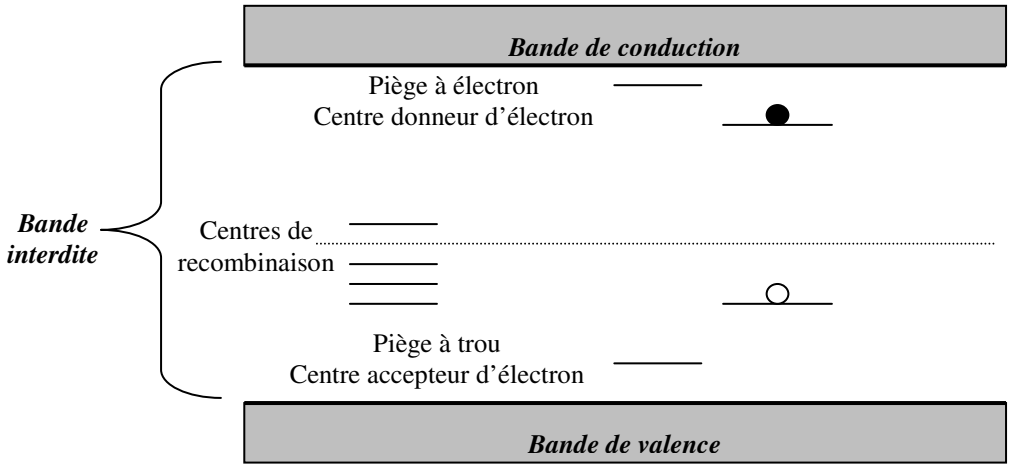


Fig. A2. Niveaux d'énergie impliqués dans les mécanismes de TL

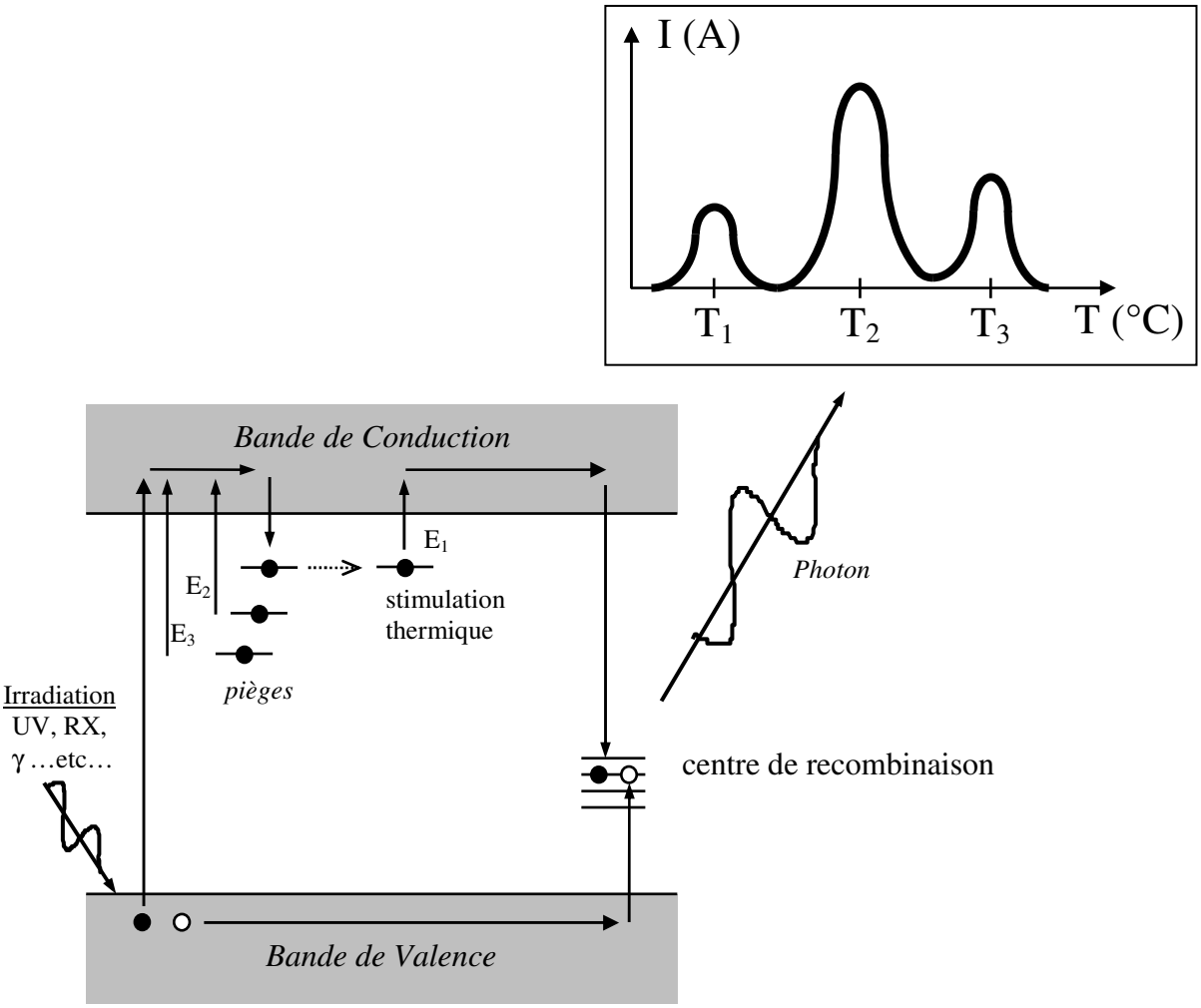


Fig. A3. Principe de la thermoluminescence

Lorsque le solide est chauffé, les charges retenues dans les pièges vont être libérées, les électrons retournant dans la bande de conduction. Ils circulent à nouveau, jusqu'à rencontrer un centre de recombinaison. Lorsque la recombinaison est radiative, on observe l'émission lumineuse qui en découle (**Figure A3**).

Bien sûr, plus un piège est profond, correspondant aux niveaux d'énergie les moins proches de la bande de conduction (ou de valence), plus il faudra d'énergie pour libérer un électron (ou un trou) piégé. Les pièges ne se vident donc pas en même temps lors du chauffage. En fait, l'élévation progressive de la température entraîne le vidage successif des pièges les moins profonds vers les pièges les plus profonds.

Sur un cycle thermique, on peut donc mesurer plusieurs pics de luminescence. La température T_i du $i^{ème}$ pic est liée à la profondeur du $i^{ème}$ piège. A chaque pic correspond donc un et un seul type de défaut piège. Malheureusement, dans la plupart des matériaux, il est très difficile de savoir quel défaut joue le rôle de piège pour un pic donné.

La forme des pics permet de déterminer l'ordre de cinétique et le facteur de fréquence de la cinétique de dépiègeage. A la température T, la vitesse de vidage des pièges dépend de la densité de niveaux pièges occupés n et de la barrière de potentiel E de ces pièges. D'une manière générale, elle est telle que :

$$\frac{-dn}{dt} = s \cdot n^{\alpha} \cdot e^{(-E/k_B \cdot T)} \qquad [1]$$

où α est l'ordre de cinétique, k_B est la constante de Boltzmann et « s » est appelé facteur de fréquence.

L'ordre de cinétique dépend de la probabilité de repiègeage. Cette dernière est liée au rapport de concentration entre les défauts pièges et les centres de recombinaison.

L'intensité d'un pic est liée au rendement radiatif η (rapport entre la probabilité de recombinaison radiative divisée par la somme des probabilités de recombinaison radiative et non radiative) et à la concentration en défauts. En effet, les émissions ne sont pas toujours radiatives, au lieu de photons, l'énergie de recombinaison est émise sous forme de vibrations de réseau (phonons) [2]. En outre, plus il y a de défauts ponctuels, plus la probabilité de piéger des électrons ou trous est grande. Or, pour qu'il y ait recombinaison d'une paire électron-trou, il faut un défaut piège, mais il faut aussi au moins un autre défaut qui joue le rôle de centre de recombinaison.

Bien sûr, l'intensité d'un pic de TL peut changer (lorsque l'on fait varier un paramètre dans l'élaboration des mélanges, par exemple), du fait des deux concentrations : soit la concentration du défaut piège, soit celle du défaut centre de recombinaison, ou encore du fait des deux à la fois (il n'est d'ailleurs pas toujours possible de trancher par le simple résultat de TL entre ces trois possibilités). Il existe aussi d'autres paramètres influençant l'intensité de thermoluminescence, comme : la taille des grains, traitement thermique subit par le matériau…etc.

Analyse spectrale de la thermoluminescence :

L'intensité lumineuse émise par l'échantillon est mesurée par un photomultiplicateur dont la réponse de la photocathode couvre en général le visible, le proche IR et le proche UV. Les courbes de TL représentent donc l'intégrale du signal sur toutes les longueurs d'onde. Il peut être très utile de connaître la longueur d'onde d'émission qui dépend du centre de recombinaison.

La technique consiste à placer une fibre optique au dessus de l'échantillon, en lieu et place du photomultiplicateur (le protocole restant le même que pour une mesure de TL classique). Cette fibre conduit la lumière jusqu'à la fente d'entrée d'un spectromètre (Chromex 250IS, Princeton Instruments). La lumière est réfléchie et dispersée par la surface d'un miroir convexe, puis va illuminer un réseau de diffraction. Le signal lumineux diffracté atteint une matrice rectangulaire de capteurs CCD, refroidis à l'azote liquide. Chaque rangée verticale de CCD sera ainsi illuminée par un faisceau quasi monochromatique et restituera un signal électrique proportionnel à l'intensité du signal, à une longueur d'onde donnée. L'association de tous ces signaux donnera la répartition spectrale de l'émission.

La couleur de l'émission renseigne sur la nature du centre de recombinaison. Il est à noter que plusieurs bandes d'émission peuvent être détectées pour un même pic. Ce qui veut dire que différents centres de recombinaison peuvent émettre en même temps. Et le même centre de recombinaison peut intervenir dans plusieurs pics, contrairement aux centres de piégeage. Le centre émetteur dans le BAM est Eu^{2+}.

[1] R. Chen and S.W.S. McKeever
Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena
World Scientific Publications, London, NJ, Singapore, 576pp (1997)

[2] S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend
Thermoluminescence Dosimetry Materials : Properties and Uses
Nuclear Technology Publishing (1995)

Annexe 4. Diffractogrammes en température réalisés pour les cas de CaF_2, $BaCl_2$ et MgF_2

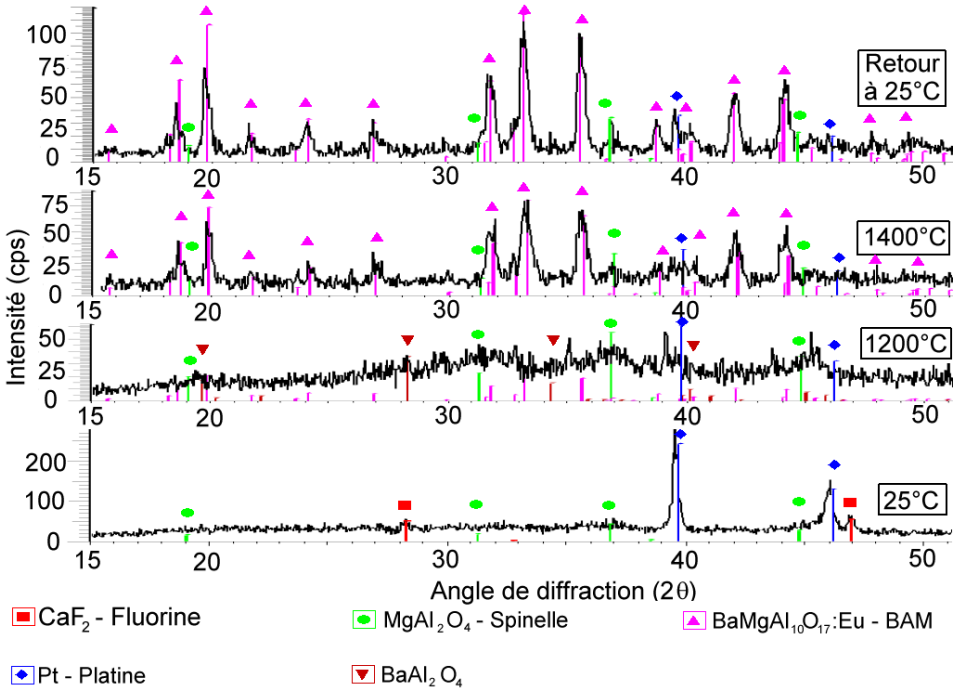


Fig. A4. Composition de la poudre de précurseur précalcinée à 900°C + 4,5% volumique de CaF_2, à différentes températures pendant le traitement thermique

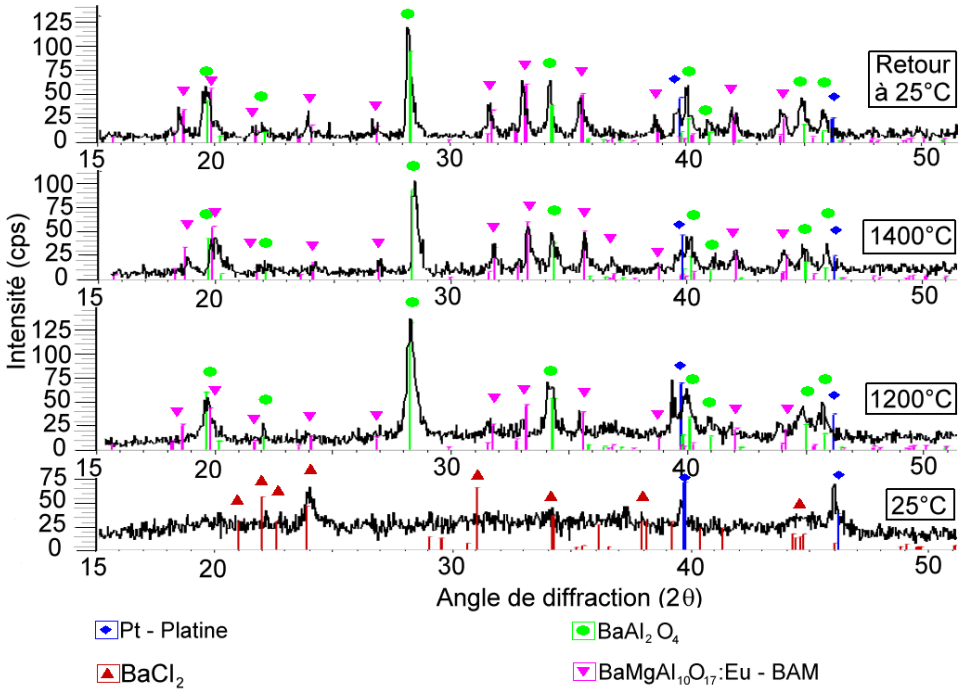


Fig. A5. Composition de la poudre de précurseur précalcinée à 900°C + 7,6% volumique de $BaCl_2$, à différentes températures pendant le traitement thermique

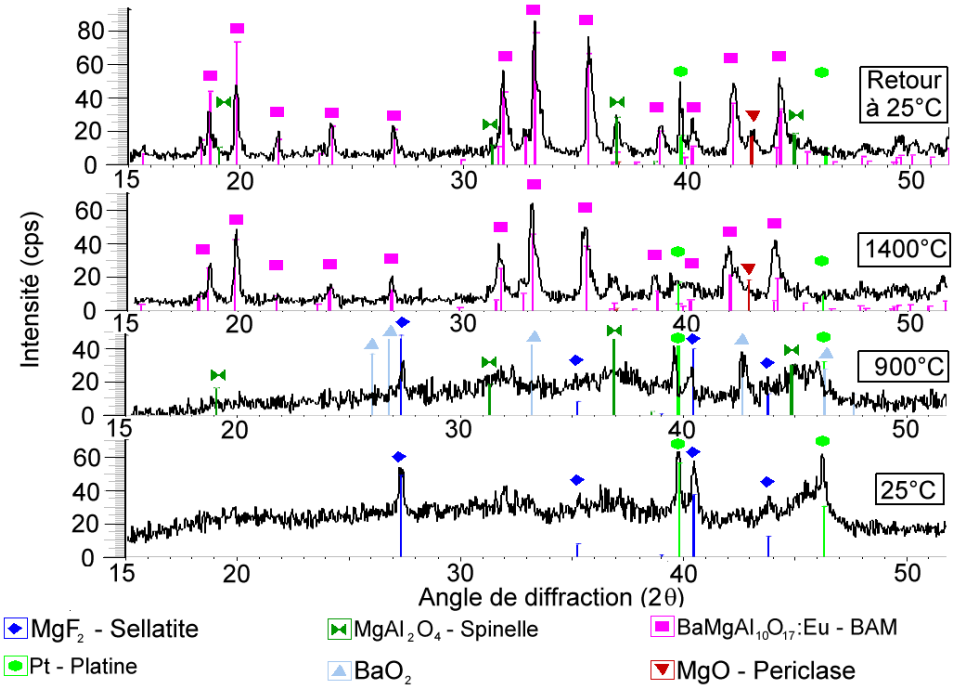


Fig. A6. Composition de la poudre de précurseur précalcinée à 900°C + 4,6% volumique de MgF_2, à différentes températures pendant le traitement thermique

Annexe 5. Analyse dilatométrique

L'analyse dilatométrique consiste à mesurer une dimension d'un échantillon lorsqu'on lui fait subir un cycle thermique. Cette analyse permet de déterminer la vitesse de retrait, ainsi que la température de début de frittage. La figureA7 présente une courbe typiquement obtenue lors du frittage d'une céramique.

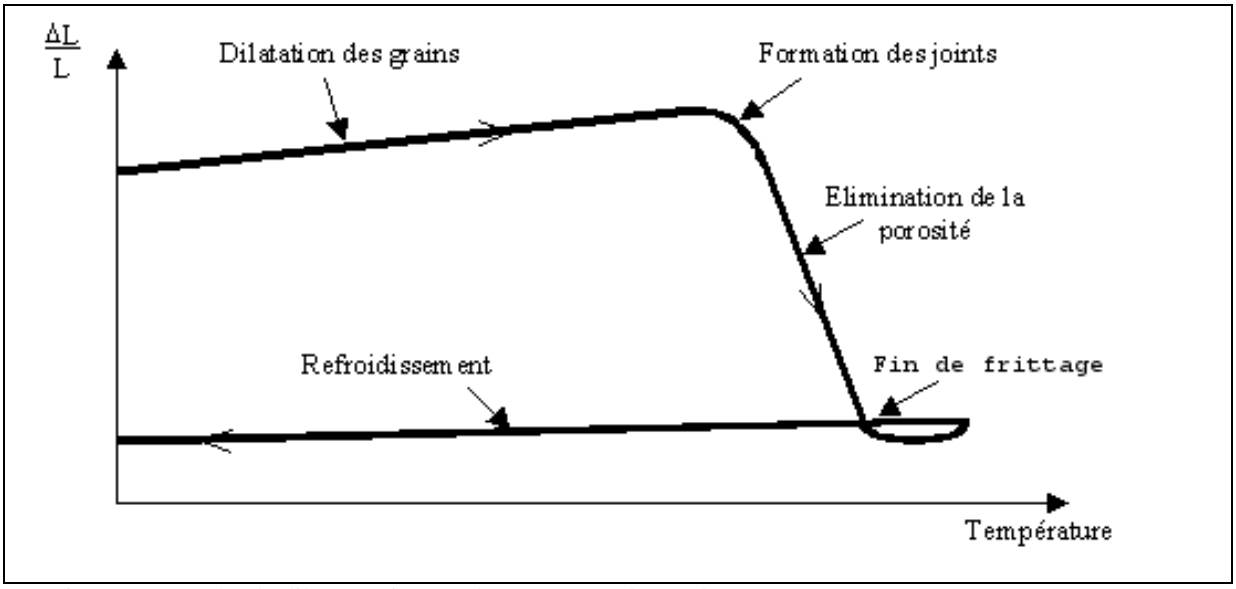


Fig. A7. Courbe de dilatométrie type d'un compact de poudre

Le dilatomètre utilisé est un « SETARAM TMA 92 » configuré pour monter à 1700°C, avec une sensibilité de 4000 µm.

Le compact est placé sur un porte-échantillon en alumine, sur lequel vient s'appuyer un palpeur qui est l'élément de mesure de l'appareil (figure A8). Le palpeur capte les déplacements lors du cycle thermique et renvoie la mesure des variations de longueur ΔL de l'échantillon. Les mesures sont réalisées sur les compacts des poudres, sous argon, selon la procédure suivante :

• Procédure :

- isotherme : 20°C, pendant 60 s : tare à 30 s
- rampe : 20°C/min
- isotherme : 1400°C, pendant 1 h
- rampe : 20°C/min
- isotherme : 20°C, pendant 200 s

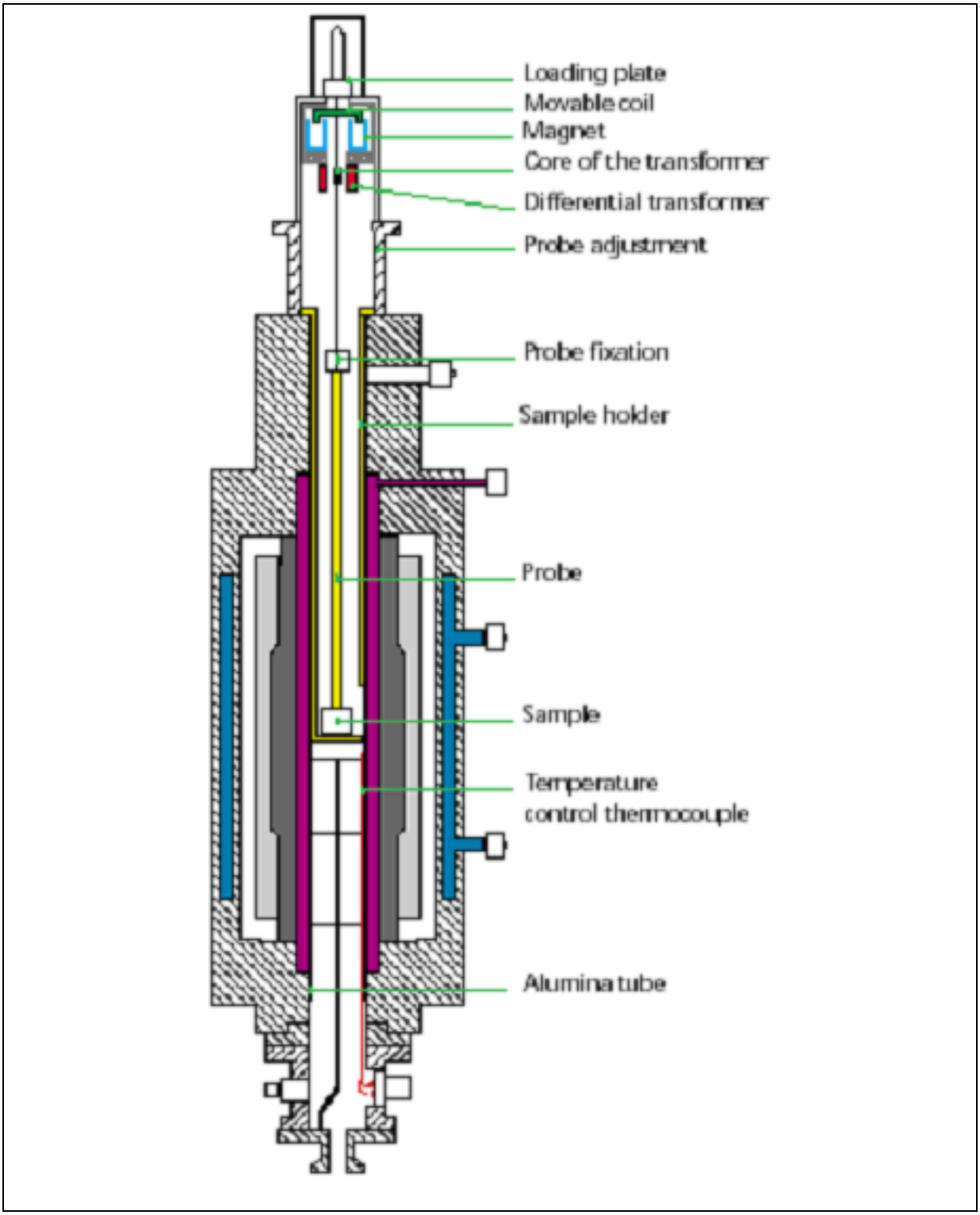


Fig. A8. Schéma en coupe du dilatomètre

Annexe 6. Préparation des comprimés de poudre de BAM adjuvantées pour les analyses dilatométriques

Les poudres sont comprimées dans une matrice cylindrique de 8 mm de diamètre, à l'aide d'une presse « LLOYD LR50K ».

Une masse de 0,2 g de poudre est pesée, puis introduite dans la matrice. Une pression uniaxiale est alors appliquée suivant les étapes décrites ci-dessous :

- Etape 1 : Vitesse : 0,5 mm/min Pression : 80 MPa pendant 45 min
- Etape 2 : Vitesse : 50 mm/min Pression : 0 Mpa

Annexe 7. Analyses dilatométriques du BAM en fonction du fondant ajouté et de sa quantité

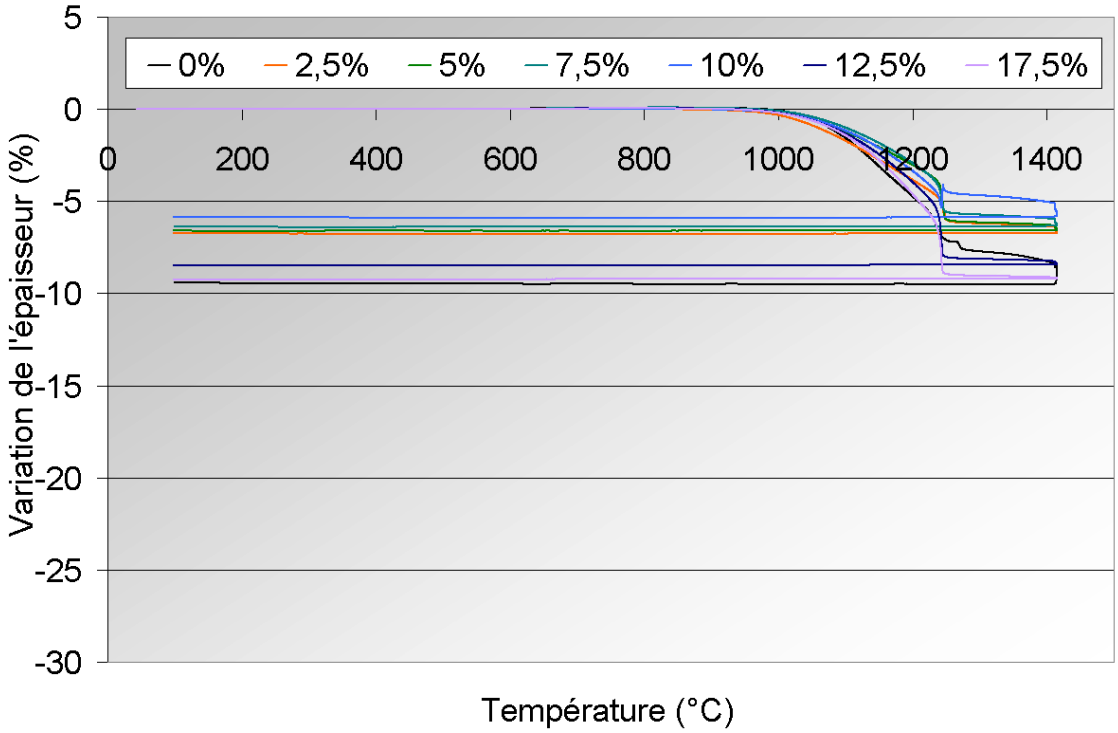


Fig. A9. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de $BaCl_2$ ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de <u>$BaCl_2$</u> sur le retrait du BAM :

- Début du retrait vers 950°C quelle que soit la quantité de fondant
- Température du point χ (1250°C) indépendante de la quantité de fondant
- Retrait principalement occasionné lors de la disparition de la porosité (entre 950°C et 1250°C) et de la formation du BAM (1250°C)
- Retrait très faible après le point χ (1250°C)

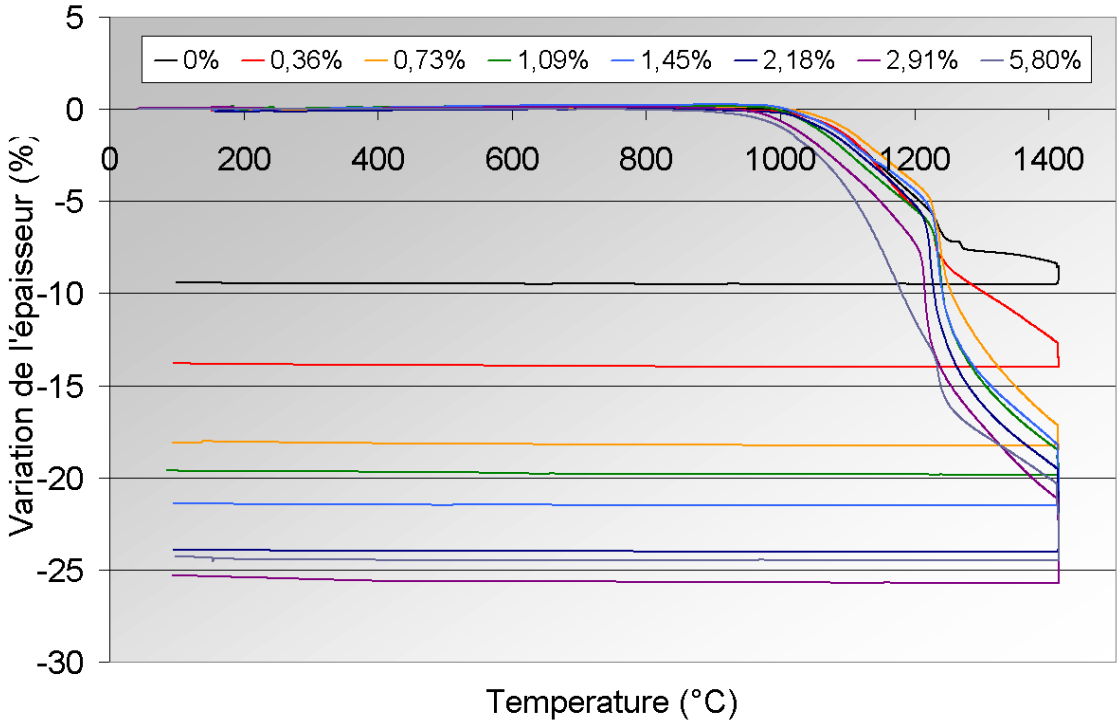


Fig. A10. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de $Li_2B_4O_7$ ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de $Li_2B_4O_7$ sur le retrait du BAM :

- Début du retrait vers 950°C quelle que soit la quantité de fondant
- Température du point χ (1250°C) très peu influencée par la quantité de fondant
- Retrait constant lors de la disparition de la porosité : entre 5 et 7%
- Après le point χ (1250°C), le retrait est d'autant plus important que la quantité de fondant introduite est grande

Une expérience a également été réalisée pour un taux de fondant de 10,9% de $Li_2B_4O_7$. Cette courbe n'étant pas significativement différente des courbes tracées pour les taux compris entre 2,18% et 5,80%, celle-ci n'a pas été représentée sur la figure pour plus de clarté.

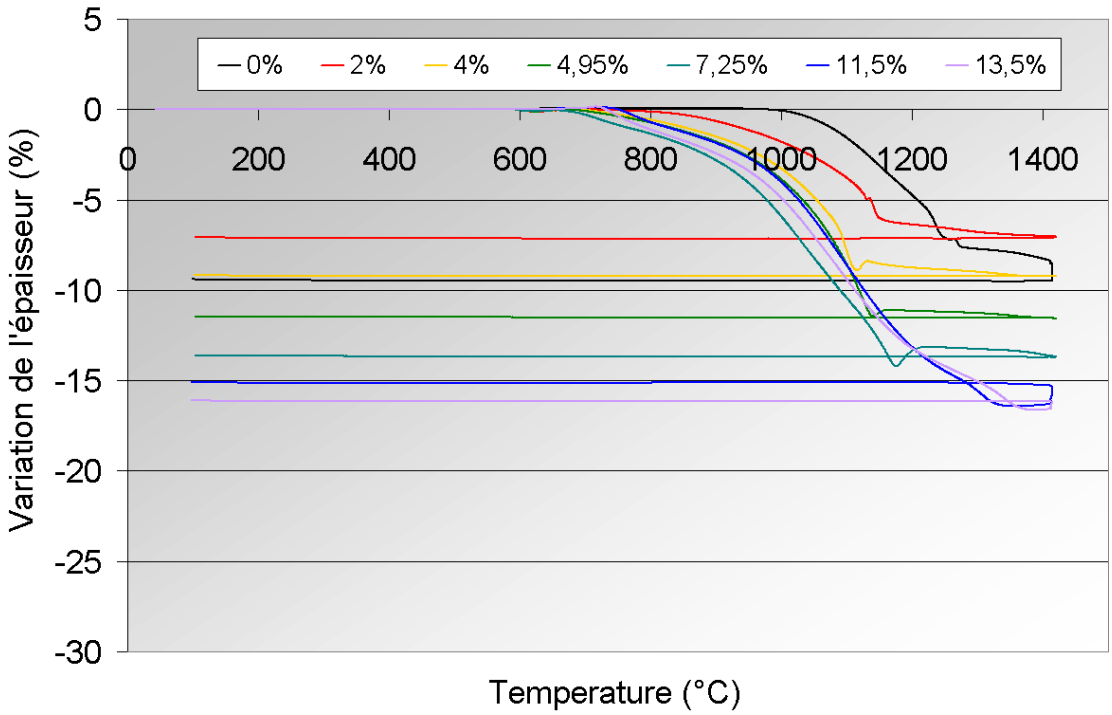


Fig. A11. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de LiF ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de <u>LiF</u> sur le retrait du BAM :

- La température du début du retrait est d'autant plus faible que la quantité de fondant est grande
- Température du point χ varie autour de 1100°C en fonction de la quantité de fondant introduit
- Retrait principalement occasionné avant le point χ et d'autant plus important que la quantité de fondant introduit est grande
- Retrait très faible après le point χ, une dilatation du comprimé est même observée pour les fortes quantités de fondant
- Le retrait est d'autant plus important que la quantité de fondant introduite est grande

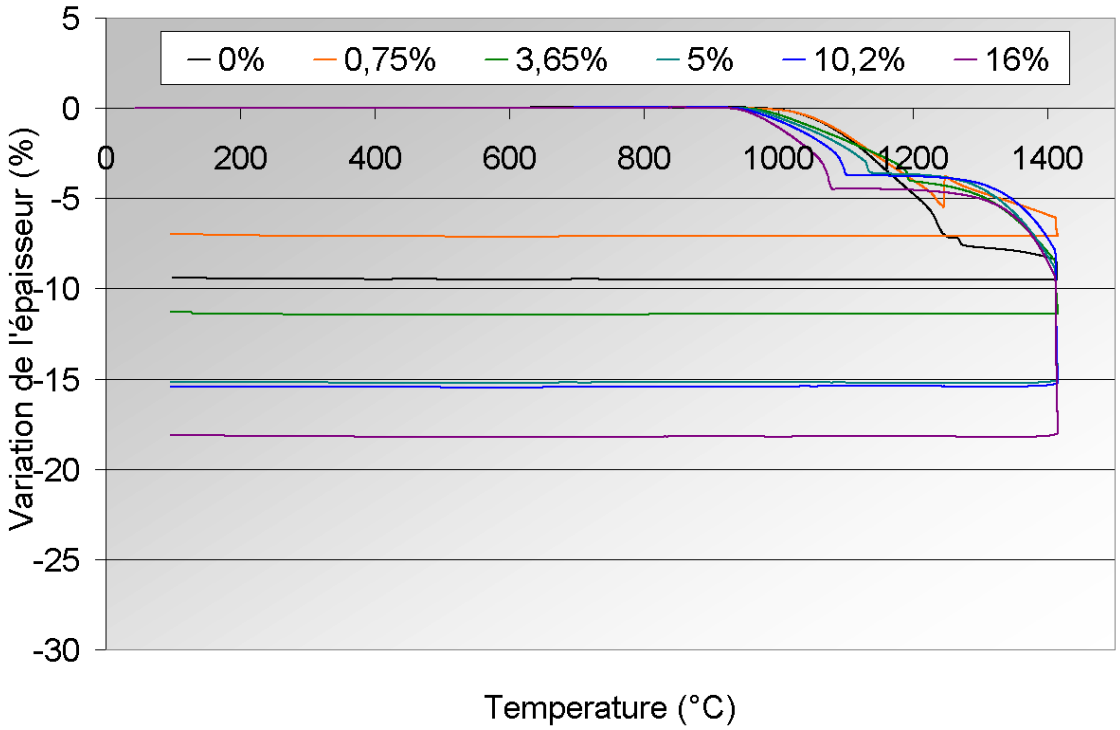


Fig. A12. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de BaF_2 ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de <u>BaF_2</u> sur le retrait du BAM :

- Début du retrait vers 950°C quelle que soit la quantité de fondant
- Température du point χ d'autant plus faible que la quantité de fondant introduit est grande (de 1250°C pour 0,75%$_{vol}$ à 1075°C pour 16%$_{vol}$
- Retrait occasionné lors de la disparition de la porosité et de la formation du BAM indépendant de la quantité de fondant ajouté (5%)
- Variation de l'épaisseur nulle entre le point χ et 1250°C
- Retrait occasionné entre le point χ et le palier à 1400°C indépendant de la quantité de fondant ajouté : retrait total d'environ 9% avant le palier à 1400°C
- Le retrait occasionné lors du palier à 1400°C est d'autant plus grand que la quantité de fondant ajouté est grande : retrait final de 7% pour 0,75% de BaF_2 et de 18% pour 16% de BaF_2

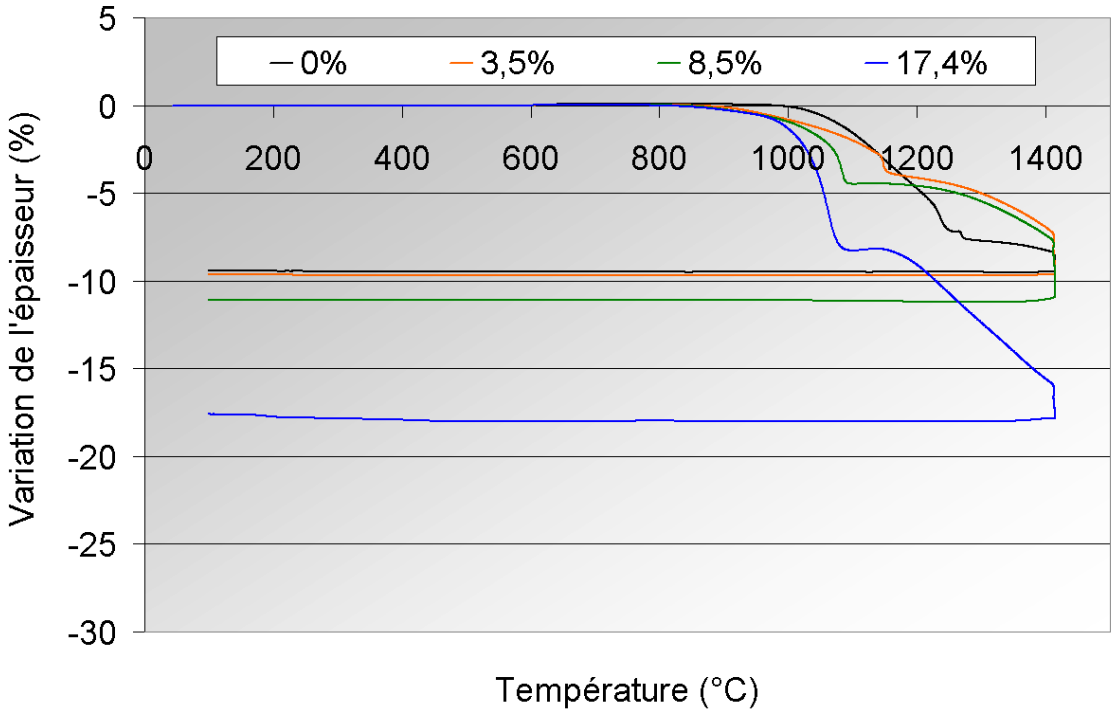


Fig. A13. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de MgF_2 ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de MgF_2 sur le retrait du BAM :

- Début du retrait vers 850°C, quelle que soit la quantité de fondant
- Température du point χ est d'autant plus faible que la quantité de fondant introduit est grande (de 1150°C pour 3,5%$_{vol}$ à 1075°C pour 17,4%$_{vol}$
- Le retrait occasionné lors de la disparition de la porosité (entre 850°C et le point χ) est d'autant plus important que la quantité de fondant introduit est grande
- Variation de l'épaisseur nulle entre le point χ et 1115°C
- Après le point χ, le retrait est d'autant plus important que la quantité de fondant introduite est grande

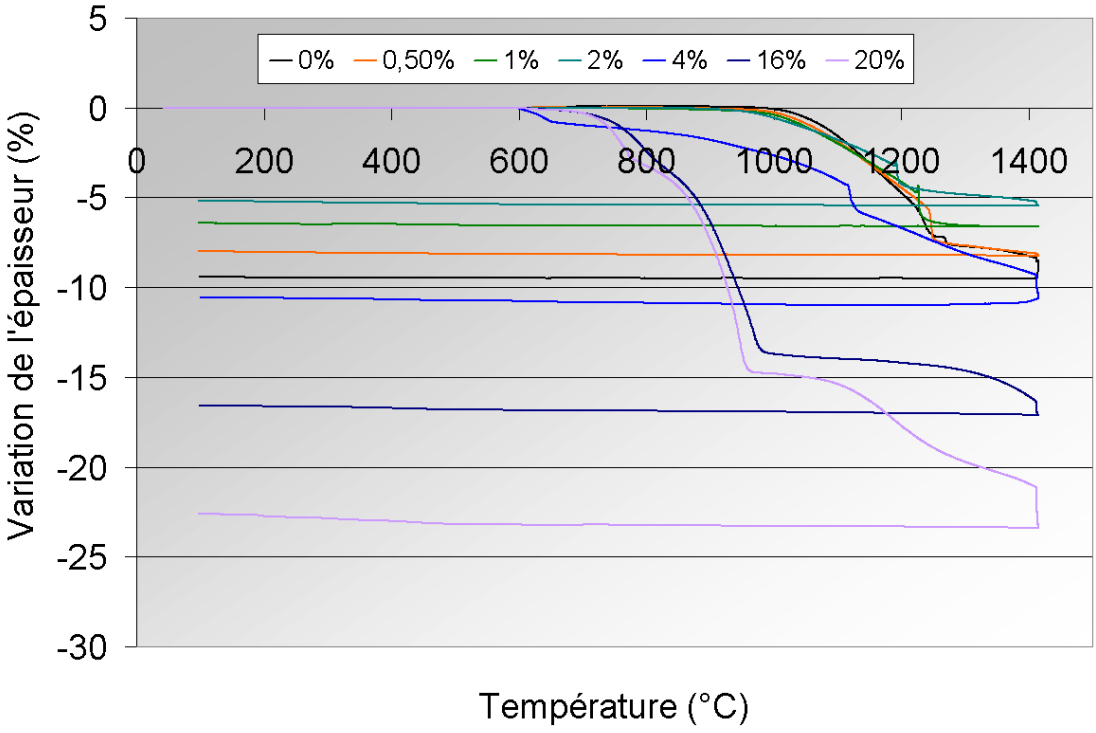


Fig. A14. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de AlF_3 ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de <u>AlF_3</u> sur le retrait du BAM :

- La température du début du retrait est d'autant plus faible que la quantité de fondant est grande
- Température du point χ est d'autant plus faible que la quantité de fondant introduit est grande (de 1150°C pour 3,5%$_{vol}$ à 1075°C pour 17,4%$_{vol}$
- Apparition d'un palier après le point χ lorsque la quantité d'AlF_3 augmente
- Le retrait occasionné lors de la disparition de la porosité (entre 650°C et le point χ) est d'autant plus important que la quantité de fondant introduit est grande
- Après le point χ, le retrait est d'autant plus important que la quantité de fondant introduite est grande

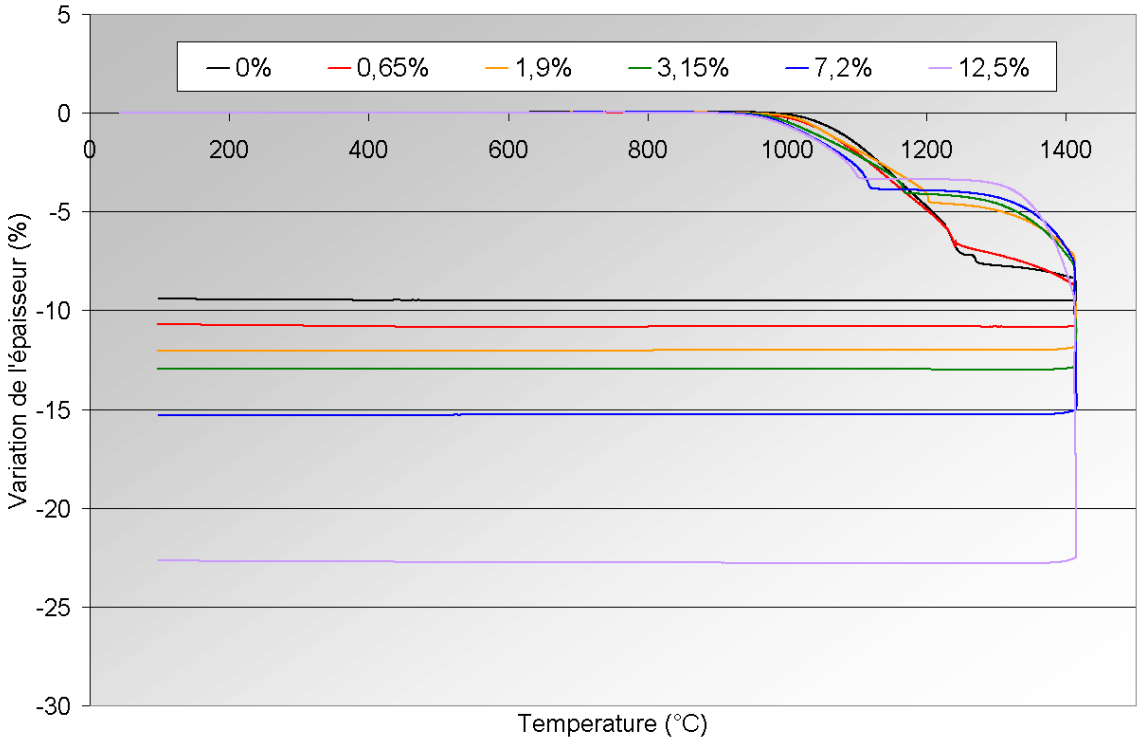


Fig. A15. Evolution des courbes dilatométrique du BAM précalciné à 900°C en fonction de la quantité de CaF_2 ajouté

Caractéristiques principales de l'effet de <u>CaF_2</u> sur le retrait du BAM :

- Début du retrait vers 900°C quelle que soit la quantité de fondant
- Température du point χ est d'autant plus basse que la quantité de fondant introduit est importante (de 1250°C pour 0,65%$_{vol}$ à 1100°C pour 12,5%$_{vol}$
- Le retrait occasionné lors de la disparition de la porosité (entre 850°C et le point χ) devient constant (4%) dès que la quantité de fondant introduit atteint 2%$_{vol}$
- Variation de l'épaisseur nulle entre le point χ et 1250°C
- Après le point χ, le retrait est d'autant plus important que la quantité de fondant introduite est grande

Le retrait occasionné lors du palier à 1400°C est d'autant plus important que la quantité de fondant ajouté est grande : retrait final de 11% pour 0,65% $_{vol}$ de CaF_2 et de 22,5% pour 16%$_{vol}$ de CaF_2.

Annexe 8. Dispositif expérimental pour l'étude de mouillabilité

Le dispositif expérimental est principalment constitué d'un four à double paroi, refroidi par une circulation d'eau. Le tout est placé sur une table anti-vibration, garantissant la stablitlité du dispositf. L'horizontalité du porte-échantillon est ajusté à l'aide d'une vis micrométrique.

L'élément chauffant en graphite est alimenté par un générateur de puissance pouvant fournir 6 kW en courant continu et permet d'atteindre 1650°C. Le pilotage de l'ensemble se fait par un programmateur régulateur Eurotherm, qui régule la vitesse de montée en température de 1 à 25°C.min^{-1}. Un thermocouple B (platine-6% rhodium / platine-30% rhodium) placé sous l'échantillon mesure sa température et est relié à un régulateur. La zone chaude centrale est isolée de la paroi par un feutre de carbone et de Kerlane® (silico-alumineux) comme le montre la figure A16. Le four est percé de quatre lumières pour assurer l'introduction et l'aspiration du gaz et l'observation de la goutte grâce à une caméra CCD.

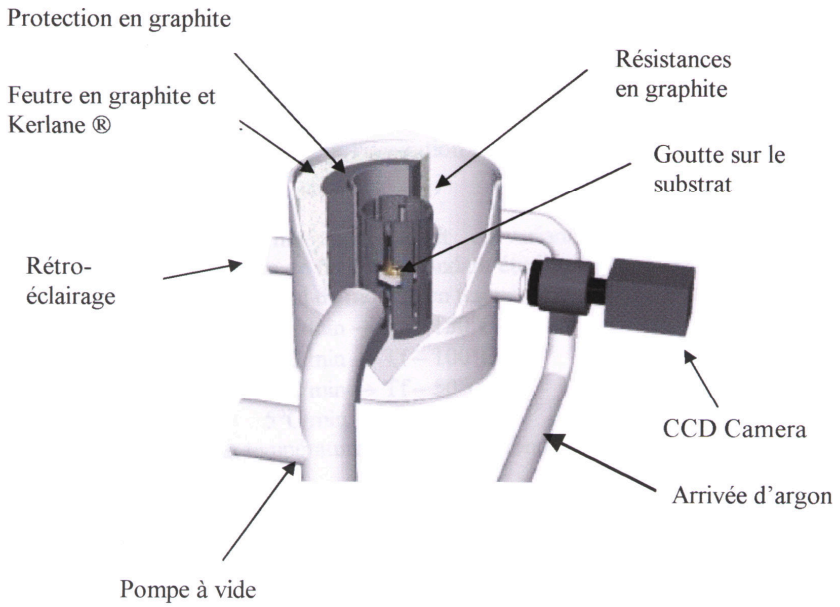


Fig. A16. Schéma du four

La caméra est reliée à un logiciel d'acquisation permettant de suivre l'évolution du diamètre, de la hauteur, du volume et des angles de contact de la goutte de liquide formée.
Le rétro-éclairage permet des réglages à température ambiante et en particulier le positionnement de l'échantillon sur le substrat dans le champ de la caméra.

Annexe 9. Théorie de la mouillabilité

I Surfaces courbes

Les solides et les liquides tendent toujours à réduire leur aire superficielle de manière à diminuer l'énergie libre superficielle d'excès. Pour les liquides, la surface est courbe. Le rayon de courbure dépend de la différence de pression des deux côtés de l'interface et de la tension superficielle (on considèrera la tension superficielle comme une pression s'exerçant tangentiellement à la surface étudiée). Nous allons maintenant prendre en considération le rôle des pressions externes et internes qui s'exercent perpendiculairement à la surface vis-à-vis des propriétés de celle-ci.

La figure A17 représente une surface courbe à l'équilibre (dans ce cas une bulle) subissant des pressions internes P_{in} et externes P_{ext} et possédant une tension superficielle γ. Le volume de la bulle est $V = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3}$ où r est le rayon de courbure de celle-ci.

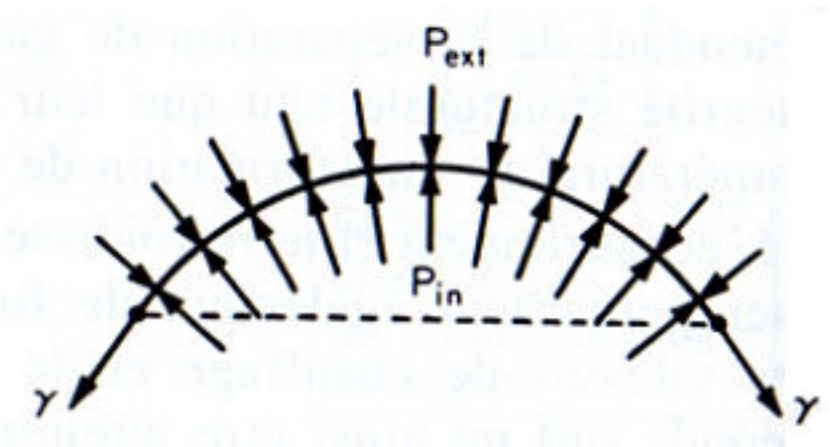


Fig. A17. Schématisation de la surface d'une bulle à l'équilibre

La force normale à la surface, nécessaire pour induire un changement de volume $dV = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{3}$, est de $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (P_{in} - P_{ext}) \cdot dr$. La force exercée tangentiellement à la surface de la bulle est donnée par $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma$. A l'équilibre, tout changement de pression externe qui modifie le volume de la bulle (par exemple l'augmente) sera contré par l'accroissement correspondant de l'énergie superficielle du fait de l'augmentation de la surface par :

$$\gamma \cdot dV = 8 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r \cdot dr\, \gamma \qquad (1)$$

A l'équilibre, les deux modifications s'égalisent et nous avons :

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (P_{in} - P_{ext}) \cdot dr = 8 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \qquad (2)$$

soit

$$(P_{in} - P_{ext}) = 2 \cdot \frac{\gamma}{r} \qquad (3)$$

Cette équation permet d'expliquer en partie les propriétés des surfaces de liquides et de bulles. Ainsi l'équation (3) indique qu'une différence de pression peut être maintenue au travers d'une interface courbe. La pression à l'intérieur d'une goutte de liquide ou d'une bulle de gaz est supérieure à la pression externe du fait de la tension superficielle. Plus la goutte est petite ou plus la tension superficielle est élevée, plus grande est la différence de pression supportée par la bulle. Pour une surface plane, le rayon de courbure est infini et la différence de pression normale à l'interface disparaît.

II Phénomènes de capillarité

Lorsqu'un liquide est confiné dans un capillaire de très petit diamètre, la différence de pression interne et externe devient très importante. A cause de l'importante pression interne, le liquide va monter dans le capillaire jusqu'à ce que cette pression soit compensée par la pression hydrostatique de la colonne de liquide. Dans ces conditions, l'équation (3) devient :

$$\Delta P = \Delta\rho \cdot g \cdot h = 2 \cdot \frac{\gamma}{r}$$

Où $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre les phases liquides et gazeuses, g est l'accélération de la pesanteur et h la hauteur de la colonne dans le capillaire.

C'est ce phénomène qu'il faut intégrer lors des manipulations de montée en température, les pastilles de luminophores étant poreuses.

III Angle de contact et adhésion

La forme d'une surface courbe permet de déterminer soit la tension superficielle du liquide en équilibre avec sa propre vapeur soit la tension interfaciale si la goutte est en contact avec une autre substance (gaz, liquide ou solide) que sa propre vapeur. La mesure de l'angle de contact entre l'interface liquide-solide et l'interface solide-vapeur donne la tension interfaciale. L'angle de contact est défini figure A18 qui représente une interface liquide-solide typique.

Pour un liquide déposé sur une surface lisse et dont l'angle de contact est fini, nous pouvons déterminer la relation entre les tensions interfaciales des différentes interfaces en prenant en considération l'équilibre des forces superficielles au niveau de la ligne de contact des trois phases (solide, liquide et gazeuse). Gardons en mémoire que la tension interfaciale exerce toujours une pression sur la surface tangentiellement à celle-ci

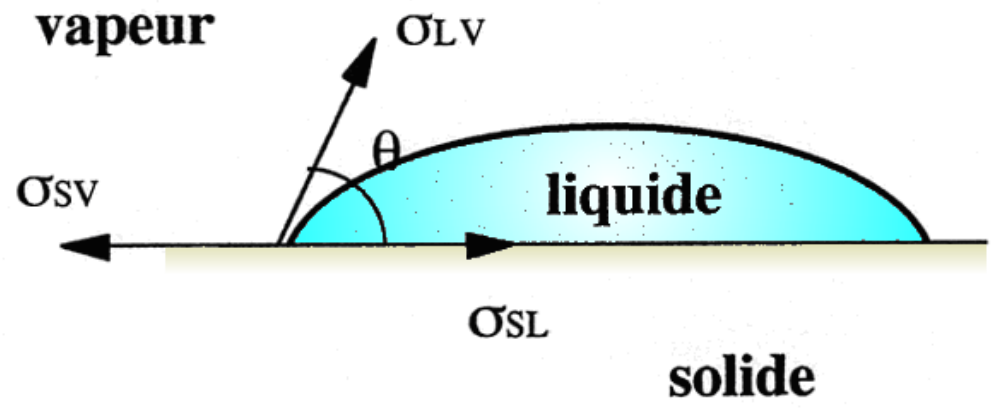


Fig. A18. Schématisation d'une interface solide-liquide

L'équilibre des énergies libres superficielles entre les forces de surface agissant dans des directions opposées s'écrit :

$$\sigma_{LV} \cdot \cos\theta + \sigma_{SL} = \sigma_{SV} \text{ (équation d'Young-Dupré)}$$

ou

$$\cos\theta = \frac{(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LV}} \qquad (4)$$

Ici σ_{LV}, σ_{SV} et σ_{SL} représentent les tensions interfaciales respectivement aux interfaces liquide-gaz, solide-gaz et solide-liquide. Ainsi, lorsque l'interface solide-liquide–liquide-gaz est à l'équilibre, la connaissance de σ_{LV} et de l'angle de contact permet la détermination de la différence σ_{SV} - σ_{SL}, mais non celle des deux grandeurs en valeur absolue. La mouillabilité est donnée par l'angle de contact θ : pour $0° < \theta < 90°$, le liquide est dit mouillant sur la surface ; pour $90° < \theta < 180°$, le liquide est dit non mouillant vis-à-vis de la surface [1, 2].
.

Il existe des cas extrêmes où l'équation (4) ne définit pas la position d'équilibre de la ligne de contact. C'est le cas du ''mouillage'' complet ($\sigma_{SL} > \sigma_{SV} + \sigma_{LV}$). Dans ces conditions, il est intéressant de considérer le coefficient de ''mouillage'' k_ω :

$$k_\omega = \frac{(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LV}}$$

qui décrit la propension du liquide à ''mouiller'' la surface solide. Si $k_\omega \geq +1$, le liquide mouille complètement le solide. Pour des valeurs de k_ω comprises entre + 1 et – 1, l'équation (4) décrit le ''mouillage'' et pour $k_\omega \leq -1$, le liquide ne ''mouille'' pas du tout le solide.

On peut aussi introduire la variable thermodynamique W_{ad} qui correspond au travail d'adhésion du liquide sur la surface. La valeur de W_{ad} est donnée par la relation :

$$W_{ad} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \qquad (5)$$

En combinant l'équation (4) avec l'équation (5), on obtient :

$$W_{ad} = \sigma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta)$$

La définition du caractère mouillant ou non mouillant d'un liquide sur une surface revêt un caractère essentiel dans de nombreuses réactions, c'est pourquoi la connaissance de la mouillabilité du liquide sur le solide s'avère primordiale pour de nombreuses applications.

Bibliographie

1. David QUÉRÉ, Techniques de l'ingénieur, J2140 (2003)
2. D. Bernache, Chimie-physique du frittage, Hermès (1993)

Résumé

Ce travail est consacré à un procédé de fabrication d'un luminophore de couleur bleue, $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu (BAM) dont les applications principales sont les dispositifs de visualisation. Le principal objectif de ce procédé est de permettre le contrôle de la morphologie du luminophore en ajoutant au précurseur du luminophore un composé chimique, appelé « fondant » car il forme une phase liquide lors de la calcination.

L'étude a permis de discerner trois modes d'actions des fondants selon que leur température de fusion est inférieure, légèrement supérieure ou très supérieure à la température de cristallisation du luminophore. Les mécanismes font appel à des réactions solide-solide de la dissolution-cristallisation et du frittage avec phase liquide. Selon le mode d'action, les particules de BAM sont sphériques ou forme de plaquettes hexagonales ou arrondies et dont la taille varie entre 1 et 100 µm.

De plus, la mise en œuvre d'analyse thermique lors de cette étude a montré que les fondants diminuent la température de cristallisation du BAM, permettant un gain d'énergie potentiel et qu'en excès ils favorisent la formation de phases étrangères.

Enfin, certains fondants, en forte quantité, diminuent la brillance du luminophore du fait de l'apparition des phases étrangères tandis qu'en faible quantité ils l'améliorent jusqu'à 20%, grâce à la formation d'un produit mieux cristallisé.

Mots clés

Luminophore, $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu, Fondant, Morphologie, Fluorescence, Analyses thermiques.

Summary

This work deals with the fabrication process of the blue phosphor $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu (BAM), which principal applications are visualization displays. The main purpose of this process is to allow the morphological control of the phosphor particles thanks to the introduction of a chemical product to the phosphor precursor. This product is called "flux" because of the apparition of a liquid phase due to its low melting point during the caclination.

Three types of effects have been highlighted depending on the temperature of the liquid phase apparition: before, during or after the phosphor crystallization temperature. The different mechanisms that occur during the process are solid-state reactions, dissolution-crystallization and liquid phase sintering. Depending of the effect of the flux, BAM particles become spheres, round plates or hexagonal plates which diameter can vary between 1 to 100 µm.

Moreover, thermal analyses permitted to show that fluxes decrease the phosphor crystallization temperature, allowing a potential energy gain. However with excess they lead to the formation of undesirable phases.

Finally, on the one hand some fluxes, when they are employed with excess, decrease the phosphor's brightness because of the apparition of these undesirable phases. On the other hand used in appropriate quantity, they enhance the brightness up to 20%, thanks to a better crystallization of the BAM.

Keywords

Phosphors, $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu, Flux, Morphology, Fluorescence, Thermal analyses