

La lumière, la couleur et l'industrie des Terres rares. Les luminophores *

par Philippe Poirier

(Rhône-Poulenc Industries, Division Chimie fine, Paris)



Reproduction des couleurs

Vous avez largement entendu parler de lumière et de colorimétrie au cours de ces rencontres. Je voudrais cependant insister sur un aspect fondamental, celui de la double possibilité de reproduction des couleurs : la synthèse soustractive et la synthèse additive.

Prenons un verre éclairé par une source lumineuse polychromatique correspondant, par exemple, à une lumière blanche. Cette source est caractérisée par un certain spectre. Le faisceau lumineux, en traversant le verre, sera partiellement absorbé par la matière. Cette absorption ne sera pas uniforme tout au long du spectre, elle sera fonction des constituants du verre, en particulier de certains éléments absorbants dissous.

Le faisceau, à la sortie du verre, aura donc une répartition spectrale différente de celle du faisceau incident. Cette lumière donnera à l'œil une impression de couleur. Cette impression visuelle sera fonction de l'absorption du verre, elle sera également affectée par

* Communication présentée au colloque « La couleur et la chimie », organisé par la Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle, dans le cadre des conférences et de l'exposition de la Fondation scientifique de Lyon et du Sud-Est : « La couleur et la vie ». Lyon, 8-9 mars 1979.

la sensibilité de l'œil qui n'est pas uniforme sur toute l'étendue du spectre.

En ajoutant au verre des éléments absorbants dans différentes parties du spectre visible on pourra reproduire toute une gamme de couleurs.

Il faut noter que la couleur perçue ne correspond pas (longueur d'onde apparente) à la portion spectrale absorbée par le verre, mais elle correspond à sa couleur complémentaire. Par exemple, l'erbium qui a un pic d'absorption très étroit à 525 nm, c'est-à-dire dans le vert, apparaît comme un rose à l'œil à la lumière du jour.

Il faut noter un fait important : l'impression de couleurs est la résultante d'une soustraction, elle est donc tributaire de la répartition spectrale du faisceau incident. Si cette répartition change, l'impression de couleur ne sera plus la même. On peut même dire que la couleur d'un verre coloré n'existe pas en soi, c'est une notion relative à l'éclairage utilisé : un verre rose dans le noir absolu n'est pas rose ; c'est la lumière qui fait naître la couleur. Cet aspect est souvent masqué dans la vie courante par nos habitudes ancestrales de prendre la lumière du jour pour référence et de confondre réalité objective et perception sensorielle.

Tout ce que nous venons de dire pour la transmission serait également valable dans le cas de la réflexion qui est finalement le cas le plus général.

Dans le domaine des Terres rares, ces procédés sont abondamment utilisés pour la coloration et la décoloration du verre ou pour les pigments céramiques. À l'opposé de la notion de création de couleurs par synthèse soustractive, nous trouvons la notion de synthèse additive : soit une source lumineuse monochromatique caractérisée par une longueur d'onde définie λ_1 . Par adjonction d'une seconde source monochromatique λ_2 , l'impression visuelle résultante correspondra à la synthèse de λ_1 et λ_2 en une troisième couleur, synthèse effectuée au niveau de l'œil, influencée par la sensibilité de l'œil aux différentes radiations. Même si l'instrument de mesure qu'est l'œil intervient dans le résultat, on peut dire qu'il s'agit d'un système indépendant du milieu environnant ; il y a réellement création de couleurs par émission lumineuse alors que dans le cas précédent, la notion de couleur était liée à l'altération d'un spectre préexistant.

On peut noter également que dans le cas d'une émission monochromatique, la couleur perçue par l'œil, c'est-à-dire une longueur d'onde, coïncide avec celle du pic d'émission de la source. Par exemple, une source émet-

tant à 615 nm sera bien perçue comme un rouge.

Un exemple, particulièrement intéressant, de la synthèse additive est fourni par la lumi-

nescence, en particulier la luminescence produite au moyen de composés de Terres rares caractérisée par des pics d'émission très étroits.

Les luminophores

Un luminophore est une substance qui, sous l'influence d'une excitation extérieure, émet de la lumière.

Cette excitation pourra être : des électrons, des photons, des rayons X ou des rayonnements nucléaires. Ces systèmes agissent comme des transformateurs d'énergie et par là même se trouvent soumis à la loi générale de dégradation de l'énergie : le rendement de transformation n'est jamais égal à 1. Dans le cas d'excitation par des rayonnements lumineux (photons), cela correspond à la loi de Stokes qui veut que le rayonnement émis possède toujours une longueur d'onde supérieure à celle du rayonnement d'excitation (transformation UV → visible ou visible → IR). Notons qu'il existe des luminophores dits « antistokes » (effet Auzel) permettant la transformation IR → visible. Il s'agit de mécanismes plus complexes mettant en jeu plusieurs photons. De toute façon ils ne remettent pas en cause la loi de dégradation de l'énergie.

Luminescence des Terres rares (cas d'un atome isolé)

Les propriétés de luminescence des Terres rares sont liées à leur structure électronique originale.

Toutes les Terres rares ont une structure électronique externe identique, ce qui explique la très grande similitude de leurs propriétés chimiques et la difficulté de leur séparation. Par contre, la sous-couche 4f, qui est vide pour le lanthane, se comble peu à peu en passant d'une terre rare à une autre pour être saturée à 14 électrons chez le lutécium.

Les couches électroniques périphériques

jouent un rôle protecteur vis-à-vis des champs électriques extérieurs. Effet analogue à celui qu'assure une cage de Faraday. Cet isolement relatif des sous-couches internes favorise la mobilité de leurs électrons. Sous l'influence d'une excitation, c'est-à-dire d'un apport d'énergie, un électron pourra venir occuper une place vacante de cette sous-couche, position instable pour l'électron considéré. Après un temps plus ou moins long il viendra rejoindre son niveau d'équilibre en restituant l'énergie correspondante sous forme de radiation lumineuse. Le niveau d'énergie des différentes couches étant bien défini, les quanta d'énergie restitués sous forme de lumière le seront ainsi : la lumière émise sera définie par un ou plusieurs pics très étroits et très intenses caractéristiques de l'élément considéré.

Le temps mis par l'électron pour retrouver son niveau stable est appelé remanence. Cette remanence peut varier de quelques monosecondes à plusieurs minutes. C'est le temps pendant lequel le luminophore continue à émettre de la lumière après que l'excitation ait cessé. Suivant les applications, cette remanence sera une qualité ou un défaut.

Cas d'un luminophore cristallin

Dans le cas d'une solution, nous avons affaire à des ions isolés dispersés dans un liquide. Dans le cas d'un cristal, les mécanismes de luminescence se traduisent d'une façon différente. Pour éviter une trop forte action réciproque des atomes responsables de la luminescence, ceux-ci sont dilués dans un réseau cristallin appelé matrice. La matrice est choisie pour son absence de propriété de luminescence propre, c'est-à-dire pour sa

faible probabilité de capture des électrons excités.

Dans le cas d'un tel réseau cristallin, on substitue à la notion de sous-couche électronique employée précédemment, la notion de niveaux d'énergie répartis entre la bande de conduction et la bande de valence. Le saut d'un électron d'un niveau à un autre est appelé transition. Lorsque l'énergie libérée par une transition correspond à celle d'un photon, la transition est dite radiative. Le retour de l'électron à un niveau stable peut se faire directement ou avec arrêt à des niveaux métastables intermédiaires, ces différentes transitions peuvent être radiatives. Nous aurons dans ce cas un spectre de luminescence caractérisé par plusieurs pics, les différents « sauts » mettant en jeu des énergies différentes. La position des pics de luminescence sur le spectre est caractéristique de l'élément activateur, peu dépendant de la matrice ; par contre, la hauteur relative de ces pics peut être influencée par la matrice : un même activateur placé dans des matrices différentes pourra émettre une lumière de couleur différente selon que la matrice exalte un pic ou un autre.

Caractéristiques du luminophore

Un luminophore est caractérisé par différents paramètres :

- caractéristiques d'excitation,
- longueur d'onde d'émission,
- largeur du ou des pics,
- intensité de l'émission lumineuse appelée brillance ; elle correspond, à une constante près, à l'intégrale du spectre de luminescence,
- le rendement : ce rendement est le rapport de l'énergie lumineuse restituée sous forme de lumière à l'énergie d'excitation,
- la remanence.

Exemples d'utilisation

Télévision en couleur

La base de la télévision est le tube cathodique. Dans le cas de la TV en noir et blanc, un faisceau d'électrons émis par un canon vient frapper un écran enduit d'une substance luminescente. Le luminophore émet de la lumière sous l'impact des électrons. Le pinceau électronique définit une surface lumineuse pratiquement ponctuelle sur l'écran. Le balayage de l'écran par ce spot, grâce à un mécanisme électromagnétique et électrostatique de déviation du faisceau permet de définir une image qui en fait n'existe que pour l'œil, grâce à une remanence judicieuse du luminophore et à la persistance rétinienne.

Dans le cas de la TV en couleur, le but est de reproduire n'importe quelle couleur du spec-

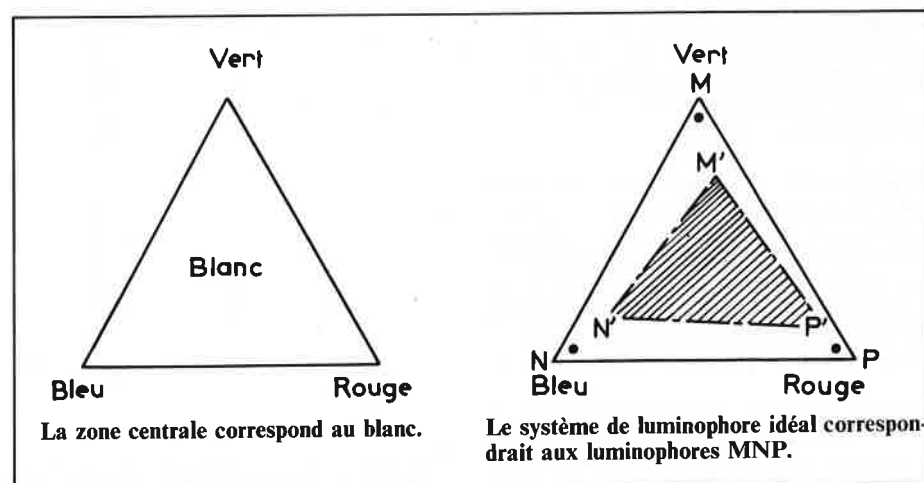


Figure 1.

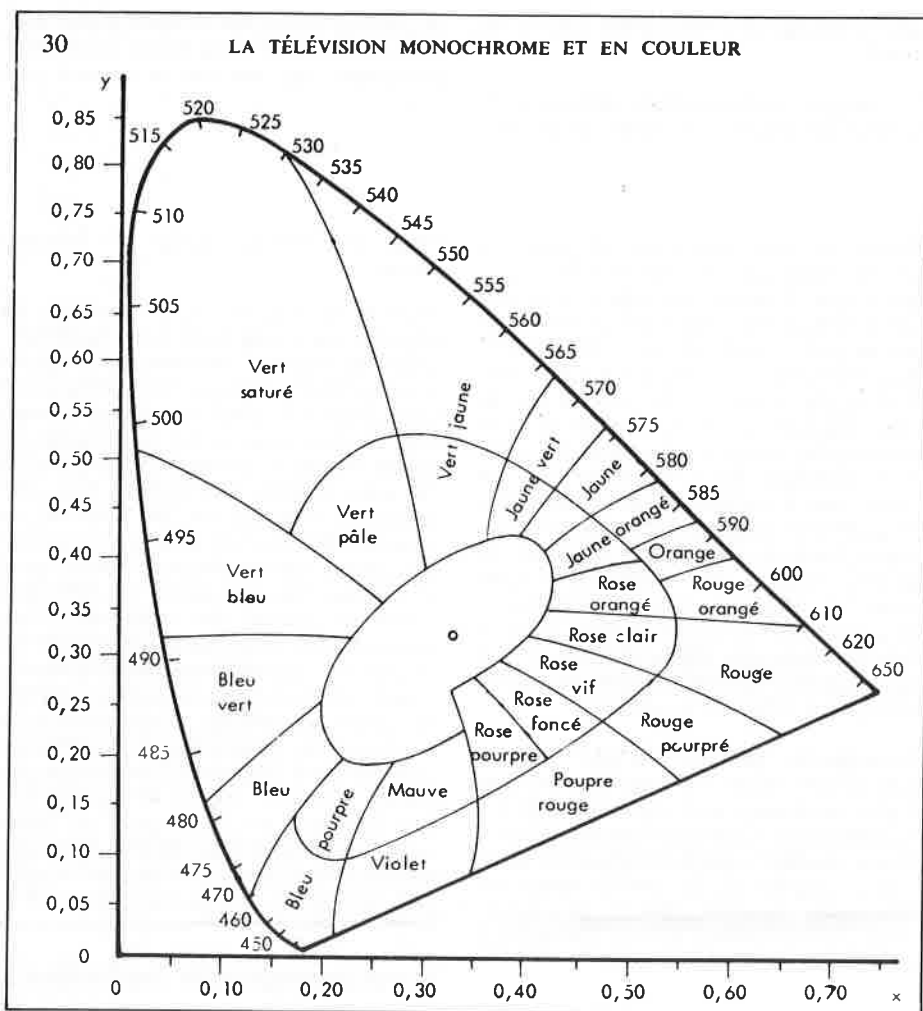


Figure 2.

tre. Les coloristes vous diront que cela est possible à partir de 3 couleurs primaires (notion qu'il faut substituer à la notion de couleurs fondamentales). La télévision a choisi le rouge, le bleu et le vert. Un autre système serait tout à fait envisageable.

L'habitude est prise de placer ces 3 couleurs sur une forme en triangle (Figures 1 et 2).

Un tel système permettrait de reproduire n'importe quelle couleur. Ce cas idéal n'existe pas et des luminophores réels M'N'P' ne permettraient de reproduire que les couleurs se situant dans la zone hachurée. La position d'un point quelconque sur ce diagramme des couleurs est définie par des coordonnées trichromatiques XYZ.

D'un point de vue technologique, le système de la TV en couleur met en œuvre 3 canons à électrons, 1 pour chaque couleur primaire. Ces 3 canons étaient placés jusqu'à présent en triangle (dans le nouveau tube PIL les canons sont placés en ligne horizontale). Les luminophores se trouvent sous forme de points alternés B.R.V. (ou de bandes).

Devant l'écran est placé un masque percé d'autant de trous qu'il y a de triades B.V.R. Les électrons issus de chaque canon viennent frapper grâce à un effet de parallaxe la pastille de luminophore qui lui est associée B.V. ou

R. Le balayage se fait selon le même principe que pour la TV noir et blanc. Les 3 canons sont synchronisés dans leur balayage.

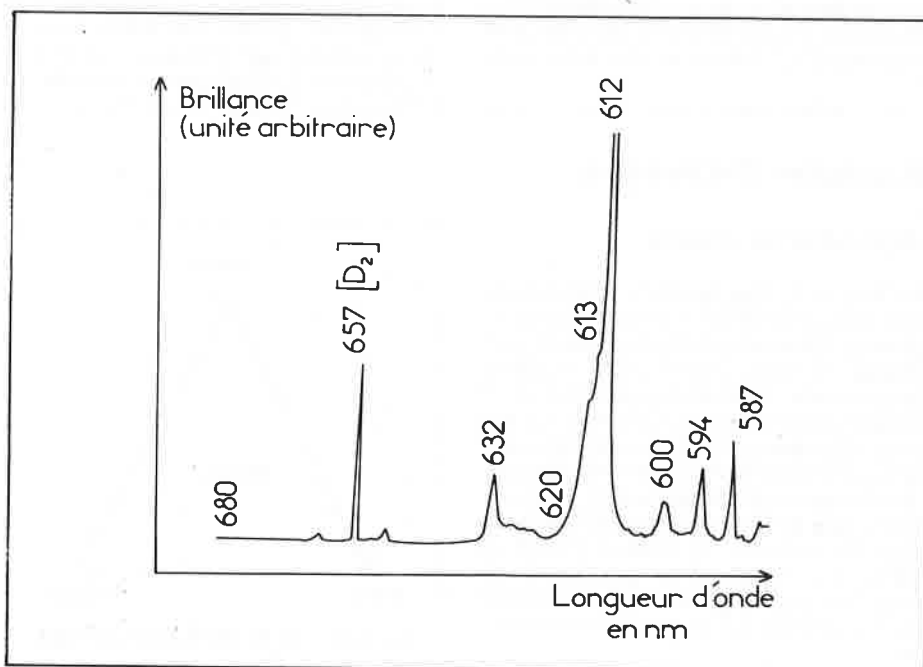


Figure 3. Luminophore rouge : oxyde d'yttrium Y_2O_3 activé par l'euro-pium.

Les luminophores les plus couramment utilisés sont les suivants :

- Rouge : oxyde ou oxysulfure d'yttrium activé par l'euro-pium trivalent (Figure 3).
- Vert : sulfure de zinc activé par le cadmium.
- Bleu : sulfure de zinc activé par le cadmium et l'argent.

Seules les Terres rares permettent d'obtenir un rouge assez brillant. A titre d'information, environ 1 poste de TV couleur sur 2 dans le monde fonctionne grâce aux Terres rares produites à La Rochelle par Rhône-Poulenc.

Les problèmes posés par les luminophores sont divers :

Nous avons vu que la position de ces luminophores sur le diagramme des couleurs est un facteur essentiel pour une bonne reproduction des couleurs.

La brillance est un facteur très important pour chaque luminophore, mais aussi en valeur relative, si l'on veut pouvoir reproduire le blanc dans toutes les conditions de marche du poste TV. Une différence de brillance entre les 3 couleurs primaires peut, dans une certaine mesure, être compensée par le réglage de l'électronique. La tendance actuelle des fabricants de postes de TV, en particulier aux U.S.A., est de rechercher des gains de brillance afin de pouvoir regarder la TV par fort éclairage ambiant. On peut augmenter la brillance d'un luminophore en augmentant l'énergie des électrons (augmentation de la tension des tubes) ou en augmentant le débit des électrons (ce qui revient à augmenter la densité de courant sur l'écran). Dans ce cas, on atteint assez rapidement une limite due au déséquilibre du tube. Le luminophore rouge aux Terres rares est plus résistant que les 2 autres. La brillance augmente en fonction des paramètres précédents d'une façon linéaire alors que les sulfures se saturent : à partir de certaines



Atelier de séparation des Terres rares (extraction par solvant) de l'usine Rhône-Poulenc de La Rochelle.

valeurs la brillance n'augmente pas ou même chute; dans ce cas le blanc devient rose.

Tous les fabricants de tubes américains et japonais ont une intense activité de recherche pour la mise au point d'un nouveau

luminophore vert aux TR, en particulier en utilisant le terbium comme activateur (exemple, figure 4).

On peut remarquer que ce système de reproduction d'une image en couleur est indépen-

dant du système de transmission et de traitement de l'information (station émettrice ou récepteur). Autrement dit, il reste le même, dans son principe, que ce soit le système SECAM, PAL ou le système américain.

Que sera le système TV en couleur dans 20 ans ? On parle beaucoup d'écran mince et plan que l'on pourrait accrocher à son mur comme un tableau animé.

Différents systèmes sont en compétition : cristaux liquides, décharge dans le gaz, plasma, électroluminescence, diodes lumineuses.

De toute façon le problème de la reproduction des couleurs demeure. A part le système à cristaux liquides qui ne fait pas appel à l'émission de lumière mais à la réflexion, donc à la synthèse soustractive, toutes les autres voies semblent devoir utiliser des luminophores. Il est probable que les systèmes de luminophores mis en œuvre seront différents de celui utilisé aujourd'hui dans la mesure où le mode d'excitation sera différent. Ces nouvelles télévisions en sont aujourd'hui au stade de la recherche de laboratoire. Il faudra attendre au moins 5 à 10 ans avant de les voir arriver industriellement sur le marché.

La TV en couleur nous semble aujourd'hui une merveille technique, il est exact que la technologie accumulée dans un poste de TV moderne est quelque chose d'extraordinaire, pourtant si nous comparons la TV à l'œil

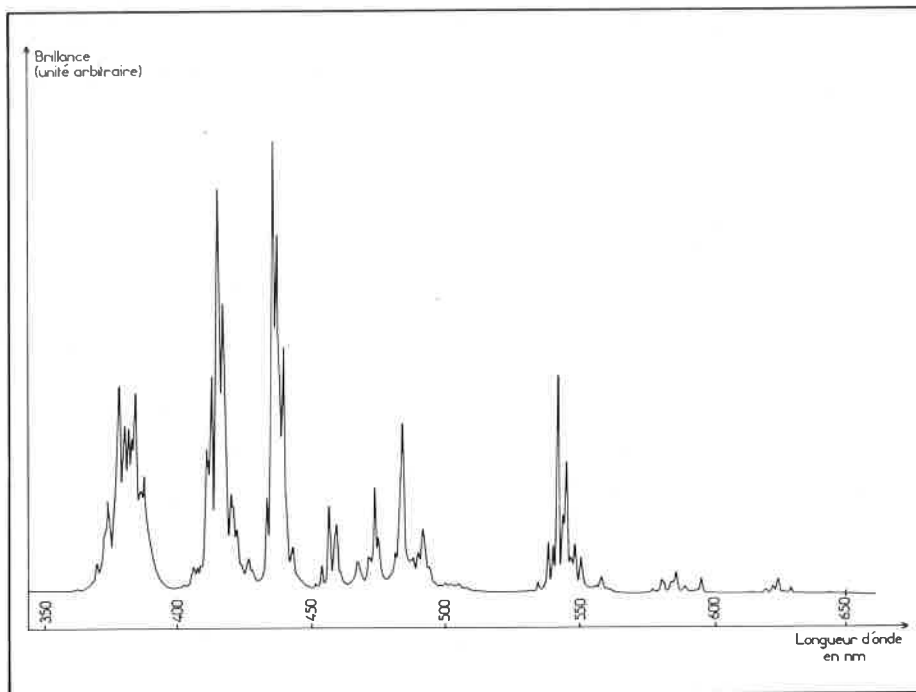


Figure 4. Luminophore vert : oxybromure de lanthane activé au terbium.

humain, elle apparaît comme un instrument bien rudimentaire. Du point de vue chromatique, l'œil utilise des cellules appelées cônes sensibles dans le rouge, le bleu et le jaune-vert. Il s'agit donc de systèmes semblables dans leur principe chromatique.

Un écran de TV comporte environ 300 000 triades B.R.V. Or, on ne compte pas moins de 4 millions de cônes transmettant au cerveau des signaux de chrominance. En plus de ces 4 millions de cônes, l'œil est tapissé de 125 millions de bâtonnets, cellules qui transmettent des signaux de luminance. En outre, la vision binoculaire permet l'effet stéréoscopique. On réalise ici les progrès que nous pouvons encore accomplir dans le domaine de la télévision.

Éclairage

Lampes à vapeur de mercure basse pression (tubes fluorescents).

Il s'agit d'une application nouvelle pour les Terres rares qui devrait avoir une influence très importante sur notre industrie.

Un tube fluorescent classique est constitué d'un tube de verre muni de 2 électrodes à ses extrémités. La décharge électrique dans le gaz ionisé (mercure) provoque une émission de rayonnement ultraviolet.

Le tube classique est recouvert d'une couche de luminophore, l'halophosphate de calcium* qui transforme l'U.V. en lumière visible.

Ce système est caractérisé par :

- un rendement en énergie très moyen (50 à 60 lumens/W),

* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 + \text{Sb}, \text{Mn}$.

● une émission déséquilibrée par rapport à la lumière du jour donnant ce que les spécialistes appellent un mauvais rendu des couleurs.

Philips a lancé sur le marché, il y a quelques années, un nouveau tube appelé trichromatique basé sur le même système que la TV en couleur sur le plan chromatique. C'est un système à 3 luminophores rouge bleu vert. L'excitation étant produite par de l'U.V. et non par des électrons, les luminophores sont différents de ceux de la TV :

- Rouge : oxyde yttrium activé par Eu.
- Vert : aluminat de magnésium activé par Ce, Tb.
- Bleu : luminophore à Eu^{2+} .

A noter que l'europium trivalent émet dans le rouge, l'europium divalent émet dans le bleu avec une bande beaucoup plus étalée.

Ces tubes sont caractérisés par :

- un rendement élevé pouvant atteindre 85 lumens/Watt,
- lumière plus agréable et rendu de couleur amélioré.

En effet, en ajustant les quantités relatives de 3 couleurs primaires, il est possible de réaliser une nuance de blanc « à la demande ». La position des luminophores sur le triangle des couleurs permet de produire une lumière se rapprochant de la lumière du jour. Après Philips, OSRAM en Allemagne a lancé sur le marché un système analogue. Le marché japonais a débuté en 1978; à la fin 1979, environ 10 % des tubes japonais seront équipés de luminophores aux TR. Les Américains, moins sensibles à la qualité de l'éclairage et au gain en énergie, sont moins avancés. General Electric et Westinghouse ont fait de timides essais dans ce sens. Le

système GE est intéressant comme exemple de synthèse chromatique.

Il s'agit d'un système à 2 luminophores : jaune et bleu.

Ce système permet de reproduire une lumière blanche mais il est évident qu'il ne présente pas la même souplesse qu'un système trichromatique.

Parmi les autres applications de la luminescence au moyen de luminophores aux TR, nous pouvons citer :

- toujours pour l'éclairage : les lampes à vapeur de mercure haute pression : on corrige l'émission visible produite par la décharge dans la vapeur de mercure haute pression par addition d'un luminophore rouge (vanadate d'yttrium activé par l'europium). On améliore ainsi la qualité de la lumière et le rendement de la lampe.
- Radiographie médicale.
- Marquage de documents.

*
**

L'industrie des Terres rares dans le monde est née en France, au début de ce siècle, grâce à la lumière; en effet, à cette époque la monazite, minéral de thorium et de TR, a été traitée pour produire le thorium nécessaire à la fabrication des manchons à gaz type Auer. Le résidu de ce traitement, les Terres rares, a alors été valorisé au mieux dans l'industrie des charbons à arc, la métallurgie et la fabrication des pierres à briquet.

Les Terres rares, aujourd'hui, trouvent leur plein développement industriel grâce à la couleur et à la lumière sous forme de pigments céramiques, de colorants pour le verre et de luminophores.