

Les Terres rares dans les applications de la luminescence

par P. Maestro et P. Dougier

(Rhône-Poulenc Recherches, Centre de recherches d'Aubervilliers, Service de chimie minérale, 12, rue des Gardinoux, 93308 Aubervilliers)



E. Maestro

Connue et étudiée depuis le début du siècle, c'est seulement dans les années 60 que la luminescence des Terres rares a vu sa première exploitation commerciale avec l'avènement de l'utilisation de l'europlium en télévision couleur. Elle n'a cessé d'être développée depuis grâce aux efforts de l'industrie des Terres rares pour répondre au défi tonnage/haute pureté (1), comme en témoigne la place importante qu'occupent les brevets dans la bibliographie.

La luminescence constitue de nos jours l'un des débouchés industriels des Terres rares les plus importants en valeur. Nous examinons ici leur situation dans ce secteur en mettant l'accent sur les développements potentiels dans et hors des applications traditionnelles de la luminescence.

I. Rappels sur la luminescence

Avant d'aborder le cas des Terres rares, il est utile de revenir succinctement sur quelques notions élémentaires de luminescence largement développées par ailleurs (2, 3).

On définit la luminescence comme un phénomène dans lequel est engendré un rayonnement non thermique. Ce rayonnement représente, en termes simplifiés, la restitution d'une fraction d'énergie absorbée issue d'une source indépendante (figure 1).



P. Dougier

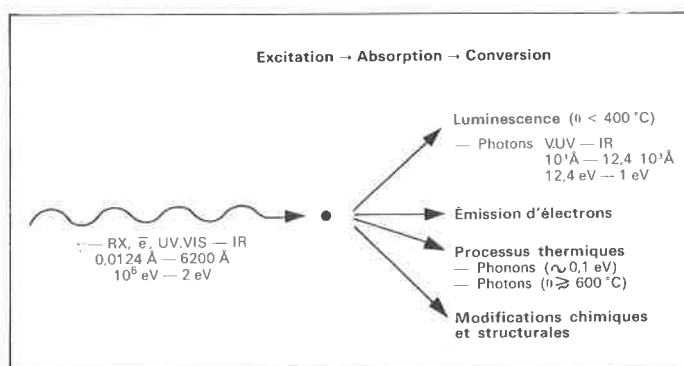


Figure 1. Conversion de l'énergie d'excitation dans les solides.

Par conséquent, la luminescence met en jeu l'excitation d'une substance, et l'émission d'énergie radiative. Autour d'elle gravite toute une terminologie caractérisant l'émission (fluorescence/phosphorescence) ou l'excitation (radio, cathodo, photo, tribo... luminescence) pour laquelle on se reportera à la référence (4).

La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de la matière, condensée ou non, organique ou inorganique, cristalli-

ne ou amorphe. On réserve habituellement le nom de « lumino-phores » aux solides luminescents minéraux.

Dans la classe la plus répandue des lumino-phores, le siège de l'émission est un défaut ou une impureté, dits « activateurs » (A), dans le réseau du matériau ou « matrice » (M). Dans certains cas, d'autres centres dits « sensibilisateurs » (S) interviennent également dans le phénomène.

Schématiquement, la catégorie la plus importante des lumino-phores peut être représentée par la formule M : S,A. Les matrices sont typiquement des oxydes, des oxysulfures, des sulfures..., et les activateurs les terres rares et les éléments de transition.

La figure 2 donne une représentation schématique des rôles de l'activateur A et du sensibilisateur S dans le processus de luminescence. Habituellement, tout le rayonnement émis a son origine dans les centres A et résulte de transitions d'électrons entre états d'énergie caractéristiques de l'activateur. Deux voies sont possibles pour porter l'activateur A à l'état excité :

- le centre A absorbe directement l'énergie d'excitation (a). Le retour à l'état stable se traduit par une luminescence et une dissipation de chaleur.

- l'activateur A est excité indirectement par le sensibilisateur S (et/ou la matrice M); dans ce cas, S (et/ou M) absorbe l'énergie d'excitation et la transfère à A par des mécanismes d'interactions divers (b) (3). Une luminescence et/ou une désexcitation non radiative de S (et/ou M) sont aussi possibles (b').

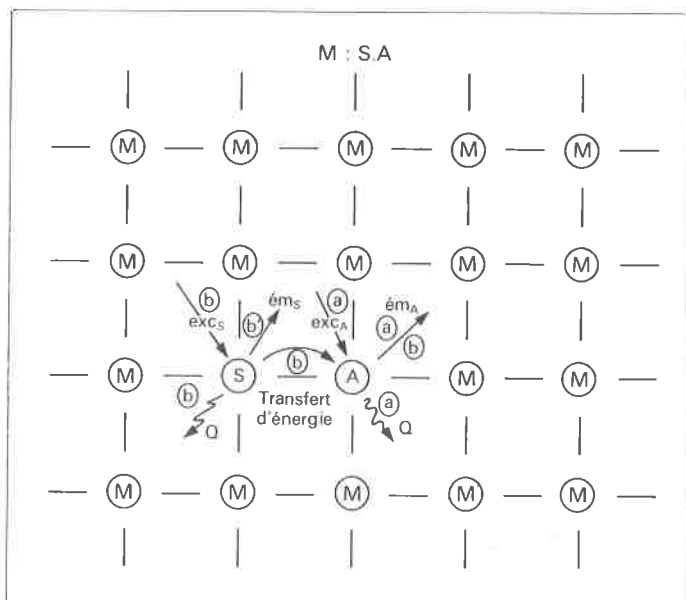


Figure 2. Mécanismes de l'émission lumineuse au sein d'une matrice M contenant un activateur A et un sensibilisateur S.

Qu'il soit excité directement ou indirectement, l'activateur retourne à l'état stable en émettant un rayonnement caractéristique des transitions électroniques mises en jeu. Un lumino-phore est donc avant tout caractérisé par :

- son spectre d'excitation qui traduit l'efficacité avec laquelle l'énergie incidente est convertie en énergie lumineuse; celle-ci est habituellement exprimée par un rendement de conversion, soit énergétique : $\eta_E = E_{\text{émise}}/E_{\text{incidente}}$, soit quantique : $\eta = \text{nombre de photons émis}/\text{nombre de photons incidents}$;

- son spectre d'émission, décalé par rapport au précédent vers les longueurs d'onde plus grandes. Ce phénomène est bien connu sous le nom de déplacement de Stokes et signifie que, généralement, l'énergie émise est inférieure à l'énergie d'excitation ($h\nu_{\text{ém.}} < h\nu_{\text{exc.}}$). Il existe toutefois des mécanismes permettant par addition de photons (effet Auzel) d'observer le contraire ($\lambda_{\text{é.}} > \lambda_{\text{ém.}}$) d'où le nom d'anti-Stokes donné aux lumino-phores qui en sont le sié-

ge (5); l'inverse de ces mécanismes, la multiplication de photons, mérite aussi d'être signalé (6) (figure 3).

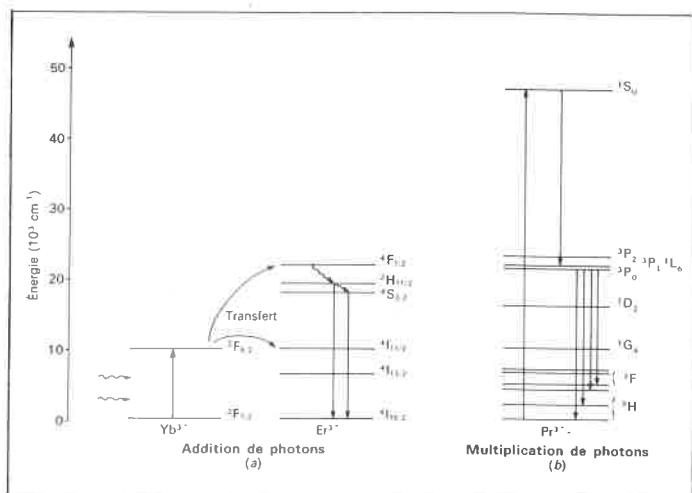


Figure 3. Phénomènes particuliers de luminescence par addition (a) ou multiplication (b) de photons.

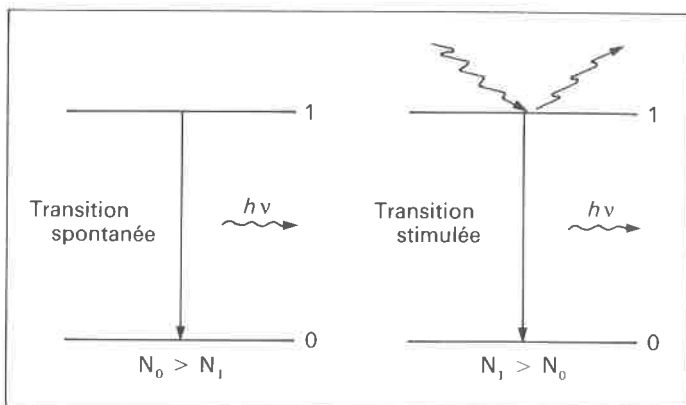


Figure 4. Processus d'émission stimulée. N_0 et N_1 représentent les populations électroniques des états 0 et 1.

A ce stade, il convient également d'explicitier la notion d'émission stimulée (figure 4). La luminescence correspond habituellement à une émission spontanée incohérente; dans des circonstances appropriées ($N_1 > N_0$) un photon émis spontanément peut produire des photons additionnels en phase avec lui-même, et engendrer une radiation cohérente par ce processus dit d'émission stimulée (3).

Une autre notion importante en luminescence concerne la cinétique du phénomène. La figure 5 donne l'allure typique des courbes intensité d'émission/temps; les constantes de déclin peuvent varier dans une fourchette extrêmement large et correspondre à des lois exponentielles ou non (7, 8).

Comme la plupart des propriétés à l'état solide, les caractéristiques d'un lumino-phore dépendent de la composition du matériau, et notamment du taux d'activateur, du degré de pureté, et de la température. La figure 6 permet d'avoir une idée des effets de ces différents facteurs; on en retiendra les aspects suivants :

- il existe un optimum de concentration en centres actifs habituellement situé à des valeurs de l'ordre du dopage ($< 10\%$ atomique) au delà desquelles l'intensité d'émission décroît par effet d'étouffement par concentration. Certains lumino-phores, dits stœchiométriques, conservent cependant une émission intense à des teneurs en centres actifs du niveau de celles de constituants de la matrice.
- les lumino-phores sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés (autres que S et A) dites poisons de la luminescence.

- les luminophores sont caractérisés par une température critique dite d'étouffement de la luminescence.

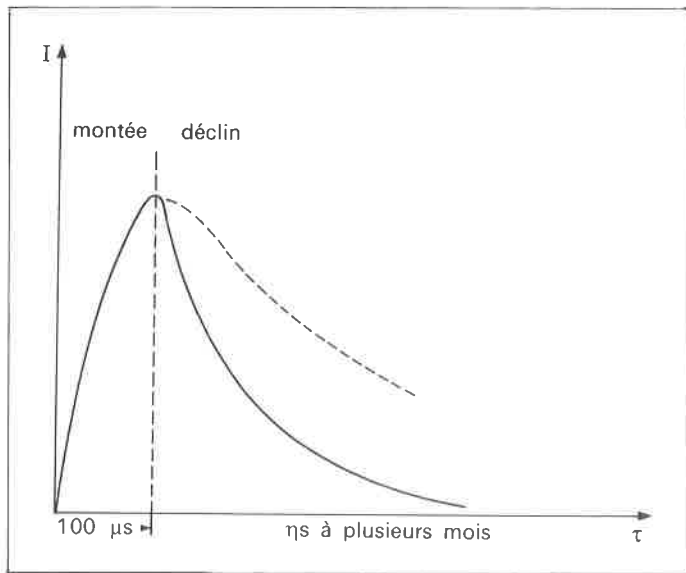


Figure 5. Courbes caractéristiques de variation de l'intensité d'émission lumineuse en fonction du temps.

II. Luminescence des Terres rares

La luminescence des Terres rares a fait l'objet, tant aux plans fondamental qu'appliqué, d'un volume considérable de travaux et reste au centre des préoccupations d'un grand nombre de laboratoires. Pour aborder la question, on se référera à la description phénoménologique de G. Blasse et A. Bril (9).

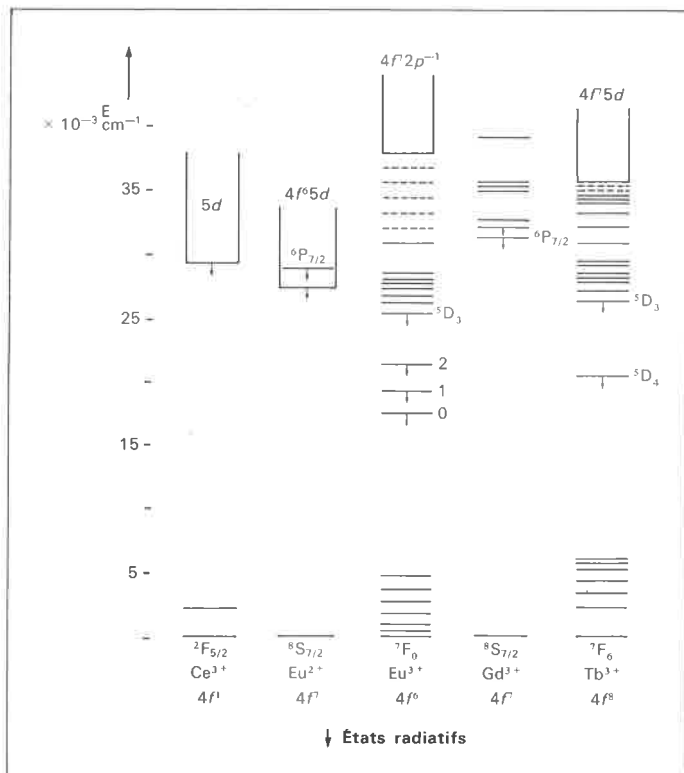


Figure 7. Niveaux d'énergie et états radiatifs de quelques ions Terres rares représentatifs.

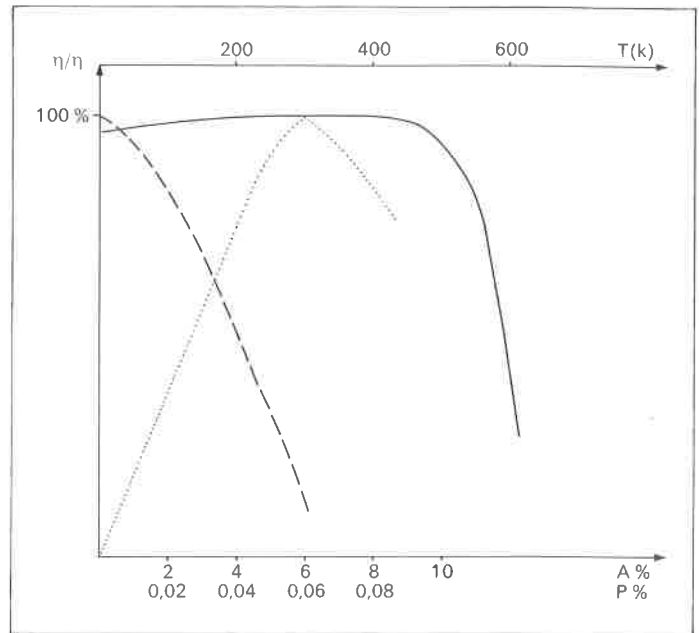


Figure 6. Évolution du rendement de conversion avec la température (-), la concentration en activateur A (.....) et le taux d'impureté P (- - -).

Les Terres rares, auxquelles on rattache habituellement l'yttrium, interviennent à deux niveaux :

- constituant de la matrice lorsque la couche $4f^i$ est telle que $i = 0, 7$ ou 14 : La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} ainsi que Y^{3+} .
- centre actif (S et A) lorsque $i \neq 0$ ou 14 .

C'est dans leur rôle d'activateur qu'elles présentent leur spécificité. La figure 7 donne les diagrammes des niveaux d'énergie d'ions de Terres rares choisis comme représentatifs de tous les types rencontrés. Ils sont définis par les diverses perturbations intervenant au niveau de l'ion libre (interactions coulombiennes, couplages spin orbite) et de l'ion incorporé dans un réseau (champ cristallin). Ces diagrammes comportent des niveaux discrets et des bandes larges :

- les niveaux discrets correspondent aux électrons $4f^i$ protégés de l'environnement de l'ion par les couches électroniques externes,
- les bandes larges correspondent soit à des états $4f^{i-1}5d$, un électron $4f$ étant porté au niveau $5d$ ($\text{Tb}^{3+} 4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$), soit à des états de transfert de charge, l'un des électrons des anions environnants du réseau passant sur l'orbite $4f$ de l'ion central Terre rare ($\text{Eu}^{3+} 4f^6 \rightarrow 4f^7 2p^5$); ceci est lié au renforcement de stabilité lorsqu'on passe aux orbitales $4f^i$ vides ($i = 0$), demi-remplies ($i = 7$) ou pleines ($i = 14$).

Deux types de transitions peuvent, par conséquent, contribuer à la luminescence : les transitions $f \rightarrow f$, et les transitions $d \rightarrow f$; elles se différencient par les considérations suivantes, résumées dans le tableau 1 :

- D'après les règles de sélection, la parité de la fonction d'onde des électrons doit varier au cours de la transition; il en résulte que les transitions $d \rightarrow f$ sont permises et les transitions $f \rightarrow f$ en principe strictement interdites. L'interdiction peut cependant être levée sous l'influence du réseau cristallin; c'est le cas lorsque l'ion Terre rare n'occupe pas un centre de symétrie.

- La position en énergie des niveaux $4f$ n'est que faiblement influencée par l'environnement cristallin (effet néphelauxétique), de sorte que les énergies des transitions $f \rightarrow f$ pour un ion incorporé dans un réseau sont à peu de chose près celles de l'ion libre. En revanche, la position énergétique des bandes dépend dans une large mesure de la structure du réseau hôte.

Tableau 1. Caractéristiques comparées des transitions $f \rightarrow f$ et $d \rightarrow f$.

$f \rightarrow f$	$d \rightarrow f$
Transitions interdites forcées	Transitions permises
Énergie définie	Énergie variable
Durée de vie 10^{-3} à 10^{-4} s.	Durée de vie 10^{-7} à 10^{-8} s.

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

L'allure de la répartition spectrale de l'émission est caractéristique des transitions mises en jeu; on aura donc parmi les luminophores Terres rares des émetteurs de raies et des émetteurs de bandes selon qu'il s'agisse respectivement de transitions $f \rightarrow f$ ou $d \rightarrow f$, comme illustré aux figures 8 et 9.

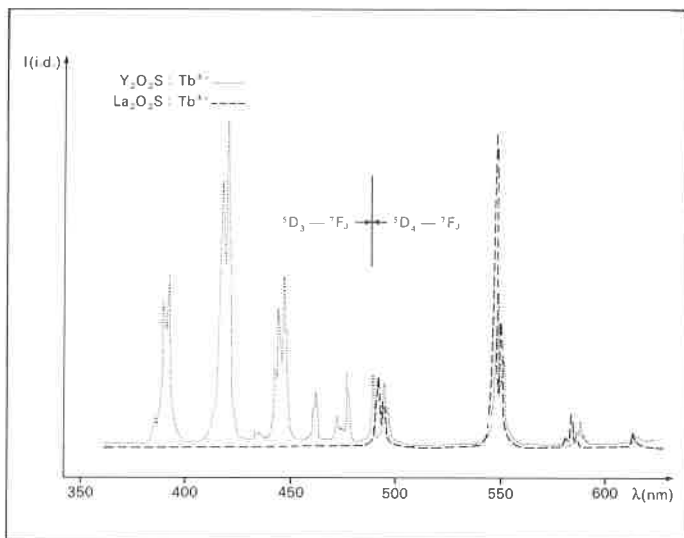


Figure 8. Influence du réseau hôte sur le spectre d'émission du terbium + 3.

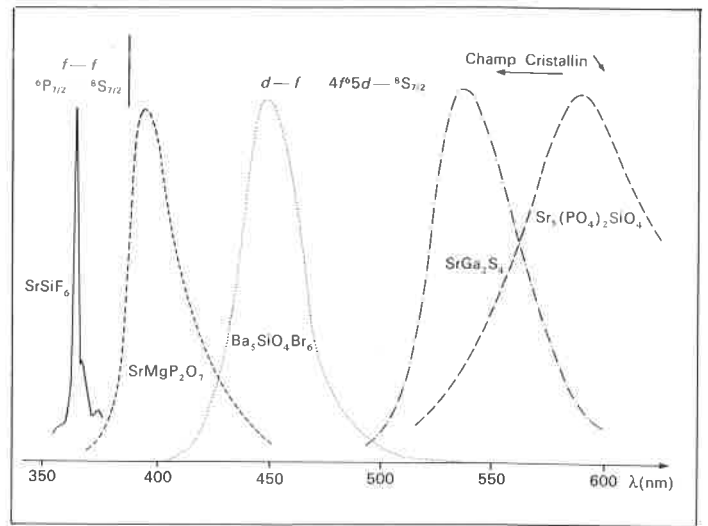


Figure 9. Émission de l'ion europium + 2 en fonction de la matrice hôte.

Pour les émetteurs de raies (tous les ions Terres rares 3+, $4f^i$, $i \neq 0$, ou 14, sauf Ce^{3+}) la répartition spectrale de l'émission est déterminée par la balance entre diverses transitions radiatives dont les énergies sont pratiquement indépendantes de la matrice; en revanche, cette balance est sensiblement influencée par le réseau, le taux d'activateur et le mode d'excitation. La figure 9 est typique de l'émission du terbium 3+ dont la distribution spectrale dépend de la balance ${}^5D_3 - {}^7F_4 / {}^5D_4 - {}^7F_4$. A l'inverse, pour les émetteurs de bandes (Eu^{2+} , Ce^{3+}), la position spectrale de l'émission associée à une transition donnée varie d'une matrice à l'autre. L'europium 2+ est particulièrement démonstratif à cet égard (10):

- on peut déplacer la bande d'émission du rouge au proche UV en changeant de matrice (figure 9).
- en outre, en jouant sur la coordination et la symétrie du site Eu^{2+} , la bande $4f^6 5d$ peut être relevée suffisamment au-dessus du niveau ${}^6P_{7/2}$ (figure 7) pour qu'il devienne émetteur et que l'on obtienne une émission de raie $f \rightarrow f$ pure à température ambiante (tableau 2) (11 à 13).

L'enseignement pratique des considérations précédentes est qu'il existe toujours une Terre rare qui réponde à un problème de luminescence posé.

Tableau 2. Nature de l'émission de l'europium 2+ avec la coordination et la symétrie du site, d'après Fouassier et al. (13).

	Type structural	Coord. Eu	Lim. inf. $5d$ cm^{-1}	Émission
CaF ₂	fluorine cub. F_{m3m}	8	24 000	bande $d \rightarrow f$
SrF ₂		8	25 000	
BaF ₂		8	25 500	
BaMgF ₄		8	26 500	
CaBeF ₄		8	26 600	
SrBeF ₄ γ	monazite monocl. $P_{21/n}$	9	29 000	bande $d \rightarrow f$
SrBeF ₄ β		10	29 000	
BaBeF ₄	BaSO ₄ orth. P_{bnm}	10	28 000	bande $d \rightarrow f$ + raie $f \rightarrow f$
EuBeF ₄		10	28 000	
BaLiF ₃		12	29 500	
K ₂ Sr(BeF ₄) ₂	perovskite cub. P_{m3m}	12	29 500	raie $f \rightarrow f$
K ₂ Pb(SO ₄) ₂		12	29 500	
BaY ₂ F ₈	BaTm ₂ F ₈	12	30 000	raie $f \rightarrow f$
SrSiF ₆	BaSiF ₆ hex. $R5m$	12	32 000	
BaSiF ₆		12	32 000	

III. Les Terres rares dans les applications traditionnelles de la luminescence

Les applications sont habituellement segmentées d'après les énergies d'excitation mises en jeu.

III.1. Radioluminescence

C'est le domaine des rayonnements de haute énergie (photons X, γ , particules α , β , neutrons...). Schématiquement, la luminescence y est exploitée dans un but de radiographie ou de dosimétrie.

Les luminophores aux Terres rares ont fait une percée particulièrement spectaculaire en radiographie médicale, dans les écrans renforçateurs de rayons X. Leur introduction, en remplacement du CaWO_4 généralement utilisé, a permis de diminuer les doses d'irradiations dans des proportions importantes. Une communication récente de J. G. Rabatin fait le point de la question (14).

La figure 10 donne une vue en coupe d'une cassette radiographique constituée de 2 écrans luminescents prenant en sandwich un film photosensible. La fonction de cet assemblage ne consiste pas en une simple conversion de longueurs d'ondes, mais en celle d'une image radiologique en une image optique mémorisée sous forme photographique. Par conséquent, les performances d'ensem-

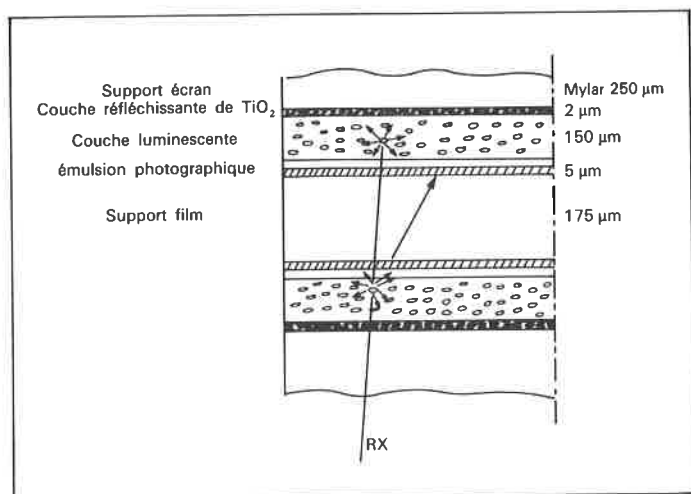


Figure 10. Vue en coupe d'une cassette radiographique.

ble du système s'expriment en termes de rendement de conversion des photons X en énergie lumineuse utile, de vitesse et de résolution, qui dépendent de la construction de l'écran, d'une part, et des caractéristiques du luminophore, d'autre part.

On prend habituellement comme figure de mérite, pour caractériser un écran renforçateur, le rendement de détection D qui s'exprime pour une énergie X incidente donnée (15) :

$$D_E = A_E \eta \lambda_{em} C_E D_\lambda$$

avec :

- A_E = coefficient d'absorption du rayonnement X,
- η = rendement énergétique du luminophore,
- λ_{em} = longueur d'onde moyenne de l'émission,
- C_E = facteur de perte d'énergie dans l'écran,
- D_λ = efficacité de détection de l'émission de l'écran par le film.

Les facteurs relevant de la poudre luminescente sont donnés dans le tableau 3 pour les principaux luminophores aux Terres rares disponibles commercialement. La comparaison de CaWO_4 et du luminophore idéal est très nettement à l'avantage des Terres rares.

D'après leur spectre d'émission, les luminophores sont répartis entre 2 filières qui se partagent le marché (figure 11) :

- UV-bleu : compatibles avec les films classiques utilisés avec CaWO_4 .
- vert : ont nécessité la mise au point de films spéciaux.

Une émission dans le proche UV permet d'obtenir une meilleure résolution, et de diminuer la teneur en argent de l'émulsion photographique ce qui fait pencher vers la fluorescence de Eu^{2+} ; celle-ci a fait l'objet d'un article de synthèse récent centré sur l'application écrans renforçateurs (16). L'émission de Gd^{3+} ($\lambda_{em} = 312 \text{ nm}$) dans des matrices Terres rares (LaPO_4) a également été proposée pour la haute résolution (17).

Dans l'avenir, le remplacement du contraste de gris par un contraste de couleurs permettant de faciliter le diagnostic devrait amplifier l'usage des Terres rares capables de répondre aux spécifications requises (14).

La dosimétrie de rayonnements ionisants par luminophores exploite deux types de phénomènes (18) :

- la radiophotoluminescence dans laquelle le rayonnement incident produit des centres qui peuvent être excités par des photons UV pour donner une luminescence visible.

Tableau 3. Caractéristiques comparées des principaux luminophores pour RX.

	Absorption des RX (80 kV) (relative)	Rendement de conversion (énergétique) %	Densité	Indice de réfraction	Particules		
					$\langle \bar{d} \rangle$ (μm)	Forme	Granulométrie
CaWO_4	1,0	3,5	6,1	1,9	4 - 8	irrégulière	large
$\text{BaFCl} = \text{Eu}^{2+}$	1,1	13	4,7	1,7	10 - 15	irrégulière plaquettes	large
$\text{LaOBr} = \text{Tm}^{3+}$	1,9	20	6,3	2,0	3 - 10	plaquettes	étroite
$\text{LaOBr} = \text{Tb}^{3+}$	1,9	20	6,3	2,0	3 - 10	plaquettes	étroite
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} = \text{Tb}^{3+}$	1,7	15	7,3	1,8	8 - 15	polyèdres	large
Idéal	max.	max.	max.	1,6 1,7	5 - 10	sphères, polyèdres	étroite

D'après la référence (14).

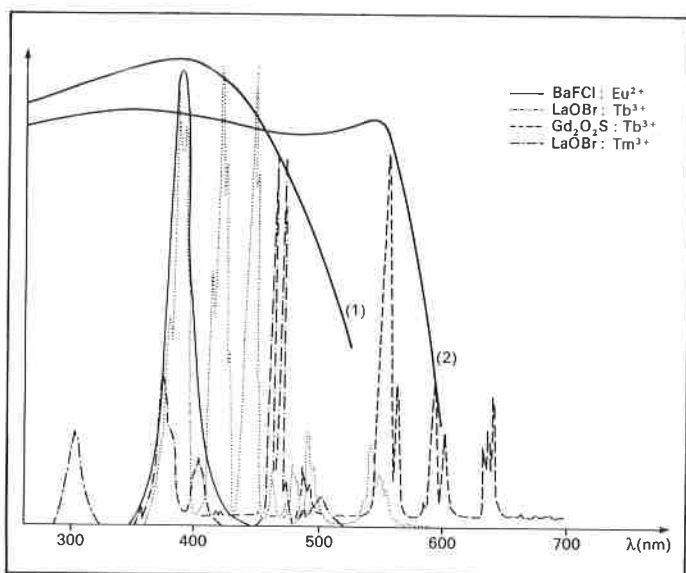


Figure 11. Spectres d'émission des luminophores commerciaux pour radiographie médicale et courbes de sensibilité des films bleu (1) et vert (2).

- la radiothermoluminescence dans laquelle le rayonnement incident aboutit au remplissage d'états piégés; la dose est alors obtenue par stimulation thermique de ces piégés et mesure de thermoluminescence.

C'est à ce dernier que se rattache le plus représentatif des luminophores aux Terres rares pour dosimétrie, CaSO₄:Dy³⁺ (19). Le dysprosium 3+ est actuellement au centre d'une recherche très active pour la détection et la mesure de rayonnements ionisants divers : γ , particules β , neutrons thermiques, RX. Apparentées à la dosimétrie, de nouvelles technologies de numérisation des images radiologiques en cours de mise au point font également appel à des luminophores aux Terres rares parmi lesquels des matériaux dérivés de BaFCl:Eu²⁺ semblent les plus prometteurs (20).

III.2. Cathodoluminescence

Les divers types d'écrans cathodiques commercialisés jusqu'à présent sont répertoriés dans le catalogue JEDEC sous le symbole P_i (0 < i ≤ 51) (21). La sélection des luminophores pour ces applications tient compte des caractéristiques suivantes (22) :

- Spectre et couleur de l'émission. Lorsqu'on parle de couleur, on emploie les termes subjectifs de luminosité, teinte et saturation. Pour comparer les luminophores et faire de la synthèse de couleurs, il est utile d'avoir recours à un système de caractérisation objectif. La figure 12 donne le système conventionnel, établi par la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), basé sur le principe de reproduction des couleurs par mélange approprié des 3 composantes primaires rouge, vert et bleu (23). Dans ce diagramme dit de chromaticité, une couleur L est repérée par ses coordonnées x, y à l'intérieur d'une surface limitée par le lieu géométrique des teintes monochromatiques. On peut en déduire la longueur d'onde dominante λ_D (point D), et le degré de pureté $\left(\frac{CL}{CD}\right)$.

- Rendement énergétique et lumineux, ce dernier tenant compte de la réponse spectrale de l'œil dont le maximum est situé dans le vert jaune (555 nm). Il n'y a pas, à l'heure actuelle, d'explication simple au rendement énergétique des luminophores sous excitation cathodique. Il est relativement constant au sein d'une même famille de matériaux; pour fixer les idées, l'ordre de grandeur est 5 à 10 % dans les oxydes, 10-15 % dans les oxysulfures et 15 à 20 % dans les sulfures (24). Il tend à croître avec la tension et à diminuer

avec la densité de courant. L'énergie émise est une fonction linéaire du courant d'excitation jusqu'à une valeur critique dite courant de saturation au-delà de laquelle le comportement devient sous linéaire.

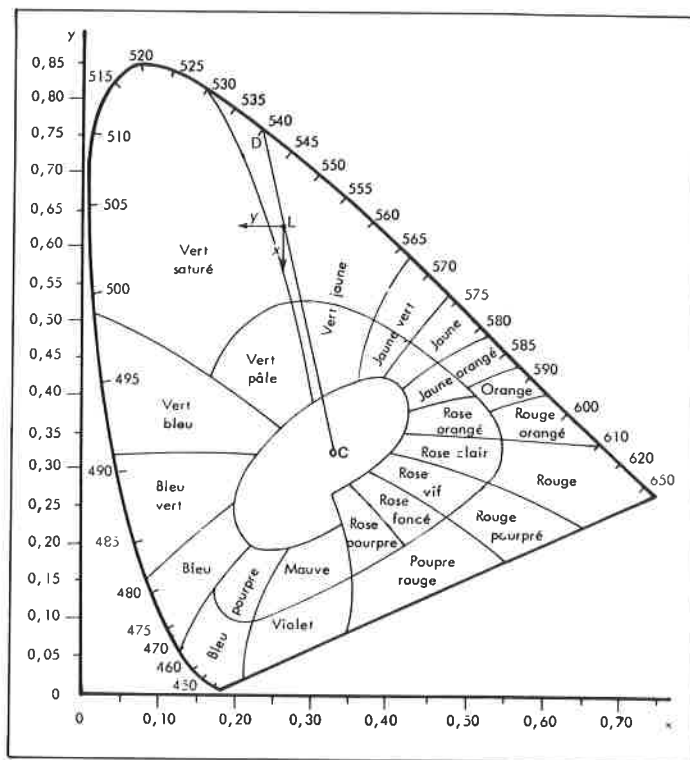


Figure 12. Diagramme de chromaticité établi par la Commission Internationale de l'Éclairage (23).

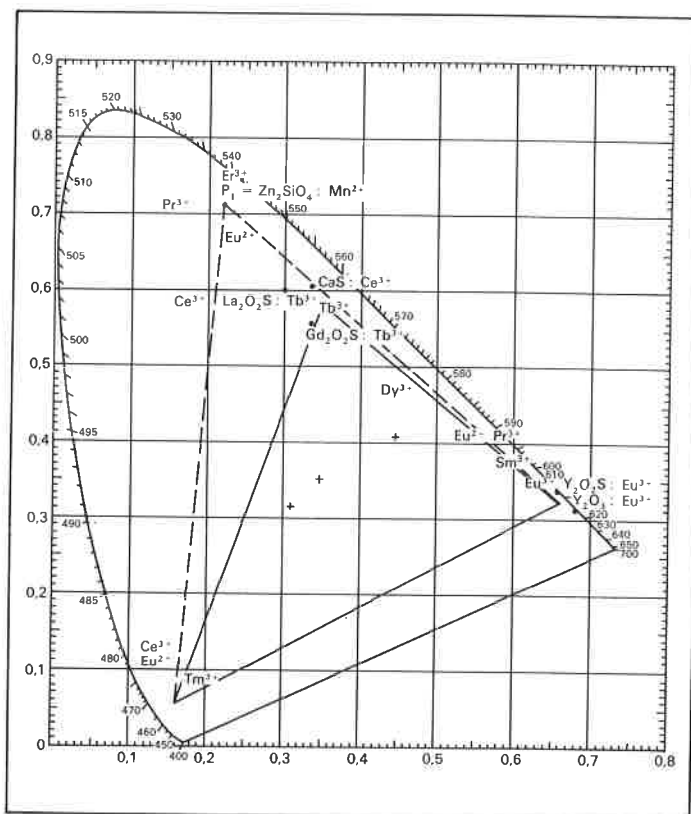


Figure 13. Triangle de chromaticité en télévision couleur et situation des activateurs Terres rares.

Tableau 4. Luminophores aux Terres rares dans les tubes cathodiques.

Matrice	Activateur	Couleur d'émission	Caractéristiques	Domaine	Applications	Référence	
YVO ₄ Y ₂ O ₃	Eu ³⁺ Eu ³⁺	rouge rouge	couleur optimale meilleur rendement lumineux	Télévision	le plus utilisé { primaires rouges utilisées actuellement en TV couleur	(26, 27)	
Y ₂ O ₂ S Gd ₂ O ₃ Gd ₂ O ₂ S CaS	Eu ³⁺ Eu ³⁺ Eu ³⁺ Ce ³⁺ +Eu ²⁺	rouge rouge rouge rouge profond	meilleur compromis renforcement de brillance dû à la matrice rendement lumineux comparable à YVO ₄ : Eu ³⁺			(28)	
CaS	Ce ³⁺	vert	rivalise avec ZnS aux faibles densités de courant, supérieur aux fortes.			candidat primaire rouge	(29)
La ₂ O ₂ S ou Gd ₂ O ₂ S LaOBr SrGa ₂ S ₄	Tb ³⁺ Tb ³⁺ Eu ²⁺	vert vert vert				candidats pour la primaire vert en TV utilisé en projection TV	(31) (30)
Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Eu ²⁺	bleu profond	linéarité de réponse à la densité de courant		couleur primaire bleue en TV	(32)	
YVO ₄	Dy ³⁺	jaune	λ _D = 572 nm, compense le bleu		TV noir et blanc	(28)	
Gd ₂ O ₂ S Y PO ₄ Y ₂ SiO ₅ InBO ₃	non activé Tb ³⁺ Tb ³⁺ Tb ³⁺	blanc vert vert vert émission étroite 545-550 nm	haute brillance supérieurs à (Zn, Cd)S : Ag à > 0,1 A/cm ²	Tubes cathodiques	Tubes à post déflexion Tubes couleurs à post déflexion, sans masque Tubes d'affichage monochrome en éclairage ambiant élevé	(33)	
NaTaO ₃	Tb ³⁺	vert à faible densité de courant	sous linéaire			(26, 32)	
(Zn, Cd)S	Ag Ni	orange à forte densité de courant	super linéaire			(34)	
YVO ₄	Eu ³⁺	rouge				(35)	
Zn ₂ SiO ₄ ou SrGa ₂ S ₄	Mn ²⁺ Eu ³⁺	vert vert				(36)	
Gd ₂ O ₂ S Gd ₂ O ₃ Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Pr ³⁺ Pr ³⁺ Ce ³⁺	vert rouge vert (λ _D 550 nm)	temps d'extinction très court ~ 100 n S			(37)	
Sr ₃ (PO ₄) ₂	Tb ³⁺	blanc bleuté				Tubes fluying spot : analyseurs d'images Tubes à balayage lent : visiophone... réduction du scintillement	(38) (39, 40)

- Persistance ou émission résiduelle après coupure de l'excitation. On l'évalue par le temps de chute de l'émission à un certain pourcentage (en général 10 %) de sa valeur initiale.
- Caractéristiques physico-chimiques : compatibilité avec le procédé de mise en œuvre, aptitude au recyclage... (25).

Les caractéristiques précédentes interviennent dans un ordre de priorité variable selon les dispositifs, ce qui a permis aux luminophores Terres rares de faire valoir leurs spécificités dans les principaux types de tubes cathodiques (tableau 4) (26 à 40); leur situation actuelle est décrite dans un article récent de J. R. Mc Coll et C. Palilla (31).

III.2.1. Télévision couleur

Dans les systèmes actuels, seul le rouge contient des Terres rares; les couleurs que ces systèmes sont capables de reproduire sont limitées à l'intérieur du triangle de la figure 13. Sur le diagramme sont également reportés les activateurs Terres rares susceptibles d'émettre l'une des 3 primaires, ainsi que les luminophores les mieux placés pour un système basé exclusivement sur les Terres rares.

Les chances des Terres rares, notamment pour le vert, dépendent de leur aptitude à répondre au souci d'amélioration de la qualité des images, principalement aux plans :

- de la résolution : le facteur déterminant est le diamètre du faisceau d'électrons au point d'impact avec l'écran (dimension du spot). Sa réduction équivaut à une augmentation de la densité du courant d'excitation qui est actuellement limitée par la saturation des luminophores non Terres rares, bleu et surtout vert, à des courants où le comportement du rouge Terres rares reste linéaire; il en résulte un déséquilibre chromatique (images à dominante rose).
- du contraste : un des problèmes importants est lié à l'éclairage ambiant qui dénature les couleurs et réduit le contraste. Une solution largement développée est d'utiliser des luminophores pigmentés, dont les grains sont enrobés par un pigment de la couleur de l'émission qui abaisse la réflectivité des particules sur tout le domaine spectral sauf à la longueur d'onde dominante de l'émission du luminophore (41). Les meilleurs gains en contraste sont obtenus en pigmentant le rouge et le bleu. On peut noter, au passage, que l'effet est accru en jouant sur la transmission de verres dopés aux Terres rares (Nd, Pr) utilisés pour l'écran (42). On peut déduire des observations précédentes que, dans le choix d'un luminophore vert de remplacement pour télévision couleur,

les exigences de rendement lumineux l'emporteront sur celles de couleur d'émission. On considère par conséquent, qu'augmenter la brillance est plus important qu'élargir le triangle des couleurs, ce qui oriente vers une émission à $\lambda_D \approx 555$ nm. Dans ces conditions, le candidat Terres rares le mieux placé est $\text{CaS} : \text{Ce}^{3+}$, mais son hygroscopicité constitue un handicap majeur qui nécessite, à défaut de solutions en voie d'étude, un aménagement de la technologie de réalisation des écrans (43). $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Gd), chimiquement plus stable, constitue une alternative intéressante. En projection TV, la tenue aux fortes tensions d'accélération permet le développement de $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (31).

III.2.2. Tubes professionnels

Le traitement de l'information constitue un marché en forte croissance pour les tubes cathodiques, dont 3 types en particulier font appel à des spécifications remplies avec avantage par les luminophores Terres rares :

- tubes haute brillance, utilisés en avionique sous fort éclairage ambiant ; $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ satisfait bien aux exigences de stabilité sous bombardement électronique très intense (44).
- tubes analyseurs d'images photographiques qui nécessitent des luminophores à extinction très rapide. A ce titre, l'émission de Ce^{3+} y est exploitée dans des matrices à l'yttrium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Y_2SiO_5 , YAlO_3) (38); d'autres matrices (LaGaS_3) paraissent prometteuses (45);
- tubes à pénétration multichromes pour consoles d'affichage-visualisation. Il s'agit de tubes à 2 couleurs primaires dont les seuils d'excitation respectifs sont différenciés grâce à une couche barrière au travers de laquelle la pénétration des électrons est contrôlée par la tension d'accélération ou la densité de courant, de sorte que l'on peut obtenir une gamme de couleurs d'émission correspondant aux 2 primaires (typiquement vert et rouge) et à leur superposition (46 à 48). On conçoit aisément que les performances de l'écran dépendront, au premier chef, de la pureté et de la longueur d'onde dominante des 2 couleurs primaires. A cet égard, et en tenant compte de la contrainte de luminance relative, le meilleur couple vert-rouge devrait correspondre aux points $\lambda_D = 535$ nm et $\lambda_D = 610$ nm situés sur le lieu géométrique des couleurs pures; en combinaison avec le rouge Eu^{3+} déjà utilisé, certains émetteurs vert Terres rares (Pr^{3+} , Eu^{2+} , Er^{3+}) sont bien placés pour s'imposer face au $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (37, 49, 50).

III.3. Lampes

L'apport des Terres rares en luminescence s'illustre particulièrement dans le domaine de l'éclairage, mais il n'est pas non plus négligeable dans celui des sources lumineuses spéciales.

III.3.1. Éclairage

Le choix d'une lampe d'éclairage tient compte des caractéristiques suivantes, dans un ordre d'importance qui dépend de l'application envisagée :

- l'efficacité lumineuse exprimée en lumens par Watt (lm/W); c'est le quotient du flux lumineux émis par la puissance consommée;
- la couleur apparente évaluée d'après la température de couleur (température à laquelle il faudrait porter un corps noir pour qu'il ait la même couleur);
- le rendu des couleurs R_a , qui désigne l'effet de l'illuminant sur l'aspect chromatique des objets qu'il éclaire, cet aspect étant comparé à celui des mêmes objets éclairés par un illuminant de référence;
- la luminance, ou intensité lumineuse intégrée sur la surface apparente de la lampe observée dans une direction donnée.
- la durée de vie.

En simplifiant, on peut décrire l'éclairage à l'aide du couple rendu des couleurs/efficacité lumineuse représentatif en quelque sorte du rapport qualité/prix correspondant aux diverses applications. Rendu des couleurs et efficacité lumineuse sont, malheureusement, peu

compatibles de sorte que la résolution d'un problème d'éclairage revient à trouver le meilleur compromis.

La figure 14 montre que si les lampes à incandescence se caractérisent par un rendu des couleurs excellent, leur efficacité lumineuse est très faible, alors que c'est l'inverse pour les lampes à vapeur de sodium. L'apparition des lampes fluorescentes a permis dans une certaine mesure de concilier les deux. Dans les plus représentatives

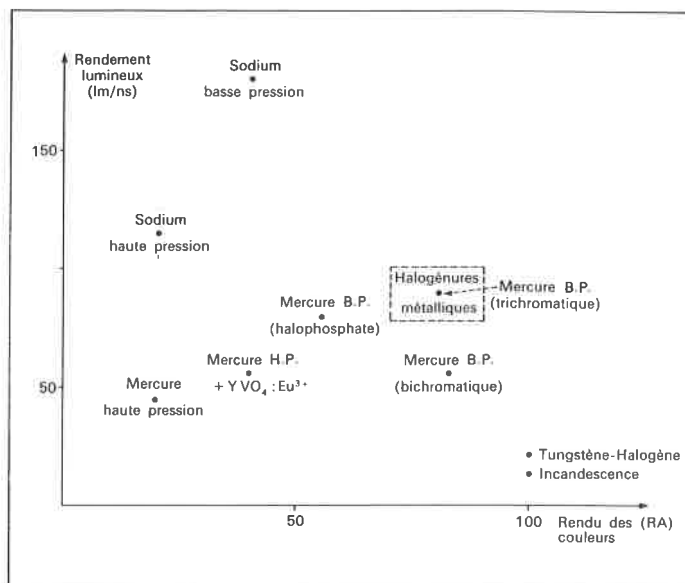


Figure 14. Positions des diverses lampes d'éclairage dans le diagramme rendu des couleurs – efficacité lumineuse.

d'entre elles, une décharge électrique dans la vapeur de mercure en milieu inerte provoque l'ionisation des atomes de mercure qui sont le siège d'une émission dont la répartition spectrale dépend de la tension de vapeur à l'intérieur du tube. C'est pour corriger ou convertir cette émission grâce à leurs spectres de raies discrètes que les luminophores aux Terres rares ont été introduits (51).

III.3.1.1. Lampes à vapeur de mercure haute pression.

La distribution spectrale de la décharge dans la vapeur de mercure haute pression ($1 \leq P \leq 2$ atm) se caractérise par un spectre de raies s'étendant de l'ultra-violet à la région verte du spectre visible (figure 15). Le manque de coloration rouge et, à un degré moindre de bleu, provoque dans les lampes utilisant un tel type de décharge une coloration blanc-verdâtre caractérisée par un faible indice de rendu des couleurs ($R_a \approx 15$). Il est possible, néanmoins, d'utiliser la partie ultra-violet du spectre pour exciter un luminophore émetteur rouge déposé sur la face interne de l'ampoule. L'intensité de la radiation ultra-violet et la température élevée de fonctionnement de la lampe ($200 \leq t \leq 250^\circ \text{C}$) imposent aux luminophores utilisés d'être très stables chimiquement et d'avoir une température d'auto-extinction suffisamment élevée. Ces conditions limitent le nombre des luminophores utilisables et le vanadate d'yttrium dopé à l'euporium trivalent est à ce jour le matériau de choix, absorbant la radiation ultra-violet entre 220 et 310 nm, et émettant sous la forme de raies intenses dans le rouge à 620 et 700 nm (figure 15b). Il est ainsi possible d'obtenir un meilleur rendu des couleurs ($R_a \approx 40$) sans perdre d'efficacité lumineuse (55 lm/Watt) (52).

Afin d'améliorer encore le rendu des couleurs et l'efficacité lumineuse des lampes à vapeur de mercure haute pression, il est possible d'y incorporer des halogénures métalliques volatils qui sont soumis, du fait des différences de température à l'intérieur de l'ampoule, à un cycle de dissociation-recombinaison permettant

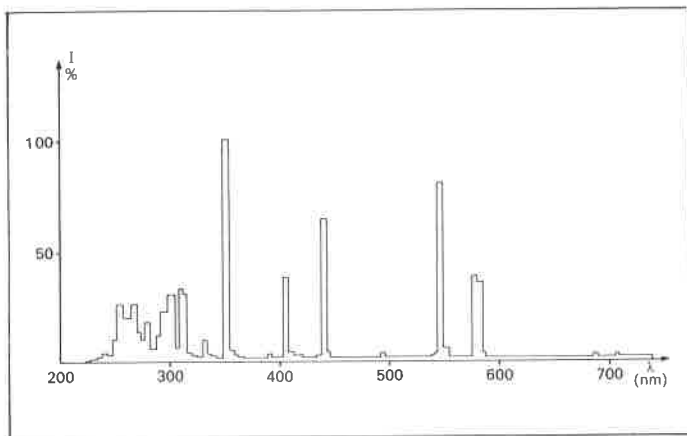


Figure 15a. Distribution spectrale de la décharge dans la vapeur de mercure haute pression.

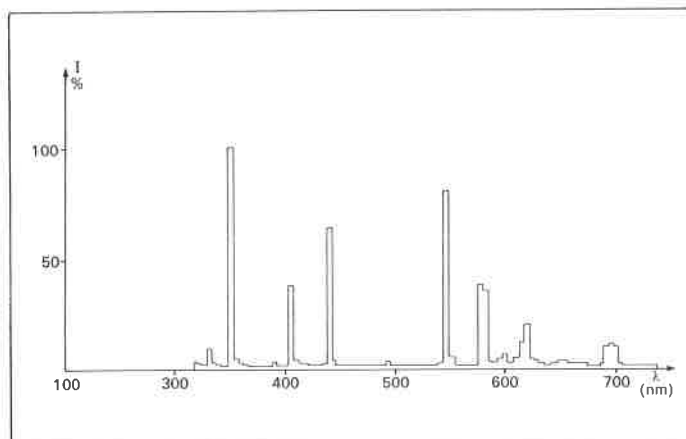


Figure 15b. Distribution spectrale d'une décharge dans la vapeur de mercure haute pression, corrigée par $YVO_4 : Eu^{3+}$.

l'obtention d'un spectre de raies dans le visible bien étalé sur un fond continu, caractéristique de l'émission des atomes métalliques formant les éléments additionnels. Les iodures d'indium, de scandium, de thallium et de sodium ont été les premiers utilisés, seuls ou en mélange. Depuis quelques années, l'iodure de dysprosium a été développé avantagement dans ce genre d'application (53).

III.3.1.2. Lampes à vapeur de mercure basse pression.

Lorsque la pression de vapeur de mercure est plus faible ($P \approx 10^{-3}$ atm) la distribution spectrale du rayonnement émis est différente et on observe alors principalement la raie de fluorescence à 254 nm. Il est donc important que les luminophores utilisés absorbent cette radiation de la manière la plus efficace possible. Le matériau prédominant jusqu'à ce jour a été l'halophosphate de calcium activé au manganèse et à l'antimoine (54). Caractérisé par une distribution d'énergie spectrale à large bande principalement dans le jaune et dans le bleu, il présente une luminosité convenable, mais le rendu des couleurs est médiocre du fait de sa trop facile émission dans le rouge. L'apparition des lampes trichromatiques développées par Philips et utilisant des mélanges de luminophores émettant dans les trois couleurs fondamentales (bleu, rouge et vert) a permis d'obtenir le meilleur compromis entre l'intensité lumineuse et le rendu des couleurs en se rapprochant des conditions standard d'efficacité lumineuse (figure 16) (55).

L'émission bleue, à 450 nm, fait intervenir la transition $4f - 5d$ de l'euporium divalent dans un réseau aluminé ($BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$), l'émission verte à 540 nm met en jeu les interactions

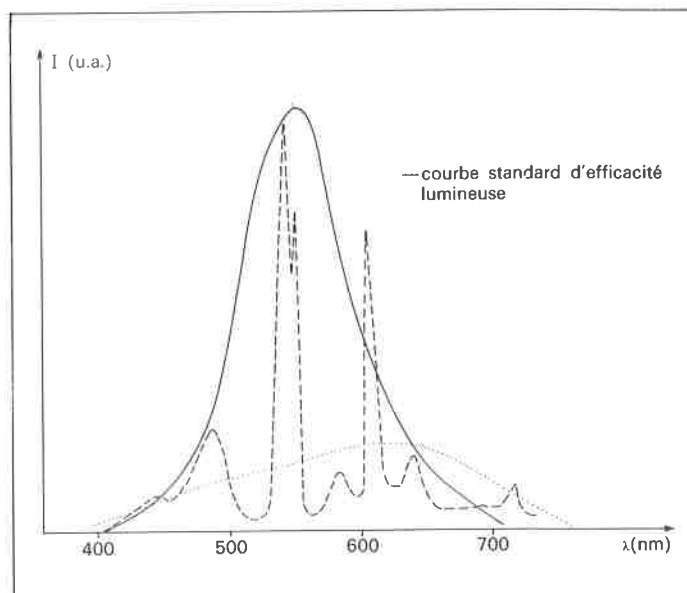


Figure 16. Distributions spectrales comparées d'une lampe trichromatique (---) et d'une lampe « de luxe » à Phalophosphate (...).

d'échanges responsables du transfert d'énergie du cérium III au terbium III dans la matrice $(Ce Tb) MgAl_{11}O_{19}$, enfin l'émission rouge à 610 nm est due aux transitions $f - f$ de l'euporium trivalent dans Y_2O_3 .

Cependant la situation n'est pas figée, notamment sur la composante verte qui fait l'objet pour des raisons technico-économiques de recherches très actives toutes basées sur le couple Ce, Tb; parmi les alternatives à l'aluminé proposées émergent des silicates : Y_2SiO_5 (56), des phosphates : $LaPO_4$ (57), des borates : $LnMgB_5O_{10}$ (58)...

Les systèmes trichromatiques (lampes et tubes) sont donc un domaine d'application privilégié des Terres rares :

- par la variété des mécanismes de luminescence mis en jeu et les études qu'ils suscitent;
- par le débouché qu'ils représentent; les luminophores exploités dans ces systèmes contiennent 60 % en poids d'oxydes de Terres rares.

III.3.2. Lampes spéciales

Elles sont de types variés et répondent à des besoins très divers (lampes médicales, germicides, à effets spéciaux...). Étant donnée la diversité et le côté un peu marginal de ces applications, il est moins aisé d'y faire le point sur les Terres rares. La versatilité de l'émission de Eu^{2+} doit pouvoir y être avantagement exploitée pour satisfaire des spécifications particulières. On peut citer à titre d'exemple :

- émission bleue utilisée en diazocopie ou dans certains traitements médicaux (traitement de l'hyperbilirubinémie, $\lambda = 450$ nm); $Ba_2SiO_4Cl_6 : Eu^{2+}$ paraît tout à fait approprié (59).
- émission UV pour traitements germicides, lumière noire, etc. L'émission $d - f$ ou $f - f$ [$MSiF_6 : Eu^{2+}$ (60)] est bien adaptée.

Les développements futurs dans les lampes vus par Cayless (61) laissent entrevoir de nouvelles opportunités pour les Terres rares sous la forme de luminophores mettant en jeu deux photons et plus par :

- addition de photons (anti-Stokes) susceptible d'augmenter l'efficacité lumineuse en récupérant les infrarouges produits dans les lampes à incandescence : fluorures de terres rares mettant en jeu les couples Yb - Er, Yb - Ho ou Yb - Tm (62).
- division de photons : fluorures de Terres rares activés au praséodyme (63).

IV. Autres applications de la luminescence

IV.1. Lasers

Les lasers se distinguent des autres sources par le fait que les centres actifs sont forcés à émettre dans une seule direction, selon le schéma de la figure 17a, pour générer un rayonnement cohérent d'après le principe d'émission stimulée. Les états électroniques de la configuration $4f^n$ des Terres rares offrent une grande variété de schémas d'énergie possibles pour produire une émission laser; le grand nombre d'états excités appropriés à un pompage optique suivi d'une relaxation à des niveaux métastables à forte probabilité d'émission radiative et un spectre de raies fines sont aussi des facteurs favorables à l'effet laser (figure 17b).

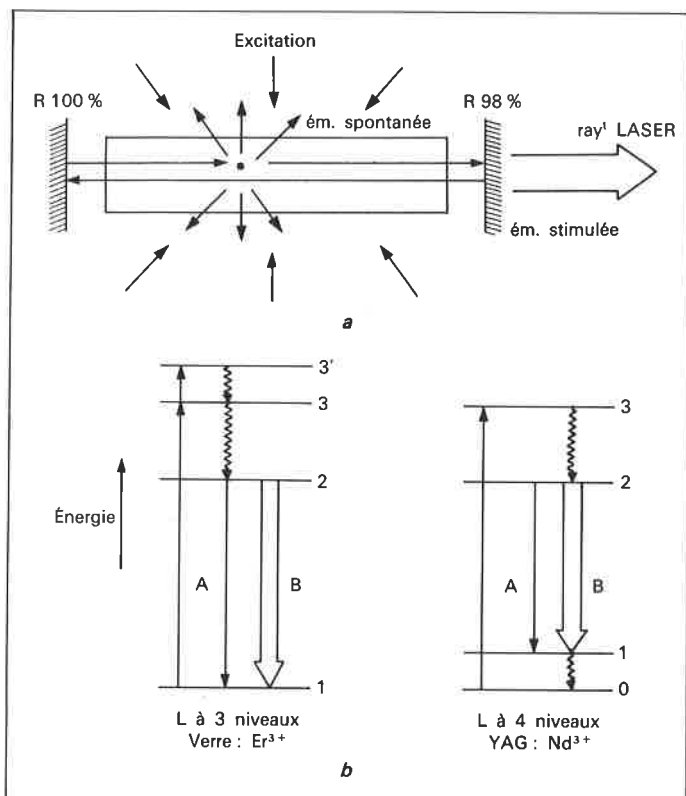


Figure 17.

a) Représentation schématique du pompage d'un laser. L'émission spontanée est isotrope. Une partie est confinée par réflexions multiples entre les 2 miroirs de manière à amplifier la lumière par émission induite.

b) Diagrammes d'énergie pour lasers à 3 et 4 niveaux. Le système est porté par pompage aux niveaux excités 3 et 3' à partir duquel il se relaxe au niveau émetteur 2. L'émission spontanée A précède l'émission induite B responsable de l'amplification de la lumière dans le matériau. D'après la référence (66).

Le tableau 5, d'après M. J. Weber, donne une liste des ions Terres rares et des types de matrice avec lesquels on a pu produire un effet laser, ainsi que des ions sensibilisateurs associés. C'est incontestablement le néodyme $3+$ qui a été le plus étudié, surtout dans les cristaux [Grenat d'yttrium (YAG) : Nd^{3+}] et les verres, mais également dans certains liquides (64 à 68). La transition laser la plus intéressante (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$) se situe à $\sim 1,06 \mu\text{m}$ et correspond à un mécanisme à 4 niveaux. Le niveau retour ${}^4I_{11/2}$ étant situé à $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ au dessus du niveau fondamental, il est pratiquement inoccupé à température ambiante ($K\theta_0 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) ce qui permet d'avoir un bon rendement quantique à cette température.

Les spécifications des lasers (intensité, monochromatisme, cohérence, impulsions très brèves) ouvrent un large éventail d'applica-

Tableau 5. Ions Terres rares lasers, matrices et sensibilisateurs d'après M. J. Weber.

(Les chiffres indiquent approximativement les nombres de matrices étudiées.)

Ion Laser	Matrice			Ion sensibilisateur
	Cristal	Verre	Liquide	
Ln^{2+}	Sm^{2+} Dy^{2+} Tm^{2+}	×		
	Pr^{3+} Nd^{3+}	×	×	Ce^{3+} UO_2^{2+} Cr^{3+} Mn^{2+} Bi^{3+}
	Ln^{3+}	×	×	Er^{3+} Tm^{3+} Yb^{3+} Er^{3+} Yb^{3+} Nd^{3+}

tions qui en sont à l'heure actuelle à des stades de développement très divers. On peut citer, entre autres, deux domaines dans lesquels les lasers solides au Nd^{3+} sont l'objet d'un intérêt particulier :

- la fusion thermonucléaire par laser et plus généralement dans la physique des plasmas où l'on veut disposer de grandes quantités d'énergie (10 à 300 kJ) en des temps très courts (0,1 à 10 ns). Le projet américain SHIVA NOVA (Lawrence Livermore Laboratory) en est la plus importante illustration (69); en France, le CEA développe une activité dans le même domaine au centre de Limeil (67). Il convient de signaler au passage que les Terres rares (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} et Eu^{2+}) jouent également dans cette application un rôle essentiel dans les isolateurs optiques à rotation Faraday.

Un des critères déterminants pour cette application est la constante de Verdet $V(\lambda)$ qui doit être élevée, et dont il est important de noter qu'elle est proportionnelle à la concentration en Terres rares dans le matériau.

- les minilasers, notamment pour les télécommunications par fibres optiques où des matériaux stoechiométriques, c'est-à-dire dans lesquels le néodyme entre comme constituant du réseau et non plus comme dopant, sont activement étudiés comme concurrents des lasers à semi-conducteurs; le chef de file parmi de nombreuses compositions est à l'heure actuelle $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$. Une synthèse de la question a été présentée par Huber (70).

IV.2. Concentrateurs fluorescents

Le principe d'associer amplification optique et conversion fluorescente, initialement étudié dans le domaine des scintillateurs, fait l'objet d'un regain d'intérêt récent dans le cadre de la collection de l'énergie solaire en lumière diffuse, pour des applications principalement photovoltaïques mais également pour la photosynthèse (71 à 73).

La figure 18 donne le schéma de principe des concentrateurs fluorescents plans pour photopiles, à propos desquels A. Goetzberger et V. Wittwer ont récemment fait une mise au point (74). L'avantage estimé de ces systèmes provient du cumul de la concentration en lumière diffuse et de la conversion de longueur d'onde qui permet de délivrer à la photopile des photons d'énergie mieux appropriés.

Les études se sont principalement développées dans 2 filières matériaux :

- plastiques fluorescents, dopés avec des colorants organiques.

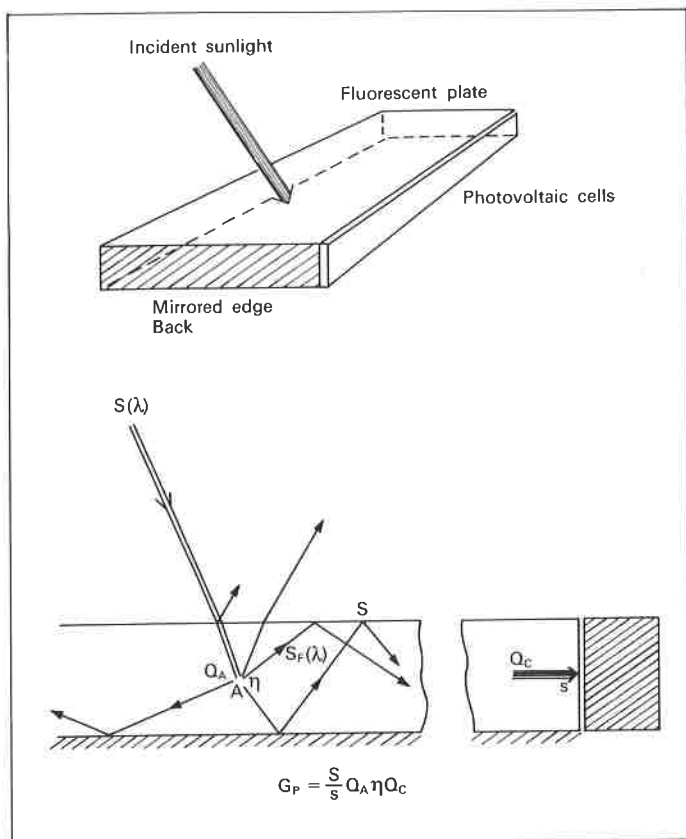


Figure 18. Concentrateur fluorescent plan pour photovoltaïques.

Le gain G_p en flux de photons sur l'arête dépend du rapport de concentration S/s et des rendements aux diverses étapes du processus : absorption (Q_A), conversion de fréquence (η), collection (Q_C).

- verres fluorescents dopés avec des Terres rares (Nd, Yb, Ho, Eu, Ce).

Chacune d'elle présente des avantages et des inconvénients (74 à 76). Aucune des deux n'a encore débouché sur des systèmes viables compétitifs avec les panneaux solaires au silicium, mais les recherches restent actives et les chances d'y voir éclore à terme une nouvelle application pour la luminescence de certaines Terres rares (Yb^{3+} , Nd^{3+}) restent intactes.

IV.3. Marquage

L'automatisation de plus en plus poussée des opérations de lecture des informations écrites a eu pour conséquence le développement très rapide du marquage des documents tant dans le domaine du tri et du contrôle d'accès que dans celui de la prévention des contrefaçons. Des solutions variées existent mettant en jeu le plus souvent des phénomènes magnétiques (chèques, cartes de crédit, tickets de métro) ou optiques (tri postal, étiquettes de gestion de stocks). L'utilisation du magnétisme reste la plus importante mais semble marquer le pas principalement en raison des facilités de contrefaçon et des pertes d'information. En revanche, le marquage optique, ou une combinaison de marquage optique et magnétique semblent prometteurs. Dans ce cadre l'intérêt des Terres rares est évident du fait de la particularité qu'elles ont de comporter des spectres d'excitation et d'émission sous forme de raies discrètes et étroites localisées dans tout le domaine s'étendant de l'ultra-violet à l'infrarouge. C'est ainsi que des moyens de marquage à base de rayonnement ultra-violet ont tout d'abord été employés, mettant à profit par exemple l'émission caractéristique de l'euporium, du terbium, du dysprosium ou du samarium dans les chélates de Terres rares, composés organo-métalliques où l'ion émetteur est situé dans un environnement organique hétérocyclique (77, 78). L'utilisation de composés minéraux convenablement dopés a aussi été proposée, comme par exemple $Y_{1-x}M_xVO_4$ ($M = Nd, Sm, Eu,$

Dy, Ho, Er, Tm, Tb); les variations de la longueur d'onde d'émission en fonction de la nature du dopant mis en jeu permettent le stockage d'un grand nombre d'informations différentes (79).

Les encres fluorescentes ont connu un développement important, en particulier dans le domaine du tri postal, mais présentent souvent l'inconvénient de comporter sous excitation UV une bande de fluorescence large dans le visible et souvent recouverte par le spectre de fluorescence du papier. L'utilisation des propriétés d'absorption et d'émission très sélectives du néodyme trivalent dans des matrices telles que NdP_5O_{14} , $M Nd(PO_3)_4$ ($M = Li, K$) ou $NaNd_2Pb_6(PO_4)_6Cl_2$ a permis la mise au point d'encres fluorescentes dans le proche infrarouge sous excitation UV ou visible, bien mieux adaptées à l'application visée (80).

Enfin, le phénomène de luminescence anti-Stokes offre de nouvelles possibilités de marquage des documents. La conversion du rayonnement exciteur infrarouge en rayonnement visible dans des matrices fluorées contenant des couples de Terres rares tels que $Yb^{3+} - Er^{3+}$, $Yb^{3+} - Ho^{3+}$ ou $Yb^{3+} - Tm^{3+}$ a permis la mise au point de dispositifs de marquage et de détection nouveaux au sein de systèmes légers commodes à mettre en œuvre (81).

Conclusion

Compte tenu des prix concurrentiels des diverses Terres rares et de leur disponibilité (malgré une réputation ancienne mais tenace) on peut leur prévoir avec réalisme un avenir brillant grâce à leurs propriétés spécifiques et aux efforts des industries concernées.

Bibliographie

- (1) A. Leveque et J. Helgorsky, *Science et Technique*, 1978, **52**, 19.
- (2) « Luminescence in chemistry », E. J. Bowen ed., D. Van Nostrand Cy. (1968).
- (3) « Luminescence of inorganic solids », P. Goldberg éd., Academic Press (1966).
- (4) G. F. J. Garlick, *Handbuch der Physik*, éd. S. Flugge. Part XXVI, Springer (1958) 1.
- (5) F. E. Auzel, *Proceedings of IEEE*, 1973, **61**, 6, 758.
- (6) D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 630.
- (7) B. J. Pernick, *Appl. Optics*, 1962, **1**, 6, 753.
- (8) G. E. Peterson, *Transition Metal Chem., Ser. Advan.*, 1966, **3**, 202.
- (9) G. Blasse et A. Bril, *Philips Technical Review*, 1970, **31**, 10, 15.
- (10) R. A. Hewes et M. V. Hoffman, *J. Luminescence*, 1971, **3**, 261.
- (11) Brevet Rhône-Poulenc Industries, BF 2.340.361, (1976).
- (12) Brevet Rhône-Poulenc Industries, EP 10-020, (1978).
- (13) C. Fouassier, B. Latourrette, J. Derouet et P. Hagenmuller, *Colloques Intl du CNRS n° 255 : « Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides »*, Lyon 28/6 - 3/7 1976.
- (14) J. G. Rabatin, *A.C.S. Symp. Series*, 1981, **164**, 203.
- (15) A. L. N. Stevels et F. Pingault, *Philips Res. Reports*, 1975, **30**, 5, 277.
- (16) L. H. Brixner, J. D. Bierlein et V. Johnson, « *Current Topics in Materials Science* », E. Kaldis Ed., V. 4, 2, North Holland Pub. Cy 1980.
- (17) GTE Sylvania INC., Brevet CA, 1103-441.
- (18) G. F. J. Garlick « *Luminescence of Inorganic Solids* », P. Goldberg éd., Academic Press (1966).
- (19) R. J. Matthews et T. G. Stoebe, *Nucl. Instrum. Methods*, 1980, **175**, (1), 171.
- (20) Fuji Photo Film, Brevet US 4.239.968, (1980).
- (21) « *Optical characteristics of cathode ray tube screens* ». Jedec Electron Tube, JEDEC Publ., (1975).
- (22) S. Larach et A. E. Hardy, *Proc. IEEE*, 1973, **61**, 7, 915.
- (23) « *Color in Business Science and Industry* », D. B. Judd, G. Wiszecki, J. Wiley Ed., New York (1963).
- (24) G. W. Ludwig et J. D. Kingsley, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, 348.
- (25) T. Takizawa, *Chemistry and Chemical Industry*, 1969, **22**, 9, 1003.
- (26) F. C. Palilla, *Electrochemical Technology*, 1968, **6**, 1-2, 39.

- (27) P. N. Yocom et R. E. Shrader, 7th Rare Earth Research Conf. 1968, **2**, 601.
- (28) R. C. Ropp, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**, 940.
- (29) W. Lehmann, *ibid.*, 1971, **118**, 7, 1164.
- (30) T. Ito, Electrochem. Soc. Meeting, Seattle, U.S.A., 1978.
- (31) J. R. McColl et F. C. Palilla, *A.C.S. Symp. Series*, 1981, **164**, 177.
- (32) V. D. Meyer et F. C. Palilla, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, 535.
- (33) *Electronic Design.*, 20/XII/1970.
- (34) F. J. Avella, Proc. IEEE on displays, N. Y. (déc. 1970).
- (35) W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**, 8, 1787.
- (36) Rhône-Poulenc/Thomson CSF, Contrat DGRST n° 76-7-1418.
- (37) M. Tecotzky, 140th Electrochemical Soc. Meeting, Cleveland, U.S.A., (1971).
- (38) A. Bril, G. Blasse, A. Gomes de Mesquita, J. A. de Poorter, *Philips Techn. Rev.*, 1971, **32**, 5, 125.
- (39) A. Bril, W. L. Wanmaker et J. W. ter Vrugt, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**, 7, 776.
- (40) Rhône-Poulenc/Thomson CSF, Contrat CNET n° 73.45.017.
- (41) S. S. Trond, Electrochem. Soc. Meeting, Seattle, U.S.A., (1978).
- (42) Y. Shimizu, H. Kobayashi, Y. Inasaki, M. Wada, N. Daiku, IEEE Spring Conference on Consumer Electronics, Chicago, (1981).
- (43) T. Nishimura (Toshiba Corp.), Communication privée.
- (44) Thomson-CSF. Tubes et dispositifs à image, (1975).
- (45) T. Takeda et Y. Machida, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**, 8, 1575.
- (46) J. S. Prener et J. D. Kingsley, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**, 9, 1254.
- (47) S. Ignasiak et H. Veron, *ibid.*, 1976, **123**, 10, 1493.
- (48) A. F. Martin, *Electronics*, 18/1/1973.
- (49) Rhône-Poulenc, Brevet Européen 12 635, (1978).
- (50) A. Garcia, C. Fouassier et P. Dougier, *J. Electrochem. Soc.*, sous-presse.
- (51) W. A. Thornton, *A.C.S. Symp. Ser.*, 1981, **164**, 198.
- (52) J. W. Ter Vrugt, J. K. P. Verwimp, *IEE Proc.*, 1980, **127 A**, 3, 173.
- (53) W. M. Keefe, *ibid.*, 1980, **127 A**, 3, 181.
- (54) K. H. Butler, Fluorescent Lamp Phosphors, Penn. State Univ. Press. Ed., (1980).
- (55) J. M. Versteegen, D. Radielovic, L. E. Vrenken, *J. Illum. Eng. Soc.*, 1975, **4**, 90.
- (56) Toshiba Corp., Brevet Japon, 5.052.378, (1978).
- (57) Mitsubishi Electric Corp., Brevet Japon 4.056.086, (1977).
- (58) Rhône-Poulenc Ind., Brevet France 80.14307, (1980).
- (59) Rhône-Poulenc Ind., Brevet Europe 7.838, (1978).
- (60) Rhône-Poulenc Ind., Brevet Europe 10.020, (1978).
- (61) M. A. Cayless, *IEE Proc.*, 1980, **127 A**, 3, 211.
- (62) J. L. Sommerdijk, A. Bril, *Philips Tech. Rev.*, 1974, **34**, 24.
- (63) H. H. Casters, H. E. Rast, *J. Luminescence*, 1975, **10**, 347.
- (64) E. Snitzer, *Appl. Optics*, 1966, **5**, (10), 1487.
- (65) E. Snitzer, *Ceramic Bull.*, 1973, **52** (6) 516.
- (66) M. Schneegans, *Verres et Refract.*, 1970, **24**, (2), 87.
- (67) A. Bettinger et J. C. Guyot, *Entropic*, 1979, **89-90**, 6.
- (68) C. Brecher et K. W. French, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, (11), 1370.
- (69) M. J. Weber, Critical Material Problems in Energy, Academic Press (1976).
- (70) G. Huber, Current Topics in Materials Science, vol. 4, chap. I, ed. E. Kaldis, North Holland Publishing Cy. 1980.
- (71) G. Keil, *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**, 3544.
- (72) W. H. Weber et J. Lambe, *Appl. Optics*, 1976, **15**, (10), 2299 et **18**, (10), 2684.
- (73) Mitsubishi Electric Corp., Brevet Japon, 4.127.545 (1977).
- (74) A. Goetzberger et V. Wittwer, *Solar Cells*, 1981, **4**, (1), 3.
- (75) Rhône-Poulenc, Brevet France 80.15462, (1980).
- (76) R. Reisfeld et Y. Kalisky, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **80**, (1), 178.
- (77) M. Verron, Y. Meyer, Brevet France 1522, 465, (1968).
- (78) American Cyanamid Co, Brevet France, 1.471.367, (1967).
- (79) American Cyanamid Co, Brevet G.-B., 1.186.251, (1970).
- (80) F. Auzel, D. Meichenin, J. Pollard, Brevet France, 2.423.522, (1979).
- (81) Ab. Id. Kort, Brevet France, 2.289.976, (1976).

Philips nous communique...

En avant première de sa présentation officielle au Congrès international de la chaux (1-2 juillet), Palais des Congrès, Paris, la Société Philips a mis à la disposition du Laboratoire de pharmacie galénique et de biopharmacie de Lille son tout nouveau diffractomètre automatique de poudres : le PV 1710, dans le cadre d'un stage « cristallisation, état cristallin et vitesse de dissolution ». Ce nouvel appareil d'analyse par diffraction de rayons X possède une remarquable assistance informatique par l'utilisation d'un microordinateur programmable ayant une mémoire de 18 K octets. Possibilité notamment de stocker jusqu'à 255 programmes complets. Performance notoire dans l'identification rapide d'échantillons, grâce à un système d'exploration entièrement nouveau donnant en quelques minutes, les diagrammes. Les échantillons inconnus pouvant être ainsi examinés très rapidement.

Contacts : Maryse Bousquet — J. Filleux, Philips, Département presse, 87, rue La Boétie, 75008 Paris. Tél. : 225.94.50.

