

# Synthèse et caractérisation d'un luminophore

## Un TP de chimie du solide

David Marseault et Patrick Leghié

**Résumé** Les écrans de téléviseurs et d'ordinateurs représentent une fraction de volume importante des déchets électroniques recyclables. Cet article, qui fait suite au travail d'étudiants sur la récupération des luminophores présents dans ces écrans, illustre le principe d'obtention de luminophores. La synthèse proposée ici, qui consiste à doper un sulfure de zinc par des sels de cuivre ou de manganèse, est réalisée dans un four tubulaire à haute température, sous atmosphère contrôlée. Le produit obtenu, caractérisé par observation sous lampe UV et par spectrofluorimétrie, est comparé à un mélange de luminophores récupérés à partir d'écrans cathodiques ainsi qu'à un luminophore rouge industriel. Cette séance de travaux pratiques illustre le cours de chimie du solide et montre de manière visuelle et attrayante l'influence du dopage des semi-conducteurs.

**Mots-clés** JIREC 2008, enseignement, luminescence, travaux pratiques, synthèse, dopage, chimie du solide, spectroscopie.

**Abstract** **Lab session: synthesis and characterization of a phosphor**  
Significant part of recyclable electronic scraps is made of TV and personal computer screens. Following an industrial case study performed by master's students, about the recycling of screens-recovered luminophors, we decided to introduce the synthesis of such material in the 2<sup>nd</sup>-year chemistry curriculum of our engineering school "Hautes Etudes d'Ingénieur", in Lille, France. Luminescent materials are chemical species that can emit light after being excited by e.g. an electron beam (from a cathode ray tube, or a plasma screen). A screen comprises three luminophors, each emitting green, red and blue light. The emitted wavelength depends on the host crystal and the doping species. The material is obtained by the doping of a semiconductor zinc sulphide by Cu<sup>2+</sup> or Mn<sup>2+</sup> cations. The reaction is performed at high temperature (950°C), in a tubular oven under controlled atmosphere. The final product, characterized by observation under UV-lamp and spectrofluorimetry, is compared with a mixture of phosphors extracted from old cathodic TV screen, and with an industrial red phosphor (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>). This 3-hour lab illustrates the solid state chemistry lecture, and shows, in a visual and fun way, the influence of doping in semiconductors.

**Keywords** JIREC 2008, teaching, luminescence, lab session, synthesis, doping, solid state chemistry, spectroscopy.

Les informations qui nous proviennent par des écrans sont principalement obtenues par excitation de luminophores, matériaux absorbant de l'énergie pour la réémettre sous forme de lumière. Dans le cas des écrans cathodiques par exemple, l'excitation est obtenue par bombardement d'électrons. Trois couleurs sont nécessaires pour recréer l'ensemble de la palette possible : bleu, vert et rouge. Ces luminophores sont toujours constitués d'une matrice semi-conductrice, dopée par un élément. Ce dopage donne des propriétés particulières au matériau [1-2]. Les couleurs vert et bleu sont obtenues en dopant un sulfure de zinc ZnS à l'aide de cations Cu<sup>2+</sup> (vert) ou Ag<sup>+</sup> (bleu). Le rouge est obtenu par dopage de l'oxysulfure d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) par des cations Eu<sup>3+</sup> [3].

En fin de vie, ces écrans doivent être démantelés, en vue d'être valorisés. À l'occasion d'un projet d'application, des élèves-ingénieurs en dernière année de l'école des Hautes études d'ingénieur (HEI) ont cherché à récupérer le luminophore rouge (le plus cher des trois) par lixiviation acide. L'idée était de dissoudre les sulfures de zinc dans un acide

fort pour isoler l'oxysulfure d'yttrium. Malheureusement, les procédés envisagés n'ont pas permis d'obtenir un luminophore de qualité suffisante dans des conditions écologiquement acceptables (libération d'H<sub>2</sub>S). Ce travail nous a cependant donné l'idée de proposer un TP sur la fabrication d'un luminophore simple : ZnS dopé par Cu<sup>2+</sup> ou Mn<sup>2+</sup> [4]. Le produit obtenu est caractérisé par spectrofluorimétrie. L'originalité de notre manipulation réside dans la comparaison du produit obtenu à un mélange de luminophores récupéré d'écrans cathodiques<sup>(1)</sup>, ainsi qu'à un luminophore rouge industriel<sup>(2)</sup>. Cette manipulation est proposée aux étudiants de 2<sup>e</sup> année d'ingénieur du domaine « chimie » d'HEI, ainsi qu'aux étudiants de 3<sup>e</sup> année de licence physique/chimie de la Faculté Libre des Sciences et Technologies (FLST) de Lille.

### Mode opératoire pour la synthèse

Pour préparer la séance, il est nécessaire de dessécher les solides employés : NaCl (si l'on a choisi de l'utiliser<sup>(3)</sup>),

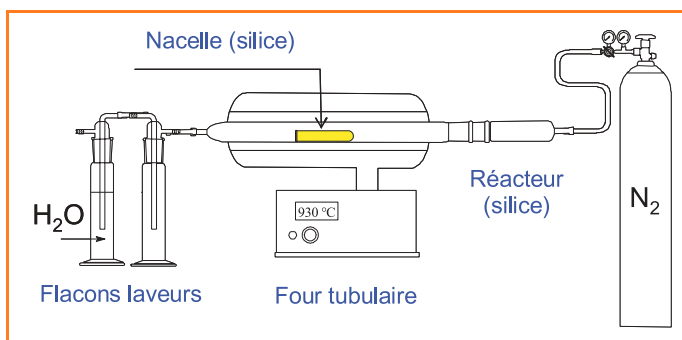


Figure 1 - Schéma de montage.

ZnS et les dopants, en les plaçant dans une étuve à 150 °C, pendant une nuit<sup>(4)</sup>. Ces réactifs sont alors conservés dans un dessiccateur.

En début de séance, installer le montage selon la *figure 1*, sans introduire la nacelle dans le réacteur. Mettre le four en marche et programmer la consigne à 930 °C<sup>(5)</sup>. Dès que la température atteint 800 °C, faire buller l'azote doucement pour mettre le réacteur sous atmosphère inerte. Pendant ces opérations, il est important de rappeler aux étudiants les risques liés à l'utilisation d'un four (port de gants de protection thermique pour éviter les brûlures) et à la manipulation de gaz (port de lunettes de protection, risque d'explosion par surpression).

Pendant le chauffage, peser environ 30 mg de sel dopant (noter la masse précise). Ajouter environ 1 g de NaCl si nécessaire. Placer le tout dans une capsule, dans une étuve à 110 °C pendant dix minutes, puis laisser refroidir l'ensemble dans un dessiccateur.

### Réactifs et matériel nécessaires

- Matrice : ZnS (99,99 %, Acros)
- Dopants : CuCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O ou MnCl<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O (qualité électronique : 99,999 %, Alfa)
- NaCl 99,9 % (fondant, facultatif<sup>(3)</sup>), acétone (séchage du matériel), N<sub>2</sub> sec (inertage du réacteur)
- Dessiccateur (contenant CaCl<sub>2</sub> ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
- Mortier/pilon, sabot de pesée
- Four tubulaire (930 °C), étuve (110 °C), gants de protection thermique
- Réacteur : tube de silice
- Nacelle en porcelaine ou en silice, deux flacons laveurs (garde + bulleur)
- Spectrofluorimètre (facultatif), lampe UV 365 nm

Pendant ce temps, nettoyer le mortier et le pilon avec HCl 10 % (pour éliminer toute trace de ZnS précédente). Rincer à l'eau et à l'acétone, puis sécher.

Calculer la masse de ZnS nécessaire pour obtenir un dopage à 2 %<sup>(6)</sup>. Peser cette masse et l'introduire dans le mortier, ajouter le dopant (additionné du NaCl le cas échéant). Broyer pour obtenir une poudre fine et homogène (répéter cette opération trois fois). Placer ce mélange dans la nacelle en silice. Ces opérations doivent être réalisées rapidement pour éviter toute reprise d'eau du mélange. Introduire la nacelle dans le réacteur chaud et laisser avancer la réaction pendant 45 minutes. Sortir ensuite le réacteur du four et le laisser refroidir en conservant le balayage d'azote<sup>(7)</sup>.

Observer le contenu de la nacelle sous la lampe UV (365 nm). Récupérer le solide, le broyer au mortier si nécessaire, laver à l'eau pour éliminer les réactifs et produits solubles, filtrer sur entonnoir de Büchner et sécher à l'étuve à 110 °C. Pour accélérer le séchage, il est possible, après le lavage à l'eau, de rincer le produit en le dispersant dans de l'acétone ; filtrer sur Büchner et sécher dans un ballon placé au bain-marie et maintenu sous pression réduite par une pompe à vide. L'acétone étant très inflammable, le séchage à l'étuve est à proscrire. Observer de nouveau sous la lampe UV (365 nm) (*figure 2*). Les couleurs observées sont l'orangé pour ZnS:Mn<sup>2+</sup><sup>(8)</sup> et le vert pour ZnS:Cu<sup>2+</sup>. L'éclat des produits peut être comparé aux références : Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> émet une lumière rouge orangé, alors que le mélange apparaît blanchâtre.

### Caractérisation du luminophore par spectrofluorimétrie

Le produit obtenu peut être caractérisé par spectrofluorimétrie<sup>(9)</sup> et comparé aux deux références (*figure 3*). Le spectre du luminophore rouge industriel (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) se présente sous la forme d'un signal fin et intense, caractérisé par trois bandes à 600, 620 et 628 nm. Au contraire, les produits ZnS dopés montrent une bande large ( $\lambda_{\text{max}} \approx 550$  et 590 nm respectivement pour les dopages avec Cu<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>), conformément à la bibliographie [4-5]. La couleur obtenue par les sulfures de zinc est donc moins nette que celle obtenue par l'oxysulfure d'yttrium. L'observation du mélange récupéré d'écrans cathodiques permet de visualiser les deux types de solides employés : les luminophores bleu (460 nm) et vert (540 nm) montrent chacun une bande large, caractéristique de solides à matrice ZnS, alors que le luminophore rouge présente des signaux fins comme la référence à matrice Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

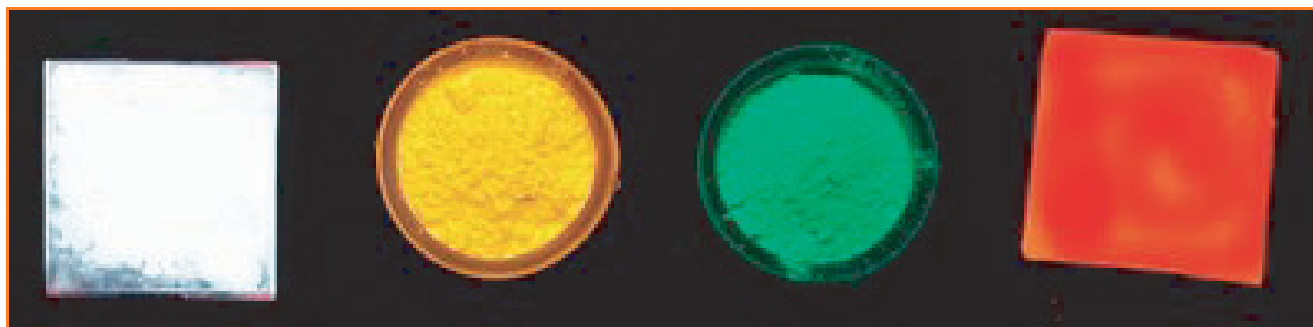


Figure 2 - Observation sous lampe UV (365 nm).

De gauche à droite : mélange de luminophore récupéré d'écran cathodique (blanc), ZnS:Mn<sup>2+</sup> (jaune orangé), ZnS:Cu<sup>2+</sup> (vert), Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> (référence Philips, rouge).

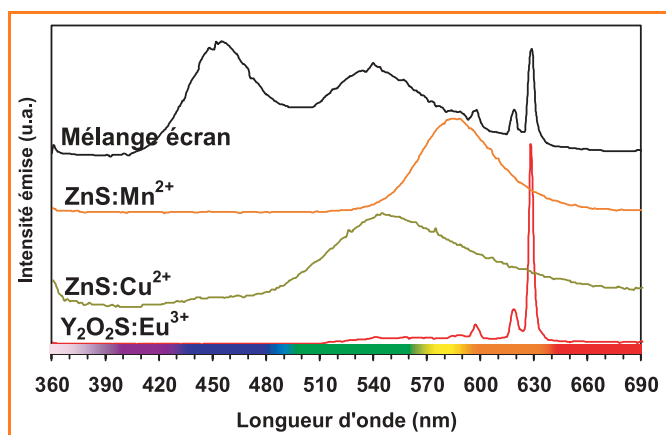


Figure 3 - Spectres de fluorescence des composés étudiés (enregistrés en prenant  $\lambda_{excitation} = 342$  nm).

Historiquement, les luminophores rouges étaient obtenus par dopage de ZnS. Le coût de fabrication de  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  est bien supérieur à celui d'un sulfure de zinc dopé, mais l'augmentation de la qualité de la couleur obtenue compense l'écart de prix et justifie son utilisation [3].

### Compétences acquises

Toute la synthèse doit être conduite en absence d'eau et d'oxygène. À haute température et en présence d'humidité, ZnS est converti en ZnO et  $H_2S$ . Si le séchage est insuffisant, ou si le manipulateur est trop lent lors de l'utilisation des réactifs à l'air, le produit final ne fluoresce pas.

À l'issue de la séance, les étudiants ont mis en œuvre une synthèse à haute température, utilisé un four tubulaire avec balayage de gaz pour travailler sous atmosphère inerte (absence d' $O_2$ ) et sèche. Ils se sont familiarisés avec l'utilisation de dessiccateurs et ont découvert la spectrofluorimétrie.

Pour les risques chimiques liés à l'utilisation des différents réactifs, se conformer aux notices délivrées par le fournisseur.

### Conclusion

Cette manipulation illustre de manière simple le dopage de semi-conducteur. Elle rencontre un franc succès parmi les élèves, car elle aborde des techniques peu courantes dans les laboratoires d'enseignement, avec un résultat visuel immédiat. Elle est rapide (compter 2 h de synthèse et 1 h de caractérisation) et peu coûteuse au niveau des réactifs. Enfin, elle gratifie les étudiants soigneux d'un rayon de lumière qui illumine leur regard bien au-delà de leur séance de TP !

### Remerciements

Les auteurs remercient les étudiants HEI ayant travaillé sur le projet initial de recyclage de luminophores (W. Delpierre, P. Larretche, C. Leturgie, J. Macret, C. Masseur et I. Villenave), ainsi que les sociétés Varray-Parisi et Philips pour la fourniture des références.

### Notes et références

- (1) La récupération du mélange de luminophore à partir d'écran est une opération très risquée, notamment en raison de l'implosion du tube cathodique. Le mélange utilisé ici nous a été fourni par la société Varray-Parisi (34, Castelnau-le-Lez), spécialisée dans la valorisation de produits électroniques en fin de vie.
- (2) Le luminophore rouge de référence nous a été fourni par la société Philips (28, Dreux).
- (3) NaCl sert de fondant. Il permet d'obtenir un milieu plus homogène à haute température, mais il n'est pas indispensable à la réussite du dopage.
- (4) Les sels dopants sont très hygroscopiques et changent de couleur avec l'hydratation. Ainsi, le  $MnCl_2$  anhydre est rose pâle, alors qu'il est rose franc sous forme hydratée. De même, le  $CuCl_2$  anhydre est brun alors que sa forme hydratée est bleu clair. Il est important, pour la réussite de l'expérience, que la déshydratation soit totale.
- (5) Si le four n'est pas programmable, prévoir un chauffage progressif en effectuant des paliers de température à 500, 650 et 800 °C.
- (6) C'est-à-dire remplacer 2 g de  $Zn^{2+}$  sur 100 g de  $Zn^{2+}$  contenu dans ZnS par  $Cu^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$ .
- (7) À ce moment, ZnS est encore à haute température. L'introduction d' $O_2$  conduirait à la formation de ZnO qui n'est pas une matrice adéquate pour obtenir un luminophore.
- (8) Dans cette notation, on écrit la formule chimique de la matrice, suivie du cation utilisé pour le dopage.  $ZnS:Mn^{2+}$  signifie que le matériau est un sulfure de zinc, dont quelques cations de la structure ( $Zn^{2+}$ ) ont été remplacés par  $Mn^{2+}$ .
- (9) La notation de ce TP dépend en partie de l'intensité émise par le produit final. À défaut de spectrofluorimétrie, on pourra simplement comparer les différents produits fabriqués par les étudiants et s'en servir de gamme pour les notations ultérieures.
- [1] Smart L., Moore E., *Introduction à la chimie du solide*, Masson, Paris, 1997.
- [2] Schwankner R., Eiswirth M., Venghaus H., Luminescent processes elucidated by simple experiments on ZnS, *J. Chem. Educ.*, 1981, 58, p. 806.
- [3] Leveque A., Maestro P., Terres rares, *Techniques de l'Ingénieur*, 1993, dossier J6630.
- [4] Suib S.L., Tanaka J., Preparation of a phosphor,  $ZnS:Cu^{2+}$ , *J. Chem. Educ.*, 1984, 61, p. 1099.
- [5] Sooklal K., Cullum B.S., Michael Angel S., Murphy C.J., Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially located  $Mn^{2+}$ , *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, p. 4551.



D. Marseault

David Marseault (auteur correspondant) et Patrick Leghié sont enseignants-chercheurs à l'école des Hautes Études d'Ingénieur de Lille\*.



P. Leghié

\* Département Chimie et Génie chimique, Hautes Études d'Ingénieur (HEI), 13 rue de Toul, 59046 Lille Cedex.  
Courriels : david.marseault@hei.fr, patrick.leghie@hei.fr

