

Les luminophores à base de terres rares

Depuis leur découverte en Suède à la fin du XVIII^e siècle, les terres rares sont devenues incontournables dans de nombreuses applications, souvent très liées au développement durable, à tel point qu'elles constituent aujourd'hui l'une des ressources mondiales les plus stratégiques.

Les terres rares

Cette famille est composée des quinze lanthanides, du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$), auxquels s'ajoutent, par affinités chimiques, le scandium et l'yttrium. Dans l'expression « terres rares », la notion de rareté reflète peu leur abondance naturelle qui est équivalente à celle du cuivre dans le cas du cérium ; elle exprime surtout les difficultés techniques, et donc historiques, pour les obtenir pures. Les terres rares sont relativement bien réparties sur le globe, mais le plus souvent à des concentrations trop faibles pour que leur exploitation minière soit économiquement rentable. Aujourd'hui, la Chine en produit 97 % alors qu'environ seulement 30 % des réserves mondiales y sont répertoriées, ce qui se traduit par une pression économique très forte.

Pour voir apparaître des applications industrielles de composés à base de terres rares, il a fallu attendre l'émergence d'un procédé chimique de séparation, complexe mais industrialisable, l'extraction liquide-liquide, mis au point chez Rhodia au milieu du siècle dernier. Dès lors, il a été possible de préparer des matériaux parfaitement purs et d'étudier leurs propriétés chimiques et physiques. Celles-ci sont intimement liées à leur configuration électronique qui, dans l'état trivalent, est $[Xe]4f^n$, où n , le nombre d'électrons 4f, varie de 0 à 14. Les orbitales 4f ont pour caractéristique principale d'être internes et donc protégées par des orbitales externes 5s et 6p. Il en résulte que la nature de la liaison chimique et le champ cristallin modifient peu les niveaux d'énergie des orbitales atomiques 4f, ce qui confère aux lanthanides des propriétés magnétiques et optiques uniques exploitées dans de nombreuses applications, comme par exemple les aimants permanents de forte puissance, l'éclairage basse consommation, les systèmes de visualisation (écrans LCD, PDP), ou encore dans certains équipements médicaux.

À la lumière des terres rares

Deux des applications éminentes des terres rares sont la visualisation et l'éclairage basse consommation. Les évolutions de ces deux technologies sont étroitement liées et découlent de la mise au point de luminophores émettant efficacement une lumière monochromatique rouge, verte ou bleue sous une excitation UV (ou électronique). En effet, si l'on souhaite moduler les tonalités de la lumière blanche (blanc « chaud » ou blanc « industrie ») et obtenir un rendu des couleurs proche de la lumière du jour, il est nécessaire d'effectuer la synthèse additive de ces trois couleurs primaires qui correspondent aux maxima de sensibilité des capteurs de l'œil.

Les premières substances inorganiques luminescentes utilisées au début du siècle dernier furent la willemite $Zn_2SiO_4 \cdot Mn^{2+}$, un composé existant à l'état naturel et émettant dans le vert, et le tungstate de calcium $CaWO_4$ comme émetteur bleu. Ils ont été remplacés dès les années 50 par la chlorapatite $Ca_5(PO_4)_3Cl : Sb^{3+}, Mn^{2+}$ qui émet dans le blanc.

Cette dernière a permis de mettre au point les premiers tubes fluorescents ayant une efficacité lumineuse notable, mais avec un rendu des couleurs médiocre.

La révolution de la visualisation et de l'éclairage s'est produite autour des années 60 avec l'avènement des terres rares et la possibilité d'utiliser les ions Eu^{3+} et Tb^{3+} comme émetteurs rouge et vert respectivement. Cette avancée a permis la commercialisation des luminophores $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ et $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ pour les écrans de visualisation cathodiques. Ce principe a été étendu à l'éclairage, avec le développement des lampes fluorescentes dont le rendement lumineux dépasse largement celui des ampoules à incandescence. Les luminophores les plus couramment utilisés sont aujourd'hui $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ pour le rouge, $(La,Ce)PO_4 : Tb^{3+}$ et $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb^{3+}$ pour le vert, et $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ pour le bleu (figure 1). Dans le cas des ions Eu^{3+} et Tb^{3+} , les transitions électroniques 4f-4f, même si elles sont interdites par les règles de sélection (règles de Laporte), permettent d'obtenir des émissions suffisamment intenses pour être utilisées pour l'éclairage. De plus, les émissions de lumière se produisent sous la forme de raies fines (écranage vis-à-vis du champ cristallin), ce qui permet de mieux régler la couleur d'émission des lampes. En revanche, les transitions 4f-4f, interdites, ne peuvent assurer l'absorption de l'excitation incidente qui conditionne le rendement énergétique du système ; c'est donc le rôle principal de la matrice hôte des ions luminescents.

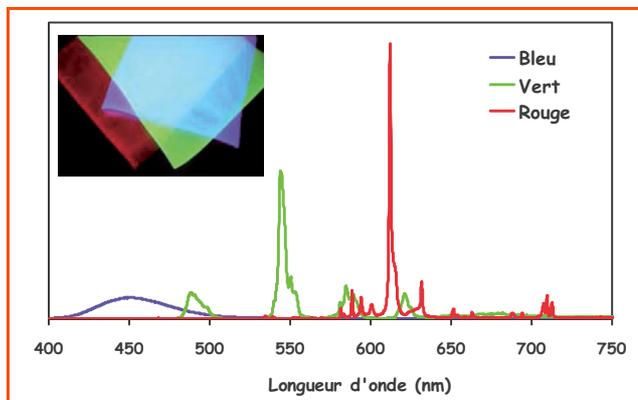


Figure 1 - Spectre d'émission d'un mélange de trois luminophores (bleu, vert et rouge) correspondant à une émission blanche (insert) sous excitation UV.

Dans le cas du luminophore $(Y, Eu)_2O_3$, la lumière UV est absorbée efficacement via un transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. L'énergie est ensuite relaxée vers les orbitales 4f des ions Eu^{3+} , ce qui conduit à l'émission rouge (raies fines centrées autour de 611 nm).

Pour les luminophores $(La, Ce, Tb)PO_4$ et $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$, le principe est légèrement différent : la lumière UV est absorbée par les ions Ce^{3+} (transition 4f-5d permise par les règles de Laporte), puis transmise de proche en proche (via le réseau des ions Ce^{3+}) aux orbitales 4f des ions Tb^{3+} à partir desquelles l'émission verte peut avoir lieu, autour de 543 nm.

Dans le cas du luminophore bleu $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, l'émission est réalisée à partir d'euprium divalent via une

absorption et réémission directe des photons par une transition permise de type 4f-5d. L'absorption est intense et le spectre d'émission, situé dans le bleu, est élargi par l'action du champ cristallin sur les orbitales 5d. Dans les diodes blanches électroluminescentes (LED), le luminophore $Y_3Al_5O_{12} \cdot Ce^{3+}$ émet dans le jaune sous une excitation bleue selon le même principe (transition 4f-5d de l'ion Ce^{3+}).

Une fois la composition chimique du luminophore identifiée (couple matrice/émetteur), sa mise en œuvre doit être optimisée pour être exploitable dans la lampe. Les paramètres à contrôler sont de deux ordres. Certains affectent directement le rendement intrinsèque de luminescence : la nature du réseau hôte (composition et structure cristallographique), la concentration en dopant qui doit être parfaitement ajustée (sous risque d'extinction par concentration), la pureté en éléments exogènes comme certaines terres rares ou le fer (nécessité de matières premières extrêmement pures, au-delà de 99,99 %). D'autres paramètres affectent l'efficacité globale du matériau dans la lampe comme la cristallinité, la répartition granulométrique, la morphologie (figure 2) ou l'état de surface...

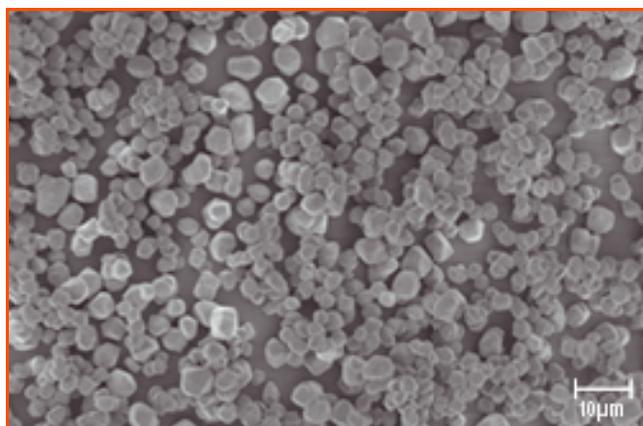


Figure 2 - Cliché de microscopie électronique à balayage d'un luminophore utilisé dans les lampes trichromatiques.

La maîtrise de la chimie est donc un élément primordial pour réaliser ces poudres luminescentes qui permettront d'obtenir des éclairages efficaces à faible consommation énergétique. Le contrôle de la synthèse et des propriétés extrinsèques des luminophores a permis récemment, dans certains cas, de doubler leur rendement de luminescence.

Lors de la préparation des lampes, les trois poudres de luminophores rouge, vert et bleu sont mélangées dans un milieu aqueux, puis déposées sur le tube en verre en une couche d'épaisseur pouvant varier de 20 à 60 µm. La quantité de luminophores représente quelques grammes par lampe, ce qui peut paraître modeste au regard de la consommation globale mondiale en terres rares. Cependant, celles utilisées pour l'éclairage figurent parmi les moins abondantes et les plus coûteuses : le terbium, l'euporium et l'yttrium. Il est donc nécessaire de chercher d'une part à minimiser leur quantité dans chaque lampe, et d'autre part à recycler les poudres utilisées dans les lampes usagées (et les écrans) afin d'en minimiser l'impact environnemental et de s'assurer une indépendance stratégique à l'égard de ces

matières premières. Il convient également de récupérer le mercure présent en très faible quantité dans les lampes pour produire les rayonnements UV.

Développement durable et recyclage

Depuis quelques années, les lampes trichromatiques usagées sont collectées puis triées et traitées par des sociétés spécialisées qui en valorisent ensuite les différents composants (verre, métaux, plastiques, mercure). Les poudres luminescentes, concentrées en terres rares, sont quant à elles mises en décharge, ce qui peut paraître assez paradoxal.

Grâce à un nouveau procédé de recyclage désormais opérationnel à l'échelle industrielle en France, ces poudres pourront désormais être recyclées dans leur totalité. Cette filière originale de recyclage des poudres luminescentes, mise au point par Rhodia et ses partenaires, ouvre de nouvelles perspectives environnementales et économiques à l'échelle européenne (figure 3).

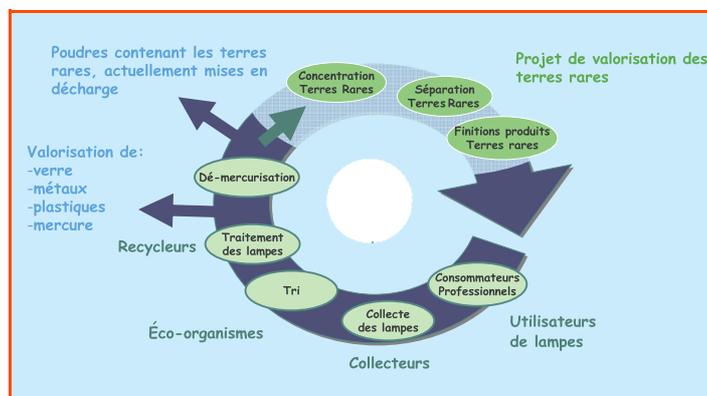


Figure 3 - Filière du recyclage des lampes et future valorisation des terres rares.

Le mélange de poudres collectées subira un traitement mixte hydro/pyrométallurgique permettant de récupérer un concentré de terres rares, exploitable comme un minerai : à la suite d'une attaque chimique et d'une séparation en milieu solvant, des lanthanides séparés et très purs sont obtenus (99,99 %). Ces terres rares de recyclage entreront ensuite dans la fabrication de nouveaux luminophores, de qualité identique aux produits initiaux.

Cet exemple montre que des professionnels responsables et convaincus (industriels et universitaires) peuvent faire de la chimie un levier décisif du développement durable, en optimisant l'exploitation des ressources naturelles dont l'homme dispose encore.

Pour aller plus loin

- www.rhodia.com
- Cascales C., Maestro P., Porcher P., Saez Puche R., Lanthane et lanthanides, *Encyclopédie Universalis*.
- Larcher O., Verdier S., Rohart E., Harlé V., Allain M., *Innovative Materials for Diesel Oxidation Catalysts, with High Durability and Early Light-Off*, Society of Automotive Engineers (special publication), SP-1942, 2005-01-047, 6 avril 2005.
- Blasse G., Grabmeier B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, 1994.
- Shionoya S., Yen W.M., *Phosphor Handbook*, CRC Press, 1998.

Cette fiche a été préparée par **Valérie Buissette**, chef de projet et expert scientifique en synthèse minérale, et **Thierry Le Mercier**, responsable du laboratoire des matériaux inorganiques et expert scientifique en luminescence, chez Rhodia Recherches et Technologies, 52 rue de la Haie Coq, F-93308 Aubervilliers Cedex (valerie.buissette@eu.rhodia.com ; thierry.le-mercier@eu.rhodia.com). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualtechimie.org).

