



(72) BRACONNIER, JEAN-JACQUES, FR

(72) HUGUENIN, DENIS, FR

(72) CEINTREY, CLAUDE, FR

(71) RHODIA CHIMIE, FR

(51) Int.Cl.⁶ C09K 11/81

(30) 1997/10/24 (97/13367) FR

(54) **UTILISATION COMME LUMINOPHORE DANS UN SYSTEME A
PLASMA OU A RAYONNEMENT X, D'UN PHOSPHATE DE
LANTHANE COMPRENANT DU THULIUM**

(54) **USE AS PHOSPHOR DOT IN A PLASMA OR X-RAY SYSTEM OF
A LANTHANUM PHOSPHATE COMPRISING THULIUM**

(57) La présente invention concerne l'utilisation comme luminophore dans un système à plasma ou à rayonnement X, d'un composé à base d'un phosphate de lanthane comprenant du thulium. Ce phosphate peut contenir en outre du gadolinium. La teneur en thulium du composé, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, est comprise entre 0,1 et 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5. L'invention couvre aussi un phosphate de lanthane qui est caractérisé en ce qu'il comprend du thulium et en ce qu'il est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et 20 µm avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.

(57) The invention concerns the use as phosphor dot in a plasma or X-ray system, of a compound based on lanthanum phosphate comprising thulium. Said phosphate can further contain gadolinium. The compound thulium content, expressed in atomic % relative to lanthanum, ranges between 0.1 and 10, more particularly between 0.5 and 5. The invention also concerns a lanthanum phosphate characterised in that it comprises thulium and consists of particles of average size ranging between 1 and 20 µm and a dispersion index less than 0.6.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09K 11/81	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/21938 (43) Date de publication internationale: 6 mai 1999 (06.05.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02275 (22) Date de dépôt international: 23 octobre 1998 (23.10.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/13367 24 octobre 1997 (24.10.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRACONNIER, Jean-Jacques [FR/FR]; 80, rue des Maraichers, F-17140 Lagord (FR). HUGUENIN, Denis [FR/FR]; 12, rue Poncelet, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR). CEINTREY, Claude [FR/FR]; 17, chemin de l'Auberderie, F-78160 Marly-le-Roi (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).		(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: USE AS PHOSPHOR DOT IN A PLASMA OR X-RAY SYSTEM OF A LANTHANUM PHOSPHATE COMPRISING THULIUM (54) Titre: UTILISATION COMME LUMINOPHORE DANS UN SYSTEME A PLASMA OU A RAYONNEMENT X, D'UN PHOSPHATE DE LANTHANE COMPRENANT DU THULIUM (57) Abstract The invention concerns the use as phosphor dot in a plasma or X-ray system, of a compound based on lanthanum phosphate comprising thulium. Said phosphate can further contain gadolinium. The compound thulium content, expressed in atomic % relative to lanthanum, ranges between 0.1 and 10, more particularly between 0.5 and 5. The invention also concerns a lanthanum phosphate characterised in that it comprises thulium and consists of particles of average size ranging between 1 and 20 μm and a dispersion index less than 0.6. (57) Abrégé La présente invention concerne l'utilisation comme luminophore dans un système à plasma ou à rayonnement X, d'un composé à base d'un phosphate de lanthane comprenant du thulium. Ce phosphate peut contenir en outre du gadolinium. La teneur en thulium du composé, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, est comprise entre 0,1 et 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5. L'invention couvre aussi un phosphate de lanthane qui est caractérisé en ce qu'il comprend du thulium et en ce qu'il est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et 20 μm avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.		

UTILISATION COMME LUMINOPHORE DANS UN SYSTEME A PLASMA OU A RAYONNEMENT X. D'UN PHOSPHATE DE LANTHANE COMPRENANT DU THULIUM

RHONE-POULENC CHIMIE

5

La présente invention concerne l'utilisation comme luminophore dans un système à plasma ou à rayonnement X, d'un composé à base d'un phosphate de lanthane comprenant du thulium.

10

Les systèmes à plasma (écrans et lampes) font partie des nouvelles techniques de visualisation et d'éclairage qui sont en train de se développer. Un exemple concret est celui du remplacement des écrans de télévision actuels par des écrans plats, moins lourds et de plus grandes dimensions, remplacement qui est sur le point d'être résolu par l'utilisation de panneaux à plasma.

15

Dans les systèmes à plasma, un gaz introduit dans une enceinte est ionisé sous l'effet d'une décharge électrique. Lors de ce processus, des rayonnements électromagnétiques de haute énergie sont émis. Les photons sont dirigés vers un matériau luminescent.

20

De même, dans les systèmes mettant en oeuvre les rayons X, les photons vont exciter un matériau luminescent.

Pour être efficace, ce matériau doit être un luminophore absorbant dans le domaine d'émission du plasma ou des rayons X, et émettant dans le domaine spectral approprié avec le rendement le plus élevé possible.

25

Or, il existe un besoin pour un luminophore utilisable dans les systèmes à plasma et à rayons X et émettant dans le bleu.

L'objet de l'invention est de fournir un tel matériau luminophore.

Dans ce but, selon l'invention, on utilise comme luminophore dans un système à plasma ou à rayonnement X, un composé à base d'un phosphate de lanthane comprenant du thulium.

30

L'invention concerne aussi un système à plasma ou à rayonnement X, caractérisé en ce qu'il comprend comme luminophore le composé précité.

L'invention couvre aussi un phosphate de lanthane qui est caractérisé en ce qu'il comprend du thulium et en ce qu'il est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et 20µm avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.

35

Enfin, l'invention concerne un luminophore présentant les mêmes caractéristiques que celles données ci-dessus pour le phosphate.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

L'invention est basée sur la découverte des propriétés de luminescence de certains phosphates vis à vis des rayonnements plasma ou X. L'invention concerne donc tout d'abord l'utilisation du composé décrit ci-dessus comme luminophore dans des conditions qui sont celles des systèmes à plasma. On entend par là et pour la présente description, tous les systèmes mettant en oeuvre un gaz émettant après ionisation un rayonnement correspondant au moins à des longueurs d'onde situées entre 10 et 200 nm, plus particulièrement entre 140 et 200nm, c'est-à-dire le domaine de l'ultraviolet lointain.

Comme systèmes de ce type, on peut citer les écrans et les lampes à plasma.

Le luminophore de l'invention peut aussi être utilisé dans les systèmes mettant en oeuvre un rayonnement X. On entend par rayons X, ici et pour la présente description, les photons dont l'énergie est comprise entre 10 et 100keV.

Comme systèmes à rayonnement X on peut mentionner les systèmes d'imagerie, notamment d'imagerie médicale.

Le luminophore de l'invention est un composé comprenant une matrice du type LaPO_4 . Ce phosphate comprend en outre, comme dopant, du thulium. Le thulium est présent dans le phosphate sous une forme trivalente.

Ce phosphate, excité par les rayonnements de type plasma ou X émet dans le bleu.

Ce phosphate peut comprendre en outre, comme co-dopant, du gadolinium.

Généralement, la teneur en thulium, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, est comprise entre 0,1 et 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5.

La teneur en gadolinium, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, peut varier entre 10 et 40%.

Selon une variante préférée de l'invention, on utilise un phosphate de lanthane qui est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et $20\mu\text{m}$ avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.

La taille de particules peut être plus particulièrement comprise entre 2 et $6\mu\text{m}$. L'indice de dispersion peut être plus particulièrement d'au plus 0,5.

Pour l'ensemble de la description les caractéristiques de taille et de granulométrie sont mesurées par une technique de sédimentation en utilisant un granulomètre du type Sédigraph. La mesure est effectuée de manière classique sur une dispersion aqueuse du produit avec traitement de désagglomération par ultrasons (5 minutes, 120 watts).

On entend par indice de dispersion le rapport :

$$\sigma/m = (d_{84} - d_{16}) / 2d_{50}$$

dans lequel :

- d_{84} est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à d_{84} ;
- 5 - d_{16} est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à d_{16} ;
- d_{50} est le diamètre moyen des particules.

L'invention concerne aussi les systèmes ou dispositifs à plasma ou à rayonnements X qui comprennent un composé luminophore tel que décrit précédemment. L'ensemble des caractéristiques qui ont été données plus haut au sujet
10 du composé luminophore et du phosphate s'applique aussi ici à la description des systèmes ou dispositifs. Ces caractéristiques ne seront donc pas reprises ici.

L'invention concerne aussi la mise en oeuvre du composé luminophore dans la fabrication de ces mêmes systèmes ou dispositifs. Cette mise en oeuvre se fait selon des techniques bien connues, par exemple par dépôt par sérigraphie, électrophorèse ou
15 sédimentation.

L'invention concerne par ailleurs, à titre de produit nouveau particulièrement adapté à l'utilisation comme luminophore décrite précédemment, un phosphate de lanthane spécifique ainsi que son procédé de préparation.

Le procédé de préparation va tout d'abord être décrit.

20 Ce procédé consiste à réaliser une précipitation directe et à pH contrôlé en faisant réagir une première solution contenant des sels solubles des terres rares (sels de lanthane, de thulium et, le cas échéant de gadolinium), ces éléments étant alors présents dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention du produit de formule désirée, avec une deuxième solution contenant des ions phosphates.

25 La solution de sels solubles des terres rares est introduite dans la solution contenant les ions phosphates. On procède généralement en introduisant progressivement et en continu la solution de sels dans la solution d'ions phosphates.

Le pH initial de la solution contenant les ions phosphates est inférieur à 3, et de préférence compris entre 1 et 3.

30 Le pH du milieu de précipitation est ensuite contrôlé à une valeur de pH inférieure à 2, et de préférence comprise entre 1 et 2. Si le pH initial de la solution contenant les ions phosphates est supérieur à 3, l'introduction de la solution de sels de terres rares entraîne un abaissement de la valeur du pH du milieu réactionnel formé par le mélange de cette solution avec la solution initiale d'ions phosphate. On laisse dans ce cas la
35 valeur du pH descendre jusqu'à une valeur inférieure à 2 et, c'est une fois atteinte la valeur de pH souhaitée que l'on contrôle cette valeur.

Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition de composés

basiques ou de solutions tampons, dans la solution contenant les ions phosphates, et ceci simultanément à l'introduction dans cette dernière de la solution contenant les sels solubles de terres rares. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus 0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour
5 de cette valeur.

Ce contrôle du pH est avantageusement réalisé par addition d'un composé basique comme cela sera expliqué ci-dessous.

La précipitation est réalisée de préférence en milieu aqueux à une température qui n'est pas critique et qui est comprise, avantageusement, entre la température ambiante
10 (15°C - 25°C) et 100°C. Cette précipitation a lieu sous agitation du milieu de réaction.

Les concentrations des sels de terres rares dans la première solution peuvent varier dans de larges limites. Ainsi, la concentration totale en terres rares peut être comprise entre 0,01 mol/litre et 3 mol/litre.

Les sels de terres rares convenables sont notamment les sels solubles en milieu
15 aqueux, comme par exemple les nitrates, chlorures, acétates, carboxylates, ou un mélange de ceux-ci. Les sels préférés selon l'invention sont les nitrates.

Les ions phosphates destinés à réagir avec la solution des sels de terres rares peuvent être apportés par des composés purs ou en solution, comme par exemple l'acide phosphorique, les phosphates d'alcalins ou d'autres éléments métalliques
20 donnant avec les anions associés aux terres rares un composé soluble.

Selon une variante préférée, les ions phosphates sont ajoutés sous forme de phosphates d'ammonium car le cation ammonium se décomposera lors de la calcination ultérieure permettant ainsi d'obtenir un phosphate de lanthane de grande pureté. Parmi les phosphates d'ammonium, le phosphate diammonique ou monoammonique sont les
25 composés préférés pour la mise en oeuvre de l'invention.

Les ions phosphates sont présents en quantité telle que l'on ait, entre les deux solutions, un rapport molaire PO_4 /terres rares supérieur à 1, et avantageusement compris entre 1,05 et 3.

Comme indiqué précédemment, la solution contenant les ions phosphates doit
30 présenter initialement (c'est à dire avant le début de l'introduction de la solution de sels de terres rares) un pH inférieur à 3, et de préférence compris entre 1 et 3.

Par la suite, le contrôle du pH du milieu réactionnel tel que décrit plus haut, se fait par ajout simultané dans ce milieu d'une base.

Comme composé basique convenable, on peut citer, à titre d'exemples, les
35 hydroxydes métalliques (NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$,...) ou l'hydroxyde d'ammonium, ou tout autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de leur addition dans le milieu réactionnel, par combinaison avec une des espèces

par ailleurs contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation.

A l'issue de l'étape de précipitation, on obtient directement un précipité de phosphate qui peut être récupéré par tout moyen connu en soi, en particulier par simple filtration. Le produit récupéré peut ensuite être lavé, par exemple avec de l'eau, dans le but de le débarrasser des éventuelles impuretés, notamment des groupements nitrates et/ou ammoniums adsorbés. Il peut enfin être traité thermiquement, et ceci sous diverses conditions choisies essentiellement en fonction du degré de transformation désiré pour le produit final (nature de la phase cristalline, degré d'hydratation, pureté, niveau de luminescence et autre), comme cela sera expliqué plus en détails dans ce qui suit. Avec ou sans mise en oeuvre de traitements thermiques ultérieurs, on notera que le procédé selon l'invention conduit toujours à des produits présentant une granulométrie fine et extrêmement resserrée.

Ce phosphate LaPO_4 , qui comprend, comme dopant, du thulium est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et $20\mu\text{m}$ avec un indice de dispersion inférieur à 0,6. La taille de particules peut être plus particulièrement comprise entre 2 et $6\mu\text{m}$. L'indice de dispersion peut être plus particulièrement d'au plus 0,5.

Ce phosphate peut comprendre en outre, comme co-dopant, du gadolinium. Les teneurs en thulium et, éventuellement en gadolinium sont celles données plus haut.

Cet orthophosphate de lanthane dopé au thulium peut se présenter sous une forme cristalline de type soit hexagonale soit monoclinique, et ceci essentiellement en fonction de la température subi par le produit au cours de sa préparation. Ainsi, plus précisément, la forme hexagonale correspond au phosphate soit n'ayant subi aucun traitement thermique ultérieur soit ayant subi un traitement thermique mais à une température n'excédant généralement pas 600°C , et la forme monoclinique correspond au phosphate qui est obtenu après un traitement thermique poussé et opéré à une température au moins supérieure à 600°C , avantageusement comprise entre 700 et 1000°C , dans le but de procéder à la transformation de la phase cristalline hexagonale en une phase pure monoclinique.

Un produit non traité thermiquement est généralement hydraté; toutefois, de simples séchages, opérés par exemple entre 60 et 100°C , suffisent à éliminer la majeure partie de cette eau résiduelle, les quantités mineures d'eau restante étant quant à elles éliminées par des calcinations conduites à des températures plus élevées et supérieures à 400°C environ.

De même, le phosphate de lanthane dopé au thulium de l'invention présente des surfaces spécifiques variables selon les températures de calcination auxquelles il a été porté, celles-ci décroissant régulièrement avec ces dernières. Ainsi, à titre d'exemple, après traitement thermique à une température inférieure à 600°C , il présente une

surface spécifique supérieure ou égale à 30 m²/g; après calcination à 800°C, cette surface est de l'ordre d'une dizaine de m²/g environ, et après calcination à 900-1000°C, elle chute à des valeurs généralement inférieures à environ 5 m²/g.

5 Dans ce qui précède, la surface spécifique est mesurée par la méthode B.E.T. qui est déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60,309 (1938).

10 Le phosphate de lanthane dopé au thulium de l'invention présente en outre la propriété particulièrement remarquable et intéressante de ne pas motter lors de la calcination, c'est à dire que les particules les constituant ne sont pas, ou n'ont pas tendance à être, agglomérées et donc à se retrouver sous une forme finale de gros granules de taille de 0,1 à plusieurs mm par exemple; il n'est ainsi pas nécessaire de procéder à un broyage préalable des poudres avant de conduire sur celles-ci les traitements classiques destinés à l'obtention du luminophore final.

15 Bien que le phosphate de lanthane selon l'invention présente, après avoir subi un traitement thermique à une température généralement supérieure à 600°C, et avantageusement comprise entre 700 et 1000°C, des propriétés de luminescence, il peut s'avérer nécessaire d'améliorer encore ces propriétés de luminescence en procédant sur le produit à des post-traitements, et ceci afin d'obtenir un véritable
20 luminophore directement utilisable en tant que tel dans l'application souhaitée. Bien entendu, la frontière entre un simple phosphate de lanthane et un réel luminophore reste, somme toute, assez arbitraire, et dépend du seul seuil de luminescence à partir duquel on considère qu'un produit peut être directement mis en oeuvre de manière acceptable par un utilisateur. Dans le cas présent, et de manière assez générale, on
25 peut considérer et identifier comme précurseur de luminophores un phosphate de lanthane dopé au thulium selon l'invention qui n'a pas été soumis à des traitements thermiques supérieurs à environ 1000°C, car un tel produit présente généralement des propriétés de luminescence que l'on peut juger comme ne satisfaisant pas au critère minimum de brillance des luminophores commerciaux susceptibles d'être utilisés
30 directement et tels quels, sans aucune transformation ultérieure. A l'inverse, on peut qualifier de luminophore, un phosphate de lanthane qui, éventuellement après avoir été soumis à des traitements appropriés, développe des brillances convenables, et suffisantes pour être utilisé directement par un utilisateur dans les systèmes à plasma ou à rayons X.

35 Ainsi, pour développer encore ses propriétés de luminescence, on peut soumettre le phosphate de lanthane dopé au thulium de l'invention à un traitement thermique en présence d'un flux. On notera qu'un tel traitement est en lui-même déjà bien connu en soi et est classiquement utilisé dans les procédés d'élaboration des principaux

luminophores, notamment pour adapter ces derniers à l'application souhaitée (état de surface, brillance, par exemple).

A titre de flux convenables, on peut notamment citer le fluorure de lithium, le chlorure de lithium, le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium, l'oxyde de bore et les phosphates d'ammonium, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative. Le flux est mélangé au phosphate à traiter, puis le mélange est porté à une température d'au moins 1000°C, généralement comprise entre 1000°C et 1200°C, et ceci sous une atmosphère nécessairement réductrice. Après traitement, le produit est lavé puis rincé, de manière à obtenir un luminophore le plus pur possible et dans un état désaggloméré.

Dans d'autres cas, on pourra également simplement traiter thermiquement le produit, et ceci en l'absence de tout flux, à une température d'au moins 1000°C, généralement comprise entre 1000 et 1200°C. Que l'une ou l'autre des voies ci-dessus aient été utilisées, on obtient toujours finalement un luminophore à base de phosphate de lanthane, dopé au thulium et, éventuellement, codopé au gadolinium, présentant une taille moyenne de particules comprise entre 1 et 20 microns, de préférence entre 2 et 6 microns, et ceci avec un indice de dispersion très faible, inférieur à 0,5, de préférence d'au plus 0,4.

Ce luminophore présente une structure cristalline de type monoclinique.

Les teneurs en thulium et, éventuellement en gadolinium, sont celles données plus haut pour le phosphate.

Des exemples vont maintenant être donnés

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation de phosphates et de luminophores selon l'invention à différents taux de thulium.

On prépare tout d'abord un phosphate de formule $\text{La}_{0,999}\text{Tm}_{0,001}\text{PO}_4$. Sur un pied de cuve agité, constitué de 1,34l d'une solution d'acide phosphorique à 1,1M/l, préneutralisée à un pH de 1,6 par une solution d'ammoniaque et chauffée à 60°C, on ajoute en 1 heure 0,55l d'une solution de nitrates de terres rares à 2,2M/l, tout en maintenant la température du mélange ainsi que son pH par ajout d'ammoniaque.

L'ajout terminé, on filtre le précipité puis on le lave à l'eau déminéralisée froide. Le gâteau obtenu est ensuite calciné à 900°C pendant 2 heures.

La poudre obtenue présente une structure cristallographique monoclinique et un diamètre moyen de 5µm avec un indice de dispersion de 0,4.

Après ajout de LiF (1% massique) le précurseur est transformé en luminophore par un traitement thermique à 1000°C.

On prépare de la même manière des phosphates et luminophores présentant le taux de thulium indiqué dans le tableau 1 ci-dessous en ajoutant les quantités

stoechiométriques de nitrates. Les produits obtenus présentent les mêmes caractéristiques granulométriques et cristallographiques que le phosphate précédent.

EXEMPLE 2

- 5 On mesure l'intensité du pic d'émission de Tm^{3+} situé à 450nm dans le bleu sous excitation X des luminophores préparés dans l'exemple 1 en fonction de la teneur en thulium. Les résultats sont donnés ci-dessous.

Tableau 1

10

% Tm atomique	Intensité d'émission (unités arbitraires)
0,1	88
0,4	130
0,5	160
2	125
5	95

En l'absence de thulium, on n'observe aucune émission dans les mêmes conditions d'excitation.

15 EXEMPLE 3

Le produit à 0,5% atomique de thulium a été évalué sur une cellule de test d'écran plasma contenant un gaz xénon-néon. On a observé une émission lumineuse bleue caractéristique du thulium trivalent.

REVENDICATIONS

- 1- Utilisation comme luminophore dans un système à plasma ou à rayonnement X, d'un
5 composé à base d'un phosphate de lanthane comprenant du thulium.
- 2- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le phosphate de lanthane comprend en outre du gadolinium.
- 10 3- Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur en thulium, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, est comprise entre 0,1 et 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5.
- 15 4- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le phosphate de lanthane est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et 20 μ m avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.
- 20 5- Système à plasma ou à rayonnement X, caractérisé en ce qu'il comprend comme luminophore un composé à base d'un phosphate de lanthane comprenant du thulium.
- 6- Système selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé précité comprend en outre du gadolinium.
- 25 7- Système selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la teneur en thulium du composé précité, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, est comprise entre 0,1 et 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5.
- 30 8- Système selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le phosphate de lanthane est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et 20 μ m avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.
- 35 9- Phosphate de lanthane, caractérisé en ce qu'il comprend du thulium et en ce qu'il est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et 20 μ m avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.
- 10- Phosphate selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre du gadolinium.

- 11- Phosphate selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la teneur en thulium, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, est comprise entre 0,1 et 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5.
- 5 12- Phosphate selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant un indice de dispersion d'au plus 0,5.
- 13- Luminophore à base de phosphate de lanthane, caractérisé en ce qu'il comprend du thulium et en ce qu'il est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 1 et 10 20µm avec un indice de dispersion inférieur à 0,6.
- 14- Luminophore selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre du gadolinium.
- 15 15- Luminophore selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant un indice de dispersion d'au plus 0,5.
- 16- Luminophore selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que la teneur en thulium, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, est comprise entre 0,1 et 20 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5.
- 17- Procédé de préparation d'un phosphate selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire une première solution contenant des sels solubles de lanthane, de thulium et, éventuellement de gadolinium, dans une seconde 25 solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 3, à contrôler au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2, puis à récupérer le précipité ainsi obtenu et enfin, éventuellement, à le traiter thermiquement.
- 30 18- Procédé de préparation d'un luminophore selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce qu'on calcine à une température d'au moins 1000°C un phosphate selon l'une des revendications 9 à 12.