



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/06/12  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/12/19  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/11/24  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/12/10  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/002010  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/100976  
 (30) Priorité/Priority: 2001/06/13 (FR01/07733)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 11/84* (2006.01),  
*C09K 11/02* (2006.01), *C30B 29/46* (2006.01)  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
LE MERCIER, THIERRY, FR;  
LE ROUX, OLIVIER, FR  
 (73) Propriétaire/Owner:  
RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX, DE SOUFRE ET D'ALUMINIUM, DE GALLIUM OU D'INDIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME LUMINOPHORE  
 (54) Title: COMPOUND BASED ON AN ALKALINE-EARTH, SULPHUR AND ALUMINIUM, GALLIUM OR INDIUM, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF AS LUMINOPHORE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un composé à base d'au moins un élément A choisi parmi les alcalino-terreux, d'au moins un élément B choisi parmi l'aluminium, le gallium ou l'indium, de soufre et d'un dopant susceptible de conférer des propriétés de luminescence audit composé, qui est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un mélange d'une phase cristallographique majoritaire de type  $AB_2S_4$  et d'une phase cristallographique de type  $B_2S_3$ . Ce composé est préparé par un procédé dans lequel on forme une solution ou une suspension comprenant des sels ou des sols des éléments A, B et du dopant, dans une proportion telle que le rapport atomique  $B/(A + \text{dopant})$  soit d'au moins 2,06; on sèche par atomisation la solution ou la suspension; on sulfure le produit ainsi obtenu. Ce composé peut être utilisé comme luminophore, notamment en cathodoluminescence.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
19 décembre 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/100976 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C09K 11/02, 11/84(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/02010

(22) Date de dépôt international : 12 juin 2002 (12.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/07733 13 juin 2001 (13.06.2001) FR(71) Déposant : RHODIA ELECTRONICS AND CATAL-  
YSIS [FR/FR]; Z.I. - 26, rue Chef de Baie, F-17041 La  
Rochelle (FR).

(71) Déposants et

(72) Inventeurs : LE MERCIER, Thierry [FR/FR]; 53 bis,  
boulevard Arago, F-75013 Paris (FR). LE ROUX, Olivier  
[FR/FR]; 39, rue Richard, Gare de Bled, F-93110 Rosny-  
sous-Bois (FR).(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Direction de la  
Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306  
Aubervilliers (FR).(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOUND BASED ON AN ALKALINE-EARTH, SULPHUR AND ALUMINIUM, GALLIUM OR INDIUM, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF AS LUMINOPIHORE

(54) Titre : COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX, DE SOUFRE ET D'ALUMINIUM, DE GALLIUM OU D'INDIUM, SON PROCÉDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME LUMINOPIHORE

(57) Abstract: The invention concerns a compound based on at least an element A selected among alkaline-earths, at least an element B selected among aluminium, gallium or indium, sulphur and a doping agent capable of providing said compound with luminescent properties. The invention is characterised in that it is in the form of a mixture of a majority crystallographic phase of type AB<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and a crystallographic phase of type B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Said compound is prepared by a method which consists in: forming a solution or a suspension comprising salts or sols of elements A, B and doping agent, in a proportion such that the atomic ratio B/(A+doping agent) is at least 2.06; spray drying the solution or suspension; sulphidizing the resulting product. Said compound can be used as luminophore, in particular in cathodoluminescence.(57) Abrégé : L'invention concerne un composé à base d'au moins un élément A choisi parmi les alcalino-terreux, d'au moins un élément B choisi parmi l'aluminium, le gallium ou l'indium, de soufre et d'un dopant susceptible de conférer des propriétés de luminescence audit composé, qui est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un mélange d'une phase cristallographique majoritaire de type AB<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et d'une phase cristallographique de type B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ce composé est préparé par un procédé dans lequel on forme une solution ou une suspension comprenant des sels ou des sols des éléments A, B et du dopant, dans une proportion telle que le rapport atomique B/(A + dopant) soit d'au moins 2,06; on sèche par atomisation la solution ou la suspension; on sulfure le produit ainsi obtenu. Ce composé peut être utilisé comme luminophore, notamment en cathodoluminescence.

WO 02/100976 A1

COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX, DE SOUFRE ET  
D'ALUMINIUM, DE GALLIUM OU D'INDIUM, SON PROCEDE DE  
PREPARATION ET SON UTILISATION COMME LUMINOPHORE

5

La présente invention concerne un composé à base d'un alcalino-terreux, de soufre et d'aluminium, de gallium ou d'indium, son procédé de préparation et son utilisation comme luminophore.

10 Les domaines de la luminescence et de l'électronique connaissent actuellement des développements importants. On peut citer comme exemple de ces développements, la mise au point des systèmes cathodoluminescents pour les nouvelles techniques de visualisation et d'éclairage. Une application concrète est celle du remplacement des écrans de télévision actuels par des écrans plats. Ces nouvelles applications nécessitent des matériaux  
15 luminophores présentant des propriétés de plus en plus améliorées.

Comme luminophores on connaît en particulier les thiogallates d'alcalino-terreux. Ces produits peuvent être préparés notamment par atomisation d'une solution ou d'une suspension des éléments constitutifs du thiogallate autres que le soufre puis par sulfuration du produit atomisé. Les produits ainsi  
20 obtenus présentent déjà de bonnes propriétés de luminescence.

L'objet de l'invention est d'améliorer encore ces propriétés.

Dans ce but, le composé de l'invention est un composé à base d'au moins un élément A choisi parmi les alcalino-terreux, d'au moins un élément B choisi parmi l'aluminium, le gallium ou l'indium, de soufre et d'un dopant  
25 susceptible de conférer des propriétés de luminescence audit composé, et il est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un mélange d'une phase cristallographique majoritaire de type  $AB_2S_4$  et d'une phase cristallographique de type  $B_2S_3$ .

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un tel composé qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 30
- on forme une solution ou une suspension comprenant des sels ou des sols des éléments A, B et du dopant, dans une proportion telle que le rapport atomique  $B/(A+dopant)$  soit d'au moins 2,06;
  - on sèche par atomisation la solution ou la suspension;
  - 35 - on sulfure le produit obtenu à l'étape précédente.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation comme luminophore, notamment en cathodoluminescence, d'un composé tel que décrit plus haut.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est un diagramme RX d'un composé selon l'invention;
- 5 - la figure 2 est un diagramme RX d'un composé selon l'art antérieur.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence pour l'ensemble de la description, est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Comme indiqué plus haut, le composé de l'invention est à base des  
10 éléments A, B, de soufre et d'un dopant.

A est un alcalino-terreux (groupe IIa de la classification périodique).

A peut être tout particulièrement le strontium. A peut être aussi le magnésium, le calcium ou le baryum.

B peut être l'aluminium, le gallium ou l'indium. B peut être plus  
15 particulièrement le gallium.

L'invention concerne aussi les composés dans lesquels A représente plusieurs alcalino-terreux. De même, B peut représenter une combinaison d'au moins deux des éléments aluminium, gallium ou indium.

Le composé de l'invention comprend un ou plusieurs dopants. On entend  
20 ici par dopant tout élément pouvant conférer des propriétés de luminescence au composé de l'invention. Ces dopants sont bien connus dans la technique concernée ici. Sans vouloir être limité par une théorie, on peut penser que le dopant vient en substitution de l'alcalino-terreux A. La quantité de dopant est habituellement d'au plus 10% atomique par rapport à l'élément alcalino-  
25 terreux. Plus particulièrement, ce dopant peut être choisi parmi le manganèse divalent, les terres rares divalentes et le groupe comprenant les terres rares trivalentes en combinaison avec un alcalin. Dans le cas des terres rares trivalentes, la présence d'un alcalin est nécessaire pour compenser l'excès de charge dû à la terre rare. L'alcalin peut être plus particulièrement le sodium.

30 Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Le dopant peut être plus particulièrement l'euporium II, l'ytterbium II ou le cérium III en combinaison avec un alcalin.

35 Selon un mode de réalisation particulier, le composé de l'invention est un thiogallate de strontium dopé, ce dopant pouvant être tout particulièrement l'euporium II.

La caractéristique essentielle du composé de l'invention est sa structure cristallographique telle que mise en évidence par la diffraction des rayons X. Plus précisément, le composé de l'invention présente une phase cristallographique majoritaire du type  $AB_2S_4$  et une phase cristallographique de type  $B_2S_3$ . Les proportions respectives de ces phases peuvent varier. La phase de type  $B_2S_3$  doit être présente dans une proportion suffisante pour pouvoir être mise en évidence sur un diagramme de rayons X.

Cette proportion de phase  $B_2S_3$  va dépendre des quantités respectives des éléments A, B et de dopant mis en œuvre lors de la préparation du composé. Ainsi, le composé de l'invention peut être obtenu par un procédé dans lequel on met en œuvre les éléments A, B et le dopant dans une proportion telle que le rapport atomique  $B/(A+dopant)$  soit d'au moins 2,06, de préférence au moins 2,1. Ce rapport peut être plus particulièrement compris entre 2,06 et 2,25.

Le composé de l'invention peut présenter en outre un certain nombre de caractéristiques additionnelles qui vont maintenant être décrites.

Le composé peut être constitué de particules de taille moyenne d'au plus  $10\mu m$ . Pour l'ensemble de la description les caractéristiques de taille et de granulométrie sont mesurées par la technique de diffraction laser (répartition en volume).

Selon une variante avantageuse de l'invention, le composé peut présenter une répartition granulométrique resserrée. Ainsi, l'indice de dispersion  $\sigma/m$  est d'au plus 0,7. Il peut être plus particulièrement d'au plus 0,6.

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  $d_{84}$ ;
- $d_{16}$  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.

Les composés de l'invention peuvent être constitués de particules de forme sensiblement sphérique et dont le diamètre correspond aux tailles moyennes qui ont été données ci-dessus.

Selon une autre variante de l'invention, le composé de l'invention peut présenter une faible teneur résiduelle en oxygène. Cette teneur résiduelle peut

être d'au plus 1,5%, plus particulièrement d'au plus 1%. Elle est exprimée en poids d'oxygène par rapport au poids total du composé.

Selon encore une autre variante de l'invention, les particules constituant le composé peuvent aussi comprendre une couche de revêtement d'oxyde transparent, de préférence uniforme et d'épaisseur contrôlée .

Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur la particule sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente description concernant cette variante, doit être entendu comme couvrant également des oxydes du type hydraté.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium  $ZrSiO_4$  (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon une variante préférée, la couche enrobante est à base de silice. De manière encore plus avantageuse, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement, constituée de silice.

Un procédé de préparation du composé de l'invention va maintenant être décrit.

La première étape de ce procédé consiste à former une solution ou une suspension comprenant des sels ou des sols des éléments A, B et du dopant.

On utilise habituellement des sels inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures ou encore les hydroxydes. On peut éventuellement utiliser des sels organiques mais il est préférable dans ce cas d'employer des sels présentant peu d'atomes de carbone, comme des acétates.

Les sels sont mis dans un milieu liquide, de préférence l'eau, pour former une solution ou une suspension.

Comme indiqué plus haut, et de manière à obtenir un composé présentant une phase cristallographique  $B_2S_3$ , on utilise une quantité de réactifs telle que l'élément B soit en excès par rapport à la stœchiométrie. Plus précisément, le rapport atomique  $B/(A+dopant)$  doit être d'au moins 2,06, de préférence d'au moins 2,1. Ce rapport peut être plus particulièrement compris entre 2,06 et 2,25.

L'étape suivante consiste à sécher la solution ou la suspension préalablement préparée. Ce séchage se fait par atomisation.

On entend par séchage par atomisation un séchage par pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également  
5 utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en œuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

10 On notera que l'on peut également mettre en œuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type mis au point par la Demanderesse et décrit notamment dans les demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent  
15 dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des trajectoires hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz au mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une  
20 double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines gouttelettes, du mélange initial, et d'autre part le séchage des gouttelettes obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ) des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'éventuels risques de surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds.

25 En ce qui concerne le réacteur flash mentionné plus haut, on pourra notamment se référer à la figure 1 de la demande de brevet français 2 431 321.

Celui-ci est constitué d'une chambre de combustion et d'une chambre de contact composée d'un bicône ou d'un cône tronqué dont la partie supérieure  
30 diverge. La chambre de combustion débouche dans la chambre de contact par un passage réduit.

La partie supérieure de la chambre de combustion est munie d'une ouverture permettant l'introduction de la phase combustible.

35 D'autre part la chambre de combustion comprend un cylindre interne coaxial, définissant ainsi à l'intérieur de celle-ci une zone centrale et une zone périphérique annulaire, présentant des perforations se situant pour la plupart vers la partie supérieure de l'appareil. La chambre comprend au minimum six perforations distribuées sur au moins un cercle, mais de préférence sur

plusieurs cercles espacés axialement. La surface totale des perforations localisées dans la partie inférieure de la chambre peut être très faible, de l'ordre de 1/10 à 1/100 de la surface totale des perforations dudit cylindre interne coaxial.

5 Les perforations sont habituellement circulaires et présentent une épaisseur très faible. De préférence, le rapport du diamètre de celles-ci à l'épaisseur de la paroi est d'au moins 5, l'épaisseur minimale de la paroi étant seulement limitée par les impératifs mécaniques.

10 Enfin, un tuyau coudé débouche dans le passage réduit, dont l'extrémité s'ouvre dans l'axe de la zone centrale.

La phase gazeuse animée d'un mouvement hélicoïdal (par la suite appelée phase hélicoïdale) est composée d'un gaz, généralement de l'air, introduit dans un orifice pratiqué dans la zone annulaire, de préférence cet orifice est situé dans la partie inférieure de ladite zone.

15 Afin d'obtenir une phase hélicoïdale au niveau du passage réduit, la phase gazeuse est de préférence introduite à basse pression dans l'orifice précité, c'est-à-dire à une pression inférieure à 1 bar et plus particulièrement à une pression comprise entre 0,2 et 0,5 bar au-dessus de la pression existant dans la chambre de contact. La vitesse de cette phase hélicoïdale est  
20 généralement comprise entre 10 et 100 m/s et de préférence entre 30 et 60 m/s.

Par ailleurs, une phase combustible qui peut être notamment du méthane, est injectée axialement par l'ouverture précitée dans la zone centrale à une vitesse d'environ 100 à 150 m/s.

25 La phase combustible est enflammée par tout moyen connu, dans la région où le combustible et la phase hélicoïdale sont en contact.

Par la suite, le passage imposé des gaz dans le passage réduit se fait suivant un ensemble de trajectoires confondues avec des familles de génératrices d'un hyperboloïde. Ces génératrices reposent sur une famille de  
30 cercles, d'anneaux de petite taille localisés près et au-dessous du passage réduit, avant de diverger dans toutes les directions.

On introduit ensuite le mélange à traiter sous forme de liquide par le tuyau précité. Le liquide est alors fractionné en une multitude de gouttes, chacune d'elle étant transportée par un volume de gaz et soumise à un  
35 mouvement créant un effet centrifuge. Habituellement, le débit du liquide est compris entre 0,03 et 10 m/s.

Le rapport entre la quantité de mouvement propre de la phase hélicoïdale et celle du mélange liquide doit être élevé. En particulier il est d'au moins 100

et de préférence compris entre 1000 et 10000. Les quantités de mouvement au niveau du passage réduit sont calculées en fonction des débits d'entrée du gaz et du mélange à traiter, ainsi que de la section dudit passage. Une augmentation des débits entraîne un grossissement de la taille des gouttes.

5 Dans ces conditions, le mouvement propre des gaz est imposé dans sa direction et son intensité aux gouttes du mélange à traiter, séparées les unes des autres dans la zone de convergence des deux courants. La vitesse du mélange liquide est de plus réduite au minimum nécessaire pour obtenir un flot continu.

10 L'atomisation se fait généralement avec une température de sortie du solide comprise entre 90°C et 300°C.

Le produit ainsi obtenu à l'issue de l'atomisation peut être éventuellement désaggloméré, par exemple par micronisation.

15 La dernière étape du procédé consiste à sulfurer le produit obtenu à l'issue du séchage.

Cette sulfuration peut être effectuée en faisant réagir le produit obtenu à l'étape précédente avec du sulfure de carbone, du sulfure d'hydrogène ou avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone. La réaction de sulfuration est conduite à une température comprise entre 600°C et 20 1000°C, de préférence entre 800°C et 900°C.

Dans le cas d'un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone, les proportions respectives de CS<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>S peuvent varier dans de larges proportions. Habituellement, le débit de gaz sulfurant (CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ou CS<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) est choisi de telle sorte que la quantité de CS<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>S 25 injectée dans le système pendant la réaction, c'est à dire entre le début de la montée en température (début du cycle thermique) et la fin du palier haute température soit suffisante pour transformer la totalité du précurseur en sulfure. Généralement, un rapport molaire ( [gaz sulfurant] / [A] + [B] ) supérieur à 4 permet de répondre à cette exigence.

30 Le gaz sulfurant peut être mis en œuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote.

La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du sulfure désiré.

35 A l'issue du chauffage, on récupère le sulfure formé qui constitue le composé de l'invention.

Dans le cas de la préparation d'un composé selon une des variantes décrites plus haut et comprenant un oxyde transparent, le procédé de préparation consiste essentiellement à mettre en contact le composé initial

avec un précurseur de l'oxyde transparent précité et à précipiter l'oxyde transparent. On entend par composé initial, le composé tel qu'obtenu à la suite du procédé de préparation et de sulfuration décrit plus haut et après désagglomération éventuelle.

5 Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du composé qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, d'un fluorure alcalin ou d'un fluorure d'ammonium qui peut jouer le rôle de catalyseur de la condensation du silicate. On introduit  
10 ensuite l'alkyl-silicate. On peut encore effectuer une préparation par réaction du composé, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le composé, un aluminate et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en  
15 faisant réagir le composé, un sel d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension hydroalcoolique du composé un sel de titane d'une part tel que  $TiCl_4$ ,  $TiOCl_2$  ou  $TiOSO_4$ , et une base d'autre part. On peut aussi  
20 opérer par exemple par hydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par cohydrolyse ou coprécipitation d'une suspension du composé en présence d'un composé organométallique du zirconium, par  
25 exemple un alcoxyde de zirconium comme l'isopropoxyde de zirconium.

Le composé de l'invention peut être utilisé comme luminophore, notamment en cathodoluminescence, c'est à dire dans des applications mettant en œuvre des excitations du type électronique. Dans ce cas, il peut être utilisé dans la fabrication de tout dispositif fonctionnant sous ce principe  
30 comme les écrans plats FED ou VFD, les écrans à projection, les écrans de télévision. Ce composé peut aussi être employé comme luminophore photoluminescent, par exemple dans les pcLEDs (phosphors converted Light Emission Diode) où l'excitation peut être comprise entre 350nm et 470nm.

La mise en œuvre des composés de l'invention dans ce type de  
35 dispositifs se fait selon des techniques bien connus, par exemple par dépôt sur les écrans par sédimentation, sérigraphie ou électrophorèse.

L'invention s'applique enfin aux dispositifs précités mettant en œuvre la cathodoluminescence ou la photoluminescence et comprenant un composé selon l'invention.

Des exemples vont maintenant être donnés.

5 Dans ces exemples, la granulométrie a été déterminée selon la technique laser précitée en utilisant un appareil Coulter<sup>®</sup> LS 230. On précise en plus que la mesure a été effectuée sur une dispersion du produit dans une solution aqueuse à 0,1% en poids d'hexamétaphosphate de sodium et qui a préalablement subi un passage à la sonde à ultra-sons (sonde avec embout  
10 de 13mm de diamètre, 20KHz, 120W) pendant 3 minutes.

Par ailleurs, les conditions de mesure de photoluminescence des produits sont les suivantes.

Les mesures de photoluminescence sont réalisées à l'aide d'une source lumineuse qui émet entre 200 et 800 nm. L'appareil de mesure comprend en  
15 excitation un double monochromateur placé avant l'échantillon afin que l'excitation de l'échantillon soit monochromatique.

Les mesures de rendement sont réalisées en comparant l'intensité des spectres d'émission au maximum du pic d'émission (533 nm). La forme et la position spectrale du spectre d'émission sont indépendantes de la composition  
20 chimique du produit et de la longueur d'onde d'excitation dans toute la gamme spectrale étudiée. Seule l'intensité du spectre est modifiée. Cette émission correspond à la bande 4f-5d de l'euporium divalent dans un environnement SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Les spectres d'émission sont obtenus en fixant la longueur d'onde  
25 d'excitation à 254nm et 460nm. Ces spectres sont corrigés de l'absorption des réseaux présents dans le spectrofluorimètre et de la variation de sensibilité du photomultiplicateur.

#### EXEMPLE 1

30 Cet exemple concerne la préparation d'un composé de formule (Sr<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>)Ga<sub>2,1</sub>S<sub>4</sub>.

Un mélange de nitrates de gallium, de strontium et d'euporium dans les proportions correspondantes à celles du composé recherché est atomisé sur un appareil LEA 100<sup>®</sup> du type réacteur "flash" décrit ci-dessus. La  
35 température d'entrée de l'air est de 500°C alors que la température de sortie de l'air est de 200°C.

40g de la poudre obtenue sont placés dans une nacelle en silice qui est ensuite mise en rotation dans un four de sulfuration (3t/mn). Le mélange

gazeux réactionnel est constitué d'argon (52% en volume), de CS<sub>2</sub> (23%) et d'H<sub>2</sub>S (25%). Le débit du mélange gazeux est de 1,7l/mn.

Le cycle thermique est le suivant : montée à 8°C/min de l'ambiante jusqu'à 870°C puis palier de 10 minutes, puis descente à 5°C/min sous argon.

5 Le produit se présente sous la forme d'une poudre contenant majoritairement la phase SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et des traces de la phase Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La phase Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est détectée en RX en particulier par sa raie 100 à 3,20Å soit 2θ=27,86 avec une anode en cuivre de longueur d'onde 1,5418 Å. Le diagramme RX correspondant est celui de la figure 1, la raie 100 étant repérée par une flèche.  
10 La taille moyenne des particules est de 3,4µm. L'indice de dispersion est de 0,6.

#### EXEMPLE 2 COMPARATIF

On procède comme dans l'exemple 1 mais on prépare un composé de  
15 formule (Sr<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>)Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> sans excès stœchiométrique de gallium. Le diagramme RX du produit (Figure 2) montre qu'il est phasiquement pur.

Le produit de l'exemple 1 présente par rapport à celui de l'exemple 2 un rendement de photoluminescence à 254nm et 460nm qui est multiplié par 1,7 pour chacune de ces deux longueurs d'onde.

20

#### EXEMPLES 3 A 5

On procède comme dans l'exemple 1 mais en faisant varier la quantité de gallium. Ainsi pour les exemples 3, 4 et 5, on utilise le gallium dans les proportions correspondantes à celles des composés (Sr<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>)Ga<sub>2+x</sub>S<sub>4</sub>  
25 dans lesquels les valeurs de x sont de 0,06; 0,14 et 0,2 respectivement.

Les produits se présentent sous la forme d'une poudre contenant majoritairement la phase SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et des traces de la phase Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La raie 100 de la phase Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> détectée en RX a une intensité croissante lorsque x varie de 0,06 à 0,2.

30 On compare les rendements de photoluminescence à 254nm de ces produits par rapport à celui de l'exemple 2. Pour les produits 3, 4 et 5, c'est à dire pour les valeurs de x respectives de 0,06; 0,14 et 0,2, le rendement est multiplié par 1,6; 1,7 et 1,7 respectivement par rapport au produit de l'exemple comparatif. Les rendements à 460nm sont multipliés par les mêmes facteurs  
35 respectifs.

**REVENDEICATIONS**

1. Composé à base d'au moins un élément A choisi parmi les alcalino-terreux, d'au moins un élément B choisi parmi l'aluminium, le gallium et l'indium, de soufre et d'un dopant susceptible de conférer des propriétés de luminescence audit composé, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un mélange d'une phase cristallographique majoritaire de type  $AB_2S_4$  et d'une phase cristallographique de type  $B_2S_3$ .
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément B est le gallium.
- 10 3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'élément A est le strontium.
4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un thiogallate de strontium dopé.
5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le dopant est choisi parmi le manganèse divalent, les terres rares divalentes et le groupe comprenant les terres rares trivalentes en combinaison avec un alcalin.
6. Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le dopant est l'euporium II, l'ytterbium II ou le cérium III en combinaison avec un alcalin.
- 20 7. Composé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le dopant est une terre rare trivalente en combinaison avec le sodium.
8. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le dopant est l'euporium II.

9. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé dans lequel on met en oeuvre les éléments A, B et le dopant dans une proportion telle que le rapport atomique  $B/(A+\text{dopant})$  soit d'au moins 2,06.
10. Composé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit rapport est compris entre 2,06 et 2,25.
11. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules de taille moyenne d'au plus 10  $\mu\text{m}$ .
- 10 12. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,7.
13. Composé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit indice de dispersion est d'au plus 0,6.
14. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules de forme sphérique.
15. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il présente une teneur résiduelle en oxygène d'au plus 1,5%.
16. Composé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite teneur résiduelle en oxygène est d'au plus 1%.
- 20 17. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il répond à la formule  $(\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{Ga}_{2+x}\text{S}_4$  dans laquelle  $x = 0,06; 0,1; 0,14$  ou 0,2.

18. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que les particules le constituant comprennent une couche de revêtement d'oxyde transparent.

19. Composé selon la revendication 18, caractérisé en ce que ladite couche de revêtement est une couche d'oxyde de silicium, d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de zirconium, d'oxyde de titane, de silicate de zirconium ou d'un oxyde de terres rares.

20. Procédé de préparation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- 10 - on forme une solution ou une suspension comprenant des sels ou des sols des éléments A, B et du dopant, dans une proportion telle que le rapport atomique  $B/(A+\text{dopant})$  soit d'au moins 2,06;
- on sèche par atomisation la solution ou la suspension; et
- on sulfure le produit obtenu à l'étape précédente.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'on sulfure le produit issu de l'atomisation en le faisant réagir avec du sulfure de carbone ou avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction avec le sulfure de carbone ou avec le mélange gazeux précité à une température comprise entre 600°C et 1000°C.

20 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce qu'on utilise comme sels des nitrates.

24. Utilisation comme luminophore d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

25. Utilisation selon la revendication 24, en cathodoluminescence ou en photoluminescence.

26. Dispositif mettant en oeuvre la cathodoluminescence ou la photoluminescence, caractérisé en ce qu'il comprend un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

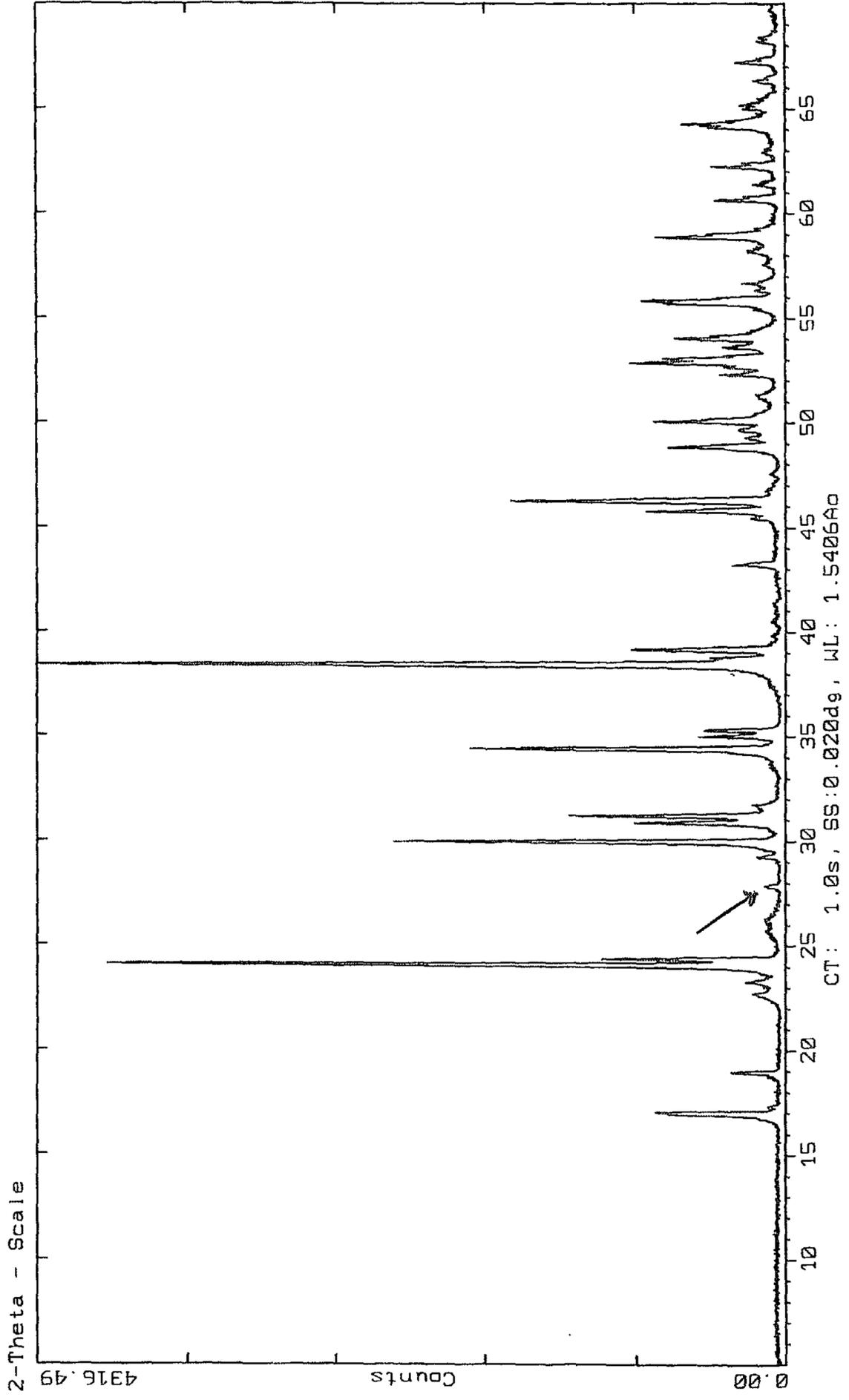


Figure 1

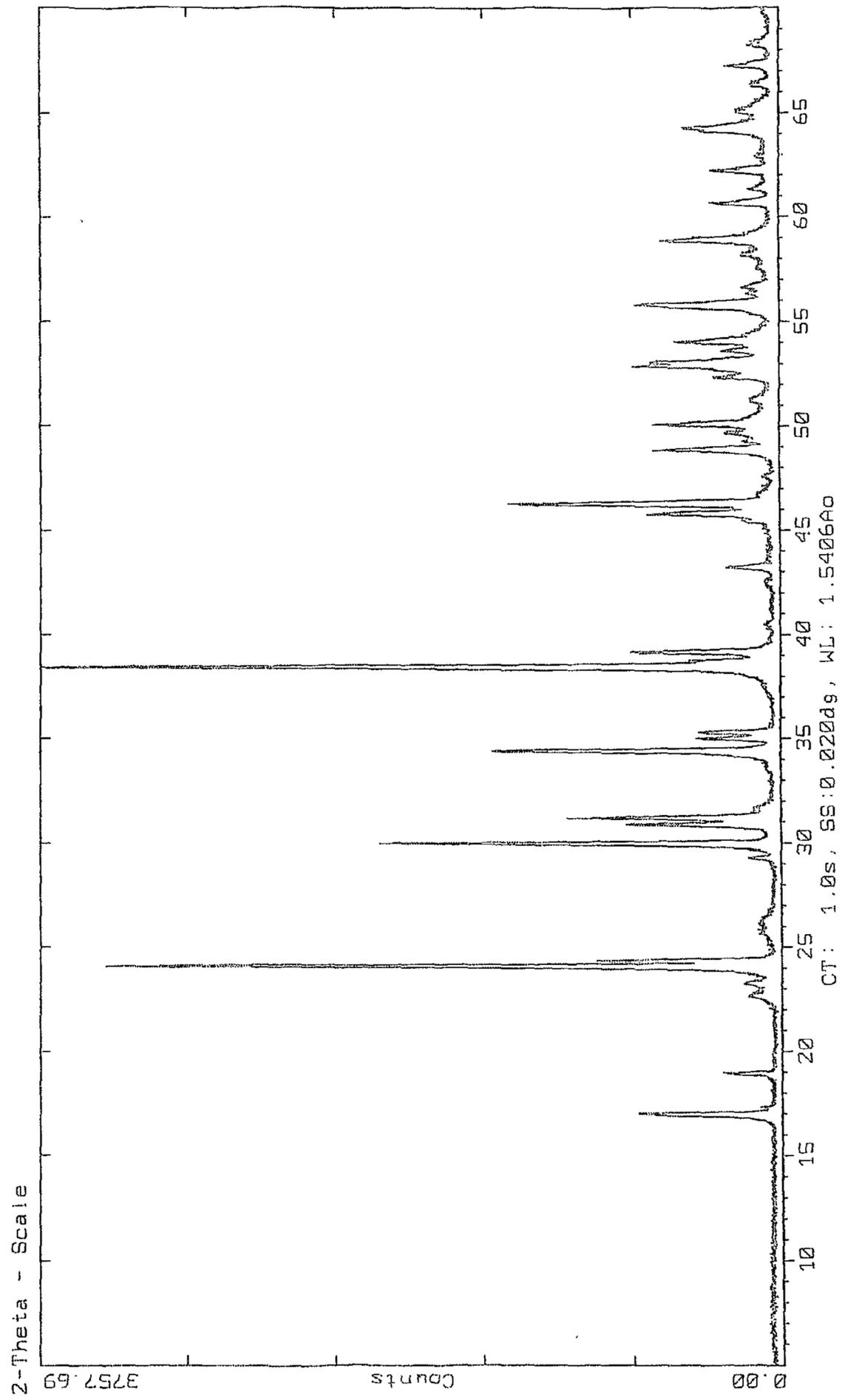


Figure 2