PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 : C01B 35/12	A2	(11) Numéro de publication internationale: **WO 00/14014**
		(43) Date de publication internationale: 16 mars 2000 (16.03.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02073

(22) Date de dépôt international: 31 août 1999 (31.08.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98 11036 3 septembre 1998 (03.09.98) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F–92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: ARCHAMBAULT, Valérie [FR/FR]; 186, avenue de Versailles, F–75016 Paris (FR). HUGUENIN, Denis [FR/FR]; 12, rue Poncelet, F–92600 Asnières–sur–Seine (FR).

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F–92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

(54) Title: LANTHANUM, LUTETIUM, YTTRIUM OR GADOLINIUM BORATE COMPRISING TWO DOPING AGENTS AND ITS PRECURSOR, USE IN PLASMA OR X–RAY SYSTEMS

(54) Titre: BORATE DE LANTHANE, DE LUTECIUM, D'YTTRIUM OU DE GADOLINIUM COMPRENANT DEUX DOPANTS ET SON PRECURSEUR, UTILISATION DANS LES SYSTEMES A PLASMA OU A RAYONS X

(57) Abstract

The invention concerns a lanthanum, lutetium, yttrium or gadolinium borate comprising two doping agents, said borate precursor, and the use of said borate in plasma or X–ray systems. Said rare earth borate corresponds to the formula $LnBO_3$, wherein Ln represents one or several rare earths selected among lanthanum, lutetium, yttrium and gadolinium, and it further comprises at least a first element selected among trivalent elements capable of capturing electrons such as europium, samarium, thulium and ytterbium and at least a second element selected among europium II and the trivalent elements capable of capturing defect electrons, such as cerium, terbium, praseodymium, bismuth, lead, antimony, chromium and iron.

(57) Abrégé

L'invention concerne un borate de lanthane, de lutécium, d'yttrium ou de gadolinium comprenant deux dopants, le précurseur de ce borate et l'utilisation du borate dans les systèmes à plasma ou à rayons X. Le borate de terre rare de l'invention répond à la formule $LnBO_3$, où Ln représente une ou plusieurs terres rares choisies parmi le lanthane, le lutécium, l'yttrium et le gadolinium, et il comprend en outre au moins un premier élément choisi parmi les éléments trivalents susceptibles de capter des électrons comme l'europium, le samarium, le thulium et l'ytterbium et au moins un second élément choisi parmi l'europium II et les éléments trivalents susceptibles de capter des trous, comme le cérium, le terbium, le praséodyme, le bismuth, le plomb, l'antimoine, le chrome et le fer.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

BORATE DE LANTHANE, DE LUTECIUM, D'YTTRIUM OU DE GADOLINIUM COMPRENANT DEUX DOPANTS ET SON PRECURSEUR, UTILISATION DANS LES SYSTEMES A PLASMA OU A RAYONS X

RHODIA CHIMIE

La présente invention concerne un borate de lanthane, de lutécium, d'yttrium ou de gadolinium comprenant deux dopants, son précurseur et son utilisation dans les systèmes à plasma ou à rayons X.

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.

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.

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, émettant dans le domaine du visible avec un bon rendement.

Comme matériaux appropriés de ce type on connaît des borates de terres rares. Toutefois, il apparaît nécessaire de trouver des produits présentant un rendement lumineux encore augmenté.

L'objet de l'invention est donc de procurer des matériaux à rendement lumineux amélioré.

Dans ce but, le borate de terre rare de l'invention répond à la formule $LnBO_3$ et il est caractérisé en ce que Ln représente une ou plusieurs terres rares choisies parmi le lanthane, le lutécium, l'yttrium et le gadolinium, et en ce qu'il comprend en outre au moins un premier élément choisi parmi les éléments trivalents susceptibles de capter des électrons et au moins un second élément choisi parmi les éléments trivalents susceptibles de capter des trous et l'europium II.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un tel borate de terre rare qui est caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre

rare et des éléments précités avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse, et on calcine le produit de la réaction.

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.

Le borate de l'invention est à base d'une ou plusieurs terres rares Ln qui peuvent former avec le bore la matrice du produit. Ln représente au moins une terre rare choisie parmi le lanthane, le lutécium, l'yttrium et le gadolinium ou une combinaison d'au moins deux de ces terres rares. Dans le cas d'une combinaison, les proportions respectives des différentes terres rares peuvent être quelconques. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'yttrium et le gadolinium sont présents en combinaison.

Le borate de l'invention comprend en outre un premier et un second élément additionnel, ces éléments pouvant jouer le rôle de dopants.

Comme indiqué plus haut, le premier élément est choisi parmi les éléments trivalents susceptibles de capter des électrons. Il s'agit d'un élément dont la section efficace de capture des électrons est supérieure à la section efficace de capture des trous.

Comme premier élément on peut citer plus particulièrement l'europium, le samarium, le thulium et l'ytterbium, ces éléments pouvant être pris seuls ou en combinaison.

La teneur en europium et/ou en samarium peut être comprise de préférence entre 2% et 25% et plus particulièrement entre 4 et 15%. Cette teneur est exprimée en mole d'europium et/ou de samarium par rapport aux moles de l'ensemble des terres rares et des éléments additionnels ou dopants précités du borate, c'est à dire le rapport $[D_1]/[\Sigma(Ln+D_1+D_2)]$, D_1 désignant le premier élément ou la somme des premiers éléments (dans le cas présent l'europium et/ou le samarium) et D_2 désignant le deuxième élément ou la somme des autres deuxièmes éléments. L'europium utilisé comme dopant est ici l'europium III.

La teneur en thulium peut être comprise de préférence entre 0,1% et 5% et celle en ytterbium peut être comprise de préférence entre 1% et 2,5%. Les teneurs en thulium et ytterbium sont exprimées de la même manière que celle donnée précédemment pour l'europium et le samarium.

Le borate de l'invention comprend, en combinaison avec le premier élément ou dopant, au moins un second élément choisi parmi l'europium II et les éléments trivalents susceptibles de capter des trous. Il s'agit là d'un élément dont la section efficace de capture des trous est supérieure à la section efficace de capture des électrons.

Ce second élément peut notamment être choisi parmi le cérium, le terbium, le praséodyme, le bismuth, le plomb, l'antimoine, le chrome et le fer, ces éléments pouvant être pris seuls ou en combinaison.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le premier élément précité peut être l'europium et le second le terbium. On peut mentionner plus particulièrement le borate d'yttrium et de gadolinium en combinaison, comprenant en outre de l'europium et du terbium. Selon un autre mode de réalisation particulier, on peut citer le borate de lanthane comprenant le thulium comme premier élément et le terbium comme second élément. Selon un troisième mode particulier de l'invention, le premier élément peut être le thulium et le second le cérium, le borate pouvant être dans ce cas un borate de gadolinium notamment.

La teneur globale en deuxième élément peut être de préférence comprise entre 5ppm et 1000ppm en mole du deuxième élément, teneur exprimée elle aussi en mole par rapport aux moles de l'ensemble des terres rares et des éléments précités du borate, c'est à dire par le rapport $[D_2]/[\Sigma(Ln+D_1+D_2)]$. Cette teneur peut être plus particulièrement comprise entre 10ppm et 500ppm et encore plus particulièrement entre 30ppm et 100ppm.

Dans le cas du troisième mode de réalisation précité, c'est à dire le borate comprenant du thulium et du cérium, la teneur en cérium peut varier de préférence dans entre 0,1% et 15%, notamment entre 0,5% et 10% et encore plus particulièrement entre 5 et 10%. La teneur en thulium peut être comprise notamment entre 5ppm et 5000ppm et plus particulièrement entre 50 et 5000ppm.

Le borate peut se présenter sous forme de particules dont les tailles peuvent varier dans de larges proportions. Toutefois, le diamètre médian en volume des particules est généralement d'au plus 10µm, plus particulièrement d'au plus 5µm et, encore plus particulièrement, il peut être compris entre 0,5 et 5µm.

Pour l'ensemble de la description, les valeurs de diamètre médian et d'indice de dispersion, indice qui sera mentionné plus loin, sont les valeurs obtenues en mettant en oeuvre la technique de diffraction laser en utilisant un granulomètre du type Coulter LS 230.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le borate de l'invention peut se présenter sous une morphologie spécifique, c'est à dire sous forme de particules cubiques, parallélépipèdiques (plaquettes) ou sphériques. La forme des particules dépend de la nature de la terre rare constitutive du borate. Dans le cas du lanthane et du lutécium, le borate se présente plutôt sous forme parallélépipédique ou sous forme de plaque, dans le cas de l'yttrium sous forme sphérique et sous forme cubique pour la combinaison des terres rares yttrium et gadolinium. Par ailleurs, le borate peut présenter un indice de dispersion d'au plus 0,8. Cet indice peut être plus particulièrement d'au plus

0,7 et encore plus particulièrement d'au plus 0,6. Il est possible, dans le cadre de la présente invention, d'obtenir des produits présentant un indice de dispersion de 0,4 ou 0,5.

On entend par indice de dispersion le rapport :

$\sigma/m = (d_{90}-d_{10})/2d_{50}$

dans lequel :

- d_{90} est le diamètre équivalent pour lequel le passant est égal à 90%;
- d_{10} est le diamètre équivalent pour lequel le passant est égal à 10%;
- d_{50} est le diamètre médian des particules.

Les borates de l'invention peuvent être obtenus par tout procédé connu. On peut mentionner les procédés mettant en oeuvre une réaction solide/solide par mélange et fusion des précurseurs des éléments rentrant dans la composition du borate, par exemple des oxydes ou des carbonates.

Un procédé plus particulier va être décrit ci-dessous. Ce procédé s'applique plus particulièrement à la préparation d'un borate qui présente les morphologies décrites plus haut (parallélépipède ou plaque, sphère, cube) et un indice de dispersion d'au plus 0,8.

Le procédé utilise comme précurseurs de la ou des terres rares ou éléments dopants rentrant dans la composition du borate, un carbonate ou d'un hydroxycarbonate de ces terres rares ou dopants.

On peut partir d'un mélange de carbonates ou d'hydroxycarbonates de terres rares et de dopants différents ou de carbonates ou d'hydroxycarbonates mixtes de terres rares et de dopants.

Les carbonates ou hydroxycarbonates de terres rares sont des produits connus en soi et que l'on peut obtenir par exemple par précipitation d'un ou de plusieurs sels de terre rare avec du carbonate ou du bicarbonate d'ammonium. Ces carbonates ou hydroxycarbonates peuvent être utilisés directement à l'issue de la précipitation ou après un éventuel lavage et/ou séchage.

On fait réagir le carbonate ou l'hydroxycarbonate de départ avec de l'acide borique. De préférence, on conduit la réaction à chaud, par exemple à une température comprise entre 40°C et 90°C.

Selon une autre caractéristique de ce procédé, le milieu réactionnel se présente sous forme d'une solution aqueuse. Cela signifie que la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel est telle que le rapport massique eau/acide borique+carbonate soit d'au moins 300%, plus particulièrement d'au moins 600%. Ce rapport peut être encore plus particulièrement d'au moins 1000%.

On peut travailler avec un excès d'acide borique. Cet excès peut être par exemple compris entre 1% et 250% en mole (soit $[B]/[\Sigma(Ln+D_1+D_2]$ = 1,01 à 5).

Il peut être avantageux de réaliser la réaction en éliminant le CO_2 formé au cours de celle-ci. Cet élimination peut se faire par exemple en balayant le milieu réactionnel avec un gaz neutre comme l'azote. Cette variante permet d'obtenir des produits de granulométrie plus fine.

A la fin de la réaction, on obtient un précipité.

Selon une variante de l'invention, on peut effectuer un mûrissement du précipité dans le milieu réactionnel en maintenant de préférence le milieu à la même température que celle à laquelle a eu lieu la réaction. Il est aussi possible lors de ce mûrissement de maintenir constant le pH du milieu de mûrissement. Ce pH peut être fixé à une valeur donnée qui peut être, par exemple, la valeur de pH que présente le milieu réactionnel juste à la fin de la réaction, c'est à dire à la fin de l'introduction de l'acide borique. Ce maintien du pH peut se faire par addition d'une base, par exemple par addition d'une solution d'ammoniaque. Le mûrissement peut durer entre 1 et 3 heures.

Le précipité est ensuite séparé du milieu réactionnel par tout moyen connu, par exemple par filtration. Le précipité séparé est éventuellement lavé puis séché. Un des avantages du procédé décrit est qu'il permet d'obtenir un précipité qui peut facilement être filtré et lavé. Après le séchage, on peut aussi effectuer un lavage supplémentaire avec un acide dilué, par exemple de l'acide nitrique pour éliminer les traces possibles de carbonate n'ayant pas totalement réagi.

Le précipité est ensuite calciné.

Cette calcination permet d'obtenir le borate. Elle se fait généralement à une température comprise entre 500 et 1400°C, plus particulièrement entre 500 et 1100°C. Il est tout à fait possible de réaliser cette calcination sous air. Bien entendu, on peut mettre en oeuvre pour cette calcination des atmosphères réductrices (hydrogène par exemple) ou neutre (argon) ou des mélanges de celles-ci.

La calcination permet aussi de développer les propriétés de luminescence du produit. On calcinera à une température d'autant plus haute que l'on souhaite des propriétés de luminescence élevées.

Une variante de l'étape de calcination peut être mentionnée. Cette variante consiste à mélanger avec de l'acide borique le précipité séché, dans une proportion d'acide qui peut être de l'ordre de 5% à 15% massique par exemple. On effectue ensuite la calcination à une température qui peut être comprise entre 900°C et 1100°C par exemple. Cette variante permet d'avoir un borate à bonnes performances de luminescence à une température de calcination relativement peu élevée.

L'invention concerne aussi une composition précurseur du borate qui vient d'être décrit ci-dessus. Cette composition est caractérisée en ce qu'elle est à base de bore, d'une ou de plusieurs terres rares choisies parmi le lanthane, le lutécium, l'yttrium et le gadolinium, d'au moins un premier élément choisi parmi les éléments trivalents

susceptibles de capter des électrons et au moins un second élément choisi parmi l'europium II et les éléments trivalents susceptibles de capter des trous et en ce qu'elle est susceptible de donner, après calcination, un borate de terre rare de formule $LnBO_3$, Ln représentant la ou les terres rares précitées, ledit borate comprenant en outre au moins un premier élément précité et au moins un deuxième élément précité. Le premier élément peut être choisi parmi l'europium, le samarium, le thulium et l'ytterbium et le second élément parmi le cérium, le terbium, le praséodyme, le bismuth, le plomb, l'antimoine, le chrome et le fer.

Cette composition peut être préparée par mélange de composés de bore, des terres rares et des autres éléments précités, ces composés étant choisis parmi ceux qui permettent à la suite de la calcination d'obtenir le borate recherché. Ces composés des terres rares et des autres éléments peuvent être des oxydes ou des carbonates par exemple.

La composition peut être aussi préparée par un procédé plus particulier du type décrit plus haut pour le borate. Ce procédé est caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate d'au moins une terre rare précitée, d'au moins un premier élément précité et d'au moins un second élément précité avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse et, éventuellement, on lave et/ou on sèche le produit de la réaction. Tout ce qui a été dit plus haut pour ce procédé, jusqu'à l'obtention, la séparation, éventuellement le lavage et/ou le séchage, s'applique aussi ici. Le précipité tel qu'obtenu est à base d'un hydroxyborocarbonate d'une ou des terres rares précitées, qui peut être représenté par la formule $LnB(OH)_4CO_3$, d'un hydroxyborocarbonate d'au moins d'un premier élément précité et d'un hydroxyborocarbonate d'au moins un second élément précité.

Cette composition à base d'hydroxyborocarbonates peut présenter les mêmes caractéristiques de morphologie (particules cubiques, parallélépipèdiques (plaquettes) ou sphériques) et de granulométrie (taille de particules et indice de dispersion d'au plus 0,8 notamment) qui ont été décrites ci-dessus concernant le borate.

La calcination de la composition précurseur se fait à une température suffisante, par exemple, comme décrit plus haut, d'au moins 500°C, pour transformer cette composition en borate.

L'invention concerne par ailleurs l'utilisation du borate décrit précédemment comme luminophore dans tout procédé de visualisation et d'éclairage mettant en oeuvre une excitation plasma. On entend par là les procédés qui mettent en oeuvre des conditions qui sont celles des systèmes à plasma, c'est à dire utilisant un gaz émettant après ionisation un rayonnement correspondant au moins à des longueurs d'onde situées entre environ 100nm et environ 200nm, plus particulièrement entre 140nm et 200nm.

L'invention couvre aussi les systèmes de visualisation et d'éclairage de ce type qui contiennent un borate selon l'invention à titre de luminophore.

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

Le borate de l'invention peut aussi être utilisé dans tout système mettant en oeuvre un rayonnement X. On entend par rayonnements X ceux constitués de photons dont l'énergie est comprise entre environ 10 et environ 100Kev.

L'invention couvre aussi les systèmes de visualisation à rayonnement X, on peut mentionner les systèmes d'imagerie, notamment d'imagerie médicale.

La mise en oeuvre du borate dans la fabrication des systèmes à plasma ou à rayonnement X se fait selon des techniques bien connues par exemple par sérigraphie, électrophorèse ou sédimentation.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLES 1 A 4

On prépare des produits dont la composition finale est la suivante, les teneurs en éléments dopants étant exprimées de la manière donnée plus haut :

Exemple 1 (comparatif) : $Y_{0,726}Gd_{0,218}Eu_{0,056}BO_3$

Exemple 2 : produit de même composition que l'exemple 1 mais avec 70ppm de terbium.

Exemple 3 (comparatif) : $Y_{0,79}Gd_{0,15}Eu_{0,06}BO_3$

Exemple 4 : produit de même composition que l'exemple 3 mais avec 50ppm de praséodyme.

Préparation :

On prépare à chaud (60°C), une suspension de carbonate de l'ensemble des terres rares (Ln) rentrant dans la composition des produits par ajout, en 1 heure, de 1,31l d'une solution à 1,3M/l de bicarbonate d'ammonium sur 1,50l de solution d'un mélange de nitrates de terres rares, convenablement agitée, de concentration 0,7 M/l, dans des proportions telles que le rapport molaire CO3/Ln soit égal à 1,6.

Puis, dans le même milieu, toujours sous agitation et à chaud, on ajoute en 30 minutes une solution d'acide borique à 0,8M/l de telle sorte que le rapport molaire B/Ln soit égal à 1,5. On laisse ensuite mûrir la suspension obtenue en maintenant la température à 60°C et le pH à 4,6 minimum par ajout d'une solution d'ammoniaque 6N.

Après cette phase de mûrissement de 3 heures, on obtient un précipité blanc qu'on sépare par filtration, puis on effectue un lavage par de l'eau déminéralisée.

Le produit humide est ensuite séché à 60°C pendant une nuit, puis calciné dans un four à moufle (sous air) à 1100°C pendant 2 heures, en présence de 15% d'H_3BO_3, afin d'obtenir le borate de terres rares.

La granulométrie a été déterminée pour le produit de l'exemple 2 selon la technique Coulter précitée. On précise en plus que la mesure a été effectuée sur une dispersion du produit calciné 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 de 12mm de diamètre, 450W) pendant 3 minutes. Le produit de l'exemple 2 présente un diamètre médian de 2,3µm et un indice de dispersion de 0,48.

Propriétés :

On mesure l'intensité du pic d'émission à 597nm sous excitation X (RX : 30KV) des borates préparés, sous forme poudre, en fonction de la teneur en second élément (terbium ou praséodyme). Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple	Teneur en second élément (ppm)	Intensité d'émission à 597nm (unité arbitraire)
1	0	100
2	70	130
3	0	100
4	50	125

On mesure avec un spectromètre VUV l'intensité du pic d'émission à 150nm sous excitation plasma des produits des exemples 1 et 2 sous forme poudre. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Exemple	Teneur en second élément (ppm)	Intensité d'émission à 150nm (unité arbitraire)
1	0	4200
2	70	5100

EXEMPLES 5 ET 6

On prépare de la manière indiquée dans les exemples précédents deux produits de composition donnée ci-dessous :

Exemple 5 (comparatif) : $Gd_{0,98}Ce_{0,02}BO_3$

Exemple 6 : $Gd_{0,99}Ce_{0,005}Tm_{0,005}BO_3$

On mesure l'intensité du pic d'émission à 597nm sous excitation X (RX : 30KV) des borates préparés, sous forme poudre. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Exemple	Intensité
5	0,186
6	0,196

On constate que l'intensité de l'émission d'un composé dopé à 0,5% de cérium et 0,5% de thulium est supérieure à celle d'un composé à 2% de cérium.

REVENDICATIONS

1- Borate de terre rare de formule $LnBO_3$, caractérisé en ce que Ln représente une ou plusieurs terres rares choisies parmi le lanthane, le lutécium, l'yttrium et le gadolinium, et en ce qu'il comprend en outre au moins un premier élément choisi parmi les éléments trivalents susceptibles de capter des électrons et au moins un second élément choisi parmi l'europium II et les éléments trivalents susceptibles de capter des trous.

2- Borate selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier élément est choisi parmi l'europium, le samarium, le thulium et l'ytterbium et le second élément est choisi parmi le cérium, le terbium, le praséodyme, le bismuth, le plomb, l'antimoine, le chrome et le fer.

3- Borate selon la revendication 2, caractérisé en ce que le premier élément est le thulium et le second élément est le cérium.

4- Borate selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en premier élément europium ou samarium est comprise entre 2% et 25% en mole d'europium ou de samarium par rapport aux moles de l'ensemble des terres rares et des éléments précités du borate.

5- Borate selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en thulium est comprise entre 0,1% et 5% en mole de thulium par rapport aux moles de l'ensemble des terres rares et des éléments précités du borate.

6- Borate selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en ytterbium est comprise entre 1% et 2,5% en mole d'ytterbium par rapport aux moles de l'ensemble des terres rares et des éléments précités du borate.

7- Borate selon l'une des revendications 1, 2 et 4 à 6, caractérisé en ce que la teneur en second élément précité est comprise entre 5ppm et 1000ppm en mole de second élément par rapport aux moles de l'ensemble des terres rares et des éléments précités et plus particulièrement entre 10ppm et 500ppm.

8- Borate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Ln représente l'yttrium et le gadolinium en combinaison.

9- Borate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier élément précité est l'europium et le second élément précité est le terbium ou le praséodyme.

10- Borate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Ln représente le lanthane, le premier élément précité est le thulium et le second élément précité est le terbium.

11- Borate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules cubiques, parallélépipèdiques ou sphériques et en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,8.

12- Composition précurseur caractérisée en ce qu'elle est à base de bore, d'une ou de plusieurs terres rares choisies parmi le lanthane, le lutécium, l'yttrium et le gadolinium, d'au moins un premier élément choisi parmi les éléments trivalents susceptibles de capter des électrons et au moins un second élément choisi parmi l'europium II et les éléments trivalents susceptibles de capter des trous et en ce qu'elle est susceptible de donner, après calcination, un borate de terre rare de formule $LnBO_3$, Ln représentant la ou les terres rares précitées, ledit borate comprenant en outre au moins un premier élément précité et au moins un deuxième élément précité.

13- Composition précurseur selon la revendication 12, caractérisée en ce que le premier élément est choisi parmi l'europium, le samarium, le thulium et l'ytterbium et le second élément est choisi parmi le cérium, le terbium, le praséodyme, le bismuth, le plomb, l'antimoine, le chrome et le fer.

14- Composition précurseur selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce qu'elle est à base d'un hydroxyborocarbonate d'une ou des terres rares précitées, d'un hydroxyborocarbonate d'au moins d'un premier élément précité et d'un hydroxyborocarbonate d'au moins un second élément précité.

15- Procédé de préparation d'un borate de terre rare selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare et des éléments précités avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse, et on calcine le produit de la réaction.

16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on forme le milieu réactionnel en utilisant de l'eau dans un rapport massique eau/acide borique+carbonate ou hydroxycarbonate d'au moins 300%, plus particulièrement d'au moins 600%.

17- Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que l'on conduit la réaction en éliminant le CO_2 formé au cours de celle-ci.

18- Procédé de préparation d'une composition précurseur selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate d'au moins une terre rare précitée, d'au moins un premier élément précité et d'au moins un second élément précité avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse et, éventuellement, on lave et/ou on sèche le produit de la réaction.

19- Procédé de visualisation mettant en oeuvre une excitation plasma ou un rayonnement X, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de luminophore un borate selon l'une des revendications 1 à 11.

20- Système de visualisation mettant en oeuvre une excitation plasma ou un rayonnement X, caractérisé en ce qu'il comprend à titre de luminophore un borate selon l'une des revendications 1 à 11.