

## **SYNTHESE BASSE TEMPERATURE DU GALLATE DE ZINC**

*C. Beauger<sup>1,2</sup>, P. Grosseau<sup>2</sup>, B. Guilhot<sup>2</sup>, D. Huguenin<sup>3</sup> et P. Iacconi<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>LPES-CRESA Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, F-06108 Nice, Cedex 2

<sup>2</sup>SPIN-CRESA Ecole des Mines de Saint-Etienne, 158, Cours Fauriel F-42023 St-Etienne, Cedex 2

<sup>3</sup>Rhodia, 52, rue de la Haie Coq, F-93308 Aubervilliers, Cedex, France

(Reçu le 21 Octobre, 1998; accepté après corrections le 21 Juin, 1999)

### **Abstract**

The dependence of the firing conditions on the crystal structure formation of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  has been investigated. The effects of temperature and atmosphere were examined and gave evidence of the instability of the zinc gallate under a reducing atmosphere at temperatures above  $600^\circ\text{C}$ . A new preparation route has allowed to synthesize  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  at low-temperature, right from  $300^\circ\text{C}$ , avoiding the decomposition of the matrix during the annealing.

**Keywords:** DTA, synthesis route, zinc gallate

### **Introduction**

Le gallate de zinc dopé au manganèse,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ , est un luminophore potentiellement utilisable comme composante verte des systèmes de visualisation sous vide de type écran plat. Il possède en effet la propriété d'émettre son rayonnement sous excitation électronique à faible tension d'accélération (électrons lents) [1, 2].

Actuellement les sulfures sont massivement employés dans le domaine des écrans de visualisation fluorescents sous vide [3–5]. Cependant, ils émettent, sous bombardement électronique, des gaz corrosifs [2] endommageant non seulement le luminophore lui-même, ce qui entraîne une baisse de son efficacité, mais aussi certains éléments des écrans.

Le gallate de zinc pourrait avantageusement remplacer ce type de luminophore.

Ce composé appartient à la famille des spinelles [6] de formule brute  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . D'une façon générale, on distingue deux grandes familles : les spinelles 4–2, où  $A$  est un cation tétravalent,  $B$  un cation divalent, et les spinelles 2–3, où  $A$  est divalent et  $B$  trivalent.

Le gallate de zinc appartient à cette dernière famille. Sa structure repose sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$ , formant un sous-réseau CFC les sites tétraédriques et octaédriques étant occupés par les cations.

On définit deux cas limites pour l'occupation des sites : la structure spinelle normale, notée (A)[B<sub>2</sub>]O<sub>4</sub>, dans laquelle les cations divalents *A* occupent les sites tétraédriques, les cations trivalents *B* les sites octaédriques, et la structure inverse, notée (B)[A,B]O<sub>4</sub>, où les cations *B* occupent les sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques, l'autre moitié étant occupée par les cations *A*. Entre ces deux cas limites existent toute une série de distribution de sites possible, symbolisée par la notation : (A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>)[A<sub>x</sub>B<sub>2-x</sub>]O<sub>4</sub>, *x* étant le degré d'inversion. La répartition des cations sur les deux types de site dépend, entre autre, de la taille des cations, de leur structure électronique et de l'énergie électrostatique du site.

Le gallate de zinc semble d'après de nombreux auteurs [5, 7–11] cristalliser en spinelle normale.

Aujourd'hui, le gallate de zinc est le plus souvent synthétisé par réaction solide–solide entre l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de gallium Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à haute température (1100°C) et sous air.

La préparation du luminophore nécessite un dopage au manganèse, réalisé par ajout au mélange initial, d'oxyde ou de nitrate de manganèse. Celui-ci étant incorporé à l'état trivalent et les caractéristiques recherchées étant conférées par Mn<sup>2+</sup>, une calcination sous atmosphère réductrice ou un recuit réducteur est indispensable.

Or, nous avons pu mettre en évidence le caractère dégradant d'un tel traitement, qui conduit à la décomposition du gallate de zinc à haute température.

L'objectif de cette étude est donc de mettre au point un nouveau mode de synthèse à basse température. L'originalité consiste à utiliser un mélange atomisé de nitrates de zinc et de gallium comme précurseur.

Nous avons dans un premier temps étudié le comportement thermique du précurseur, sous différentes atmosphères, au cours de la formation de la phase spinelle du gallate de zinc.

Nous avons ensuite synthétisé cette phase dans un four tubulaire horizontal sous atmosphère contrôlée et étudié l'influence de la température et de l'atmosphère de calcination sur la précipitation de celle-ci.

## Résultats expérimentaux

### *Comportement thermique*

#### Mode opératoire

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé un couplage entre différents appareils d'analyse : une thermobalance (Setaram microbalance B111), un calorimètre différentiel à balayage (Setaram G111) et un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (Bio Rad FTS-85).

Le calorimètre différentiel (ACD) permet de mettre en évidence d'éventuelles transformations thermiques. La thermogravimétrie (TG) simultanée permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon et d'associer toute variation aux transformations détectées par l'A.C.D. Enfin, les gaz émis lors du traitement thermique sont analysés en

sortie de four par spectrométrie infra-rouge, afin de caractériser les produits de décomposition.

Nous avons ainsi étudié le comportement thermique du précurseur sous atmosphère neutre (Ar), oxydante ( $O_2$ ) et réductrice (Ar+ $H_2$  2%), depuis la température ambiante jusqu'à  $600^\circ C$ .

### Résultats

Les résultats obtenus font apparaître des comportements différents suivant que nous opérons sous balayage de gaz oxydant ou neutre d'une part et réducteur d'autre part (Figs 1 à 4).

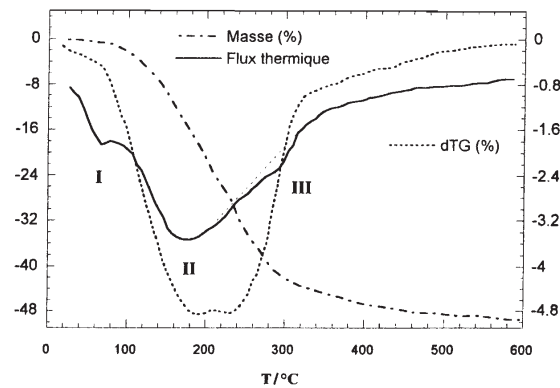


Fig. 1 TG-ACD du précurseur sous  $O_2$

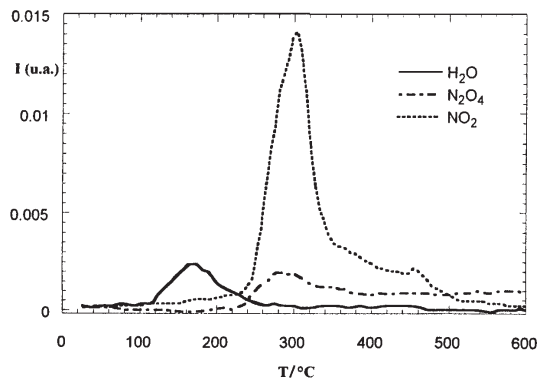


Fig. 2 Suivi des gaz issus de l'ACD, sous  $O_2$

Dans les deux cas nous observons une première étape identique jusqu'à  $350^\circ C$  :

- 1 pic endothermique sans perte de masse, vers  $70^\circ C$  (I).
- 1 pic endothermique beaucoup plus intense et large entre  $90$  et  $340^\circ C$  (II), comportant un épaulement centré sur  $300^\circ C$  (III).

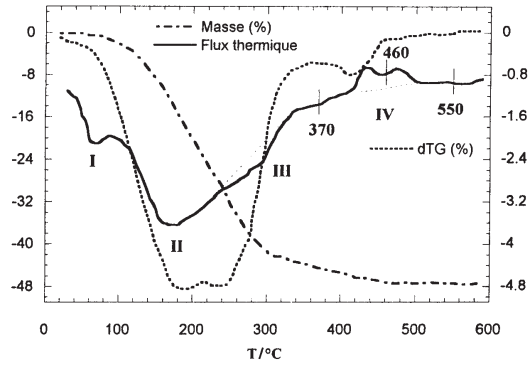


Fig. 3 TG-ACD du précurseur sous Ar+H<sub>2</sub> 2%

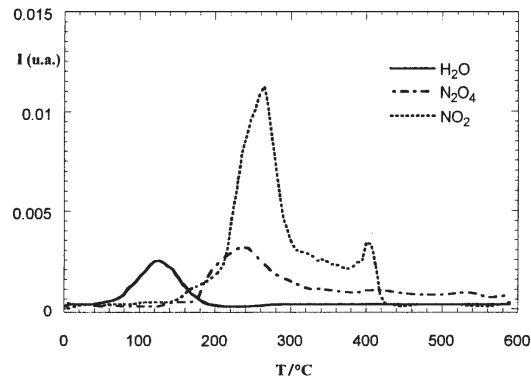


Fig. 4 Suivi des gaz issus de l'ACD, sous Ar+H<sub>2</sub> 2%

Au delà de 350°C, la calcination effectuée sous atmosphère réductrice se distingue par la présence de deux pics exothermiques autour de 430 et 470°C (IV). Le premier de ces deux pics est accompagné d'une perte de masse, dont la manifestation est bien visible sur la courbe dérivée de la perte de masse (DTG) (Fig. 3).

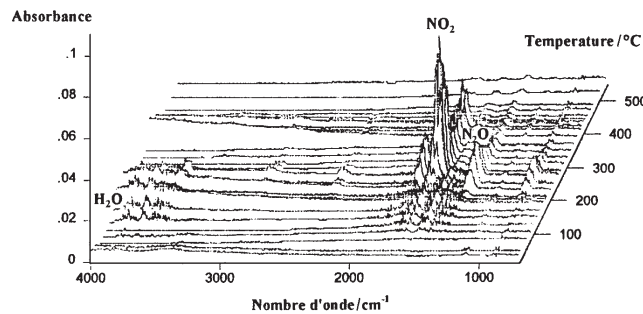


Fig. 5 Spectres I.R.T.F. des gaz issus de l'ACD sous Ar+H<sub>2</sub> 2%

L'analyse des gaz par spectrométrie infra-rouge (Fig. 5) permet d'identifier, dans tous les cas, un départ d'eau correspondant au second pic endothermique (II), immédiatement suivi d'un départ de  $\text{NO}_2$ , d'abord sous forme de dimère  $\text{N}_2\text{O}_4$  puis de monomère, correspondant à l'épaulement (III).

La perte de masse précédant les deux pics exothermiques correspond, d'après les spectres I.R., à un nouveau départ de  $\text{NO}_2$  (Figs 4 et 5) beaucoup moins marqué sous atmosphère oxydante (Fig. 2).

### Discussion

Le pic endothermique I n'est associé à aucune perte de masse. Il correspond donc à une transformation sans dégagement gazeux, ce qui est confirmé par l'analyse spectrométrique. Ce pic peut selon toute vraisemblance être associé à la fusion du nitrate de zinc hydraté dont la température est de  $36,4^\circ\text{C}$  pour le nitrate de zinc hexahydraté et de  $45,5^\circ\text{C}$  pour le trihydraté [12].

Le 'pic' endothermique II correspond aux départs d'eau et d'oxyde d'azote

L'interprétation des deux pics exothermiques apparaissant sous atmosphère réductrice est plus délicate. Nous avons donc essayé de caractériser les produits en présence au cours de ce phénomène, à  $370$ ,  $460$  et  $550^\circ\text{C}$  (Figs 6 et 7).

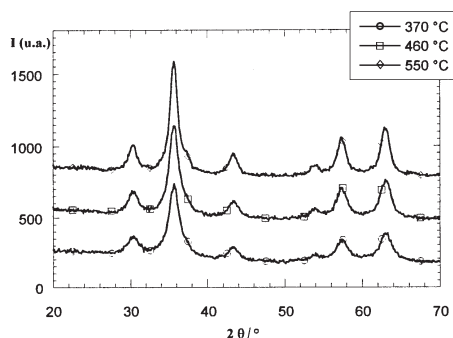


Fig. 6 Diffractogramme des produits obtenus à  $370$ ,  $460$  et  $550^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}+\text{H}_2$  2%

Au vu des diffractogrammes, nous constatons d'une part que la phase spinelle a précipité avant le premier pic exothermique et d'autre part qu'il n'y a pas de modification notable de structure au cours du phénomène. L'intensité et la définition des pics augmentent avec la température de traitement.

Ces pics exothermiques (IV) ne correspondent pas à la précipitation de la phase spinelle

L'analyse I.R. fait apparaître une différence entre les produits traités à  $370$  et  $460^\circ\text{C}$  (Fig. 7) : nous observons une forte diminution de l'intensité de la bande de vibration

du groupement  $\text{NO}_3$ , ce qui est en accord avec le départ de  $\text{NO}_2$  observé entre ces deux températures (Figs 4 et 5).

Sous oxygène nous observons également une diminution de l'intensité de la bande de vibration du groupement  $\text{NO}_3^-$  plus faible, correspondant au départ de  $\text{NO}_2$  vers  $460^\circ\text{C}$  (Fig. 2).

Le second départ de  $\text{NO}_2$  n'est donc pas conditionné par le phénomène exothermique, puisqu'il apparaît également sous  $\text{O}_2$ . Il est beaucoup plus important sous argon hydrogéné que sous oxygène.

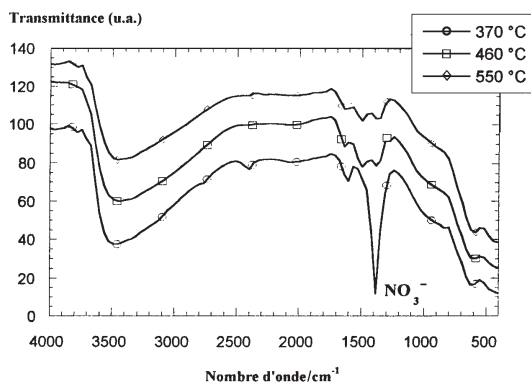


Fig. 7 Spectres I.R. du précurseur traité à 370, 460 et  $550^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}+\text{H}_2$  2%

La formation du gallate de zinc par calcination du mélange étudié s'accompagne d'un départ d'eau, suivi d'un double départ de peroxyde d'azote, le second précédant, sous  $\text{Ar}+\text{H}_2$  2%, une transformation exothermique dont nous n'avons pu à ce jour donner une interprétation.

### Synthèse

#### Mode opératoire

Nous avons utilisé les mêmes atmosphères, neutre oxydant et réductrice, que pour l'étude du comportement thermique, mais nous avons pu ici travailler jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ .

Toutes les calcinations ont été effectuées dans les mêmes conditions, suivant le programme de température suivant : une montée en température à  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  jusqu'à la température de calcination, un palier de trois heures puis une descente jusqu'à la température ambiante, toujours à  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  (il n'y a pas d'évolution du système au delà de trois heures de calcination).

Afin de s'affranchir des problèmes de diffusion de gaz dans le lit de poudre, nous avons traité une quantité de précurseur relativement faible, en rapport avec la taille du creuset utilisé, et sensiblement toujours voisine de 300 mg.

Nous avons suivi l'évolution de la masse pour les différentes températures de calcination et analysé par diffractométrie de rayons X les produits synthétisés.

### Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux sont reportés sur les Figs 8 à 11.

Là encore, deux comportements différents apparaissent selon le caractère réducteur de l'atmosphère de calcination.

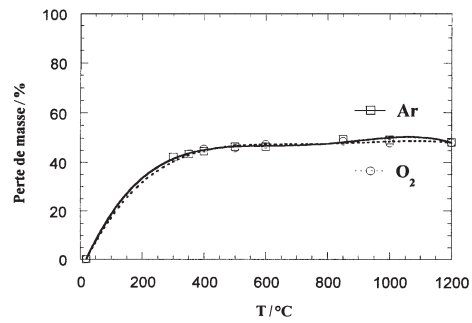


Fig. 8 Perte de masse observée sous O<sub>2</sub> et Ar

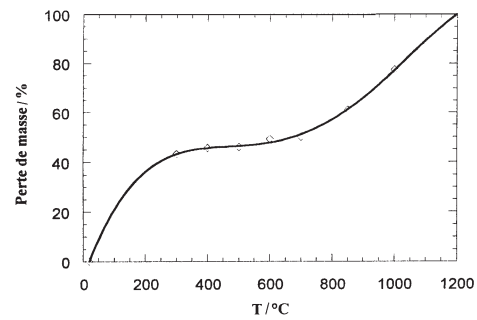


Fig. 9 Perte de masse observée sous Ar+H<sub>2</sub> 2%

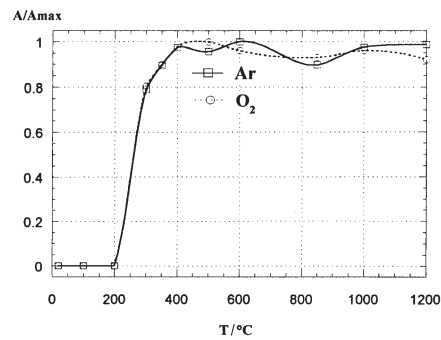
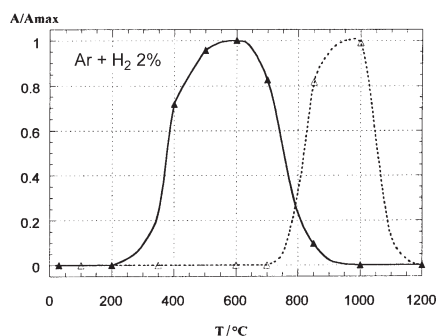


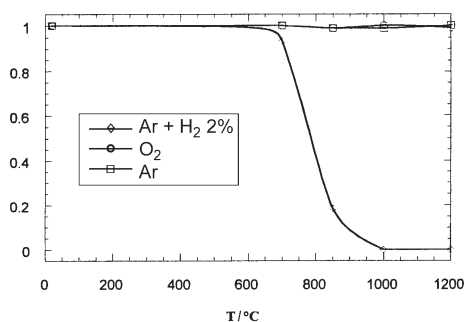
Fig. 10 Précipitation de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Dans tous les cas, jusqu'à 600°C, nous observons la précipitation de la phase spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , avec une perte de masse voisine de 49% (Figs 8 et 9).

Cette phase reste stable au delà, au moins jusqu'à 1200°C, sous atmosphère oxydante et neutre (Fig. 10).



**Fig. 11** Précipitation de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (—) et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (.....)



**Fig. 12** Rapport Zn/Ga en fonction de la température de calcination

Au contraire, sous atmosphère réductrice, la phase spinelle disparaît au delà de 600°C (Fig. 11), pour donner naissance, après 700°C, à un oxyde de gallium, seule phase cristallisée. Cette transformation est accompagnée d'une nouvelle perte de masse (Fig. 9).

Afin d'interpréter cette nouvelle perte de masse, nous avons mesuré, en micro-analyse X, les taux de zinc et de gallium contenus dans les produits obtenus après calcination à 700, 850 et 1000°C (Fig. 12).

Nous observons bien un départ de zinc au cours des calcinations menées sous atmosphère réductrice au delà de 600°C.

Ce résultat est confirmé par l'analyse D.R.X. du dépôt formé sur les parois du four dans les mêmes conditions de traitement, dépôt constitué de zinc métallique et d'oxyde de zinc.

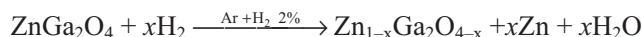
Ce phénomène déjà observé par I. J. Hsieh *et al.* [5], a été attribué à l'évaporation du zinc, sa pression de vapeur saturante étant supérieure à celle du gallium.



La décomposition du gallate de zinc procède vraisemblablement d'un départ de zinc de la structure jusqu'à atteinte de la limite de solubilité en défauts du solide, limite au delà de laquelle on observe la formation d'oxyde de gallium.

Un mécanisme en deux étapes peut ainsi être proposé :

Dans un premier temps, départ de zinc conduisant à un gallate sous stoechiométrique :



Puis, au delà d'un taux de défauts critique, décomposition du gallate et formation de l'oxyde de gallium :



## Conclusion

L'obtention du gallate de zinc dépend fortement de l'atmosphère de calcination. Sous atmosphère neutre et oxydante, la phase spinelle précipite dès 400°C et reste stable jusqu'à 1200°C. Sous atmosphère réductrice, la phase spinelle précipite jusqu'à 600°C mais se décompose ensuite pour donner au delà de 700°C un oxyde de gallium Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cette étude a démontré d'une part, la possibilité de préparer ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à basse température, et d'autre part, l'extrême sensibilité de cette phase à une atmosphère réductrice. Ce dernier point est d'autant plus important que la création de défauts, consécutive à ce traitement, a des incidences néfastes sur les propriétés opto-électroniques du matériau.

Ce nouveau procédé a en outre abouti à une amélioration des propriétés opto-électroniques du gallate de zinc dopé au manganèse, que nous avons décrit dans un article précédent [13].

## Références

- 1 A. Vecht, D. W. Smith, S. S. Chadha, C. S. Gibbons, J. Koh and D. Morton, *J. Vac. Technol. B*, 12 (1994) 781.
- 2 L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2198.
- 3 Shigeo Itoh, Hitoshi Toki, Yoshitaka Sato, Kiyoshi Morimoto and Takao Kishino, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1509.
- 4 M. Poort, D. Cetin, A. Meijerink and G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2179.
- 5 K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 3735.
- 6 R. J. Hill, J. R. Graig and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals*, 4 (1979) 317.
- 7 S. Greenwald, S. J. Pickart and F. H. Grannis, *J. of Chemical Physics*, 22 (1954) 1597.
- 8 H. St. C. O'Neil and A. Navrotsky, *American Mineralogist*, 68 (1983) 181.
- 9 J. Hornstra and E. Keulen, *Philips Res. Repts.*, 27 (1972) 76.
- 10 C. W. W. Hoffman and J. J. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 63.
- 11 T. Abritta and F. H. Black, *Journal of Luminescence*, 48/49 (1991) 558.
- 12 *Handbook of Chemistry and Physics*, 78<sup>ème</sup> Edition. CRC Press, Boca Raton, New York 1997-98.
- 13 C. Beauger, P. Grosseau, B. Guilhot, D. Huguenin and P. Iaconi, *Electrochemical Society Proc.*, Pennington (N.J.) (1998) 235.