



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

Pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : CHIMIE*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

Présentée par

**Noha HAKMEH**

Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
Equipe Verres et Céramiques

---

**Elaboration et  
caractérisation de  
luminophores et  
céramiques optiques  
IR à base  
d'(oxy)sulfures**

**Thèse soutenue à Rennes  
Le 10 juillet 2014**

Devant le jury composé de :

**Alain BRAUD**

Maître de Conférences,  
CIMAP-ENSICAEN / *rapporteur*

**Bernard MOINE**

Directeur de Recherche CNRS,  
Institut Lumière Matière  
Université Claude Bernard Lyon 1 / *rapporteur*

**Christophe COUREAU**

Responsable R&D,  
CoorsTek Advanced Materials France / *examineur*

**Jean-Luc ADAM**

Directeur de Recherche CNRS,  
Université de Rennes 1 / *examineur*

**Odile MERDRIGNAC-CONANEC**

Maître de Conférences,  
Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

**Xiang-Hua ZHANG**

Directeur de Recherche CNRS  
Université de Rennes 1 / *co-directeur de thèse*



***A la mémoire de mon frère Antoine qui nous manque tant***

***A mes parents***

***A mes sœurs et mon frère***



# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Equipe Verres et Céramiques de l'UMR CNRS 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) de l'Université de Rennes 1, dans le groupe Matériaux Azotés et Céramiques.

Je tiens avant tout à remercier Madame Odile Merdrignac-Conanec, Maître de Conférences à l'Université de Rennes 1 et Monsieur Xiang-Hua Zhang, Directeur de Recherche CNRS, pour avoir dirigé ces recherches et permis de mener à bien mes travaux pendant ces trois années.

Je remercie tout particulièrement Odile pour la confiance qu'elle m'a accordée, son encadrement scientifique, sa grande disponibilité, sa sympathie et les nombreux échanges que nous avons eus.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Jean-Luc Adam, Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1, Directeur de l'ISCR, pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Toute ma gratitude s'adresse à Monsieur Bernard Moine, Directeur de Recherche CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, ainsi qu'à Monsieur Alain Braud, Maître de Conférences, ENSICAEN, qui m'ont fait l'honneur de référer ce travail.

Je remercie également Monsieur Christophe Coureau, Responsable R&D, CoorsTek Advanced Materials France, d'avoir accepté de faire partie des membres du jury.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail. J'adresse donc mes remerciements à :

- Pr. J. Fernandez et Pr. R. Balda, du Département de Physique Appliquée et Ecole Supérieure d'Ingénierie de Bilbao (Espagne), pour les mesures de l'effet laser aléatoire sur des poudres d'oxysulfures dopées par des terres rares.
- Dr A. Braud et Dr J.-L. Doualan, du Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR6252 CNRS-CEA-Université de Caen, pour les mesures des propriétés spectroscopiques sur des poudres de sulfure de calcium et lanthane dopées néodyme.
- Bertrand Lefeuvre, équipes Chimie du Solide et Matériaux (CSM) et Organométalliques: Matériaux et Catalyse (OMC) de l'ISCR, pour les analyses réalisées par ICP-OES.
- Joseph Le Lannic, Francis Gouttefangeas et Loïc Joanny du Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA), pour les analyses réalisées par EDS et MEB.
- Christophe Chlique, ancien doctorant du groupe Matériaux Azotés et Céramiques, pour les connaissances qu'il m'a transmises, son aide et sa gentillesse.

- Bo Fan, ancien doctorant de l'équipe Verres et Céramiques, pour les mesures des durées de vie effectuées sur nos poudres d'oxysulfures dopées.
- François Cheviré, du groupe Matériaux Azotés et Céramiques, pour la réalisation des affinements des profils des diagrammes de diffraction des rayons X.

Mes sincères remerciements à l'ensemble des membres permanents de l'équipe Verres et Céramiques, ainsi qu'aux doctorants et post-doctorants.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du groupe Matériaux Azotés et Céramiques, les permanents, Odile Merdrignac-Conanec, Franck Tessier, Ronan Lebullenger, Nathalie Herbert, Michel Lecroc, François Cheviré et Jean Rocherullé, et les doctorants Baptiste Polteau et Arnaud Valour. Je les remercie tous pour leur soutien au quotidien, leur convivialité et leur gentillesse. Je garderai de très bons souvenirs de ces trois années, grâce à vous tous.

Merci à tous mes amis, qui ont su me soutenir et m'encourager pour arriver jusqu'au bout de cette thèse, en particulier, Nada Marquise et Rim Makhoul. Je n'oublierai jamais les bons moments passés ensemble.

Je ne serai pas là sans eux; ils m'ont permis de réaliser mon rêve et de concrétiser mon projet professionnel. Un grand MERCI à mes parents, Jeannette et Gebrayel, que j'aime énormément.

Pour finir, je remercie chaleureusement mes sœurs, Claudia Daoud et Rosie Hakmeh, qui ont toujours cru en moi, qui m'ont constamment motivée et soutenue malgré la distance.

Merci pour votre soutien sans faille et votre amour...

## ***Sommaire***



**Introduction générale-----7****Chapitre I****I. Etude bibliographique et théorique-----15**

I.1.	Poudres luminescentes dopées par des ions de terres rares.....	16
I.1.1.	Généralités .....	16
I.1.2.	Influence de la matrice hôte .....	16
I.1.3.	Choix des ions dopants.....	17
I.1.3.1.	Couple $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .....	17
I.1.3.2.	Néodyme .....	19
I.1.4.	Phénomènes de conversion d'énergie dans des poudres luminescentes .....	20
I.1.4.1.	Up-conversion .....	20
I.1.4.2.	Down shifting.....	22
I.1.4.3.	Applications .....	23
I.2.	Céramiques Infrarouges pour l'optique .....	25
I.2.1.	Généralités .....	25
I.2.2.	Élaboration des céramiques transparentes .....	25
I.2.2.1.	Propriétés structurales et optiques.....	26
I.2.2.2.	Domaine de transparence .....	27
I.2.3.	Historique (matériaux pour la fenêtre 8-14 $\mu\text{m}$ ).....	28
I.2.3.1.	ZnS .....	28
I.2.3.2.	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$ .....	29
I.2.4.	Applications des céramiques transparentes .....	30
I.2.4.1.	Optiques passives externes pour la protection des systèmes infrarouges .....	30
I.2.4.2.	Les applications lasers (optiques actives).....	31
I.3.	Conclusion .....	33

## Chapitre II

<b>II. Techniques expérimentales d'élaboration de céramiques et de caractérisations physico-chimiques</b> .....	<b>41</b>
II.1. Elaboration des céramiques.....	42
II.1.1. Aspect théorique du frittage.....	42
II.1.1.1. Généralités.....	42
II.1.1.2. Aspect thermodynamique.....	44
II.1.1.3. Frittage en phase solide.....	46
II.1.2. Mise en forme du corps cru.....	49
II.1.3. Techniques de frittage.....	50
II.1.3.1. Frittage sous charge ou hot pressing.....	50
II.1.3.2. Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS).....	51
II.2. Techniques expérimentales de caractérisation.....	53
II.2.1. Techniques de caractérisations structurale et microstructurale.....	53
II.2.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	53
II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
II.2.2. Techniques de caractérisations chimiques.....	59
II.2.2.1. Microanalyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS).....	59
II.2.2.2. Spectrométrie d'émission optique couplée à plasma inductif (ICP-OES).....	61
II.2.3. Mesure de la densité.....	61
II.2.4. Mesure de la surface spécifique.....	62
II.2.4.1. Principe.....	62
II.2.4.2. Appareillage et mesure.....	64
II.2.5. Techniques de caractérisations optiques.....	65
II.2.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR.....	65
II.2.5.2. Spectroscopie de transmission UV-Vis.....	67
II.2.5.3. Spectroscopie de Photoluminescence.....	68
II.2.5.4. Mesure de l'effet laser.....	70

## Chapitre III

<b>III. Luminescence d'ions de terre rares dans les oxysulfures <math>\text{La}_2\text{O}_2\text{S}</math> et <math>\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}</math></b>	<b>75</b>
III.1. Oxysulfures de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et de lutécium $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	76
III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques et structurales	76
III.1.1.1. Caractéristiques physiques	76
III.1.1.2. Caractéristiques cristallographiques	76
III.1.1.3. Caractéristiques chimiques	77
III.1.2. Préparation des poudres	77
III.1.2.1. Méthodes de synthèse répertoriées dans la littérature	77
III.1.2.2. Synthèse par combustion	79
III.1.2.3. Purification des poudres	79
III.2. Étude du processus up-conversion dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$	80
III.2.1. Intérêt et motivation	80
III.2.2. Synthèse des poudres par combustion	80
III.2.3. Sulfuration sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$	81
III.2.4. Analyses des poudres	82
III.2.4.1. Diffraction des rayons X	82
III.2.4.2. Etude de la pureté de la poudre par FTIR	84
III.2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	85
III.2.5. Propriétés de luminescence	86
III.2.5.1. Spectres de transmission UV-Vis	86
III.2.5.2. Spectres de luminescence	86
III.2.5.3. Durée de vie	89
III.2.5.4. Evaluation de l'efficacité de luminescence	91
III.3. Étude de l'effet laser aléatoire dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$ et $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$	92
III.3.1. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$	92
III.3.1.1. Synthèse des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$	92

III.3.1.2. Purification et analyse des poudres .....	93
III.3.1.3. Etude de l'effet laser aléatoire .....	95
III.3.2. Lu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Nd <sup>3+</sup> .....	100
III.3.2.1. Synthèse des poudres.....	100
III.3.2.2. Analyses des poudres (DRX, FTIR) .....	100
III.3.2.3. Etude de l'effet laser .....	102
III.3.2.4. Analyse des poudres (MEB, surface spécifique).....	102
III.4. Conclusion .....	105

## Chapitre IV

### IV. Elaboration de céramiques transparentes de ZnS-----113

IV.1. Propriétés physico-chimiques et structurales .....	114
IV.1.1. Propriétés physico-chimiques .....	114
IV.1.2. Données cristallographiques .....	114
IV.1.3. Données optiques.....	116
IV.2. Synthèse des poudres .....	117
IV.2.1. Littérature.....	117
IV.2.2. Voies de synthèse utilisées.....	118
IV.2.2.1. Précipitation .....	119
IV.2.2.2. Combustion .....	120
IV.2.2.3. Réaction en bain de sel fondu .....	120
IV.2.2.4. Conditions de traitement sous H <sub>2</sub> S/N <sub>2</sub> .....	121
IV.3. Analyses des poudres .....	122
IV.3.1. Diffraction des rayons X .....	122
IV.3.2. Etude de la pureté des poudres par FTIR .....	124
IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	126
IV.3.4. Surface Spécifique .....	128
IV.4. Etude de la densification des poudres .....	129

---

IV.4.1. Etude du frittage par Hot Pressing .....	129
IV.4.2. Influence de la méthode de synthèse sur la morphologie et la densification des poudres.....	130
IV.4.2.1. Diffraction des rayons X .....	130
IV.4.2.2. Densité et aspect des échantillons .....	131
IV.4.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	132
IV.4.2.4. Transmission infrarouge .....	134
IV.4.2.5. Imagerie infrarouge frontale .....	135
IV.4.3. Etude de l'influence de la durée du palier de frittage.....	136
IV.4.3.1. Diffraction des rayons X .....	136
IV.4.3.2. Densité et aspect des échantillons .....	137
IV.4.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	138
IV.4.3.4. Transmission IR.....	138
IV.4.4. Etude de l'influence d'un pré-frittage naturel .....	139
IV.4.4.1. Aspect des échantillons .....	140
IV.4.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	141
IV.4.4.3. Transmission infrarouge .....	142
IV.5. Conclusion .....	143

## Chapitre V

<b>V. Elaboration de céramiques transparentes de <math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math> et étude de la luminescence de l'ion <math>\text{Nd}^{3+}</math> dans <math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math>.....</b>	<b>151</b>
V.1. Présentation du composé $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ .....	153
V.1.1. Propriétés physico-chimiques et structurales .....	153
V.1.1.1. Propriétés physico-chimiques .....	153
V.1.1.2. Données cristallographiques .....	153
V.1.1.3. Données optiques.....	154
V.2. Synthèse et caractérisations .....	155
V.2.1. Voies de synthèse répertoriées dans la littérature .....	155

---

V.2.1.1.	Synthèse par combustion .....	156
V.2.1.2.	Analyse des poudres.....	156
V.3.	Etude de la densification des poudres de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ .....	163
V.3.1.	Hot Pressing (ou pressage à chaud) .....	163
V.3.1.1.	Diffraction des rayons X .....	163
V.3.1.2.	Densité et aspect des échantillons .....	164
V.3.1.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	164
V.3.1.4.	Transmission infrarouge .....	165
V.3.2.	Frittage naturel suivi de Hot Pressing .....	165
V.3.2.1.	Diffraction des RX .....	166
V.3.2.2.	Densité et aspect des échantillons .....	166
V.3.2.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	167
V.4.	Etude de la luminescence de l'ion $\text{Nd}^{3+}$ dans $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ .....	168
V.4.1.	Synthèse et caractérisations .....	168
V.4.1.1.	Diffraction des rayons X .....	169
V.4.1.2.	Etude de la pureté des poudres par transmission IR .....	171
V.4.1.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	171
V.4.2.	Influence du taux de dopage sur la luminescence .....	172
V.4.2.1.	Spectres de luminescence .....	172
V.4.2.2.	Durée de vie .....	173
V.4.3.	Influence de la durée de sulfuration sur la luminescence .....	174
V.4.3.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	174
V.4.3.1.	Spectres de luminescence .....	176
V.5.	Conclusion .....	177
<b>Conclusion générale</b> .....		<b>181</b>

# ***Introduction générale***



## ***Introduction générale***

Depuis la réalisation de la première céramique transparente en alumine (Coble, 1962) puis la découverte du premier effet laser dans une céramique transparente Dy:CaF<sub>2</sub> (Carnall et al, 1966), la recherche sur les céramiques optiques s'est considérablement développée comme le prouvent leurs nombreuses applications, dans les systèmes optiques (lentilles), les blindages transparents à performances balistiques, les scintillateurs, les lasers solides ou encore dans l'industrie du luxe. C'est dans ce contexte que se positionnent les travaux menés au cours de cette thèse portant sur la recherche de matériaux optiques innovants, à base de sulfures ou d'oxysulfures, sous forme de poudres ou de massifs, pour des applications optiques actives ou passives.

La particularité de ce travail est de s'intéresser à des composés à base de sulfures, matériaux extrêmement intéressants pour l'optique du fait de leurs faibles énergies de phonons, une caractéristique clé qui les rend transparents jusque dans l'infra-rouge lointain (pour les sulfures) et qui, pour l'optique active, diminue la probabilité de désintégration non radiative, assurant un rendement élevé de fluorescence à température ambiante.

Les oxysulfures de terres rares (R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) sont bien connus pour leurs applications potentielles comme matrices hôtes luminescentes pour la sécurité, la détection infrarouge, les amplificateurs à fibre optique, les convertisseurs de fréquences, les lasers solides et l'imagerie médicale. Ils combinent de nombreuses propriétés chimiques et physiques favorables, telles qu'une faible énergie de phonons en raison de la présence des atomes de soufre, ce qui augmente le rendement quantique, une stabilité chimique élevée due aux atomes d'oxygène, une densité élevée, une insolubilité dans l'eau et une température de fusion élevée. Ces matrices ont suscité beaucoup d'intérêt et apparaissent comme prometteuses pour des applications dans l'optoélectronique, notamment grâce aux propriétés optiques des ions de terres rares. En effet, ces derniers possèdent des raies d'émissions fines qui sont peu sensibles à l'environnement cristallin, et couvrent la quasi-totalité du domaine spectral avec des longueurs d'onde allant du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet. Les performances des luminophores étant étroitement dépendantes de la présence de défauts/impuretés, le processus d'élaboration de ces derniers nécessite d'être optimisé afin d'atteindre des rendements de luminescence élevés.

Les oxysulfures auxquels nous nous sommes intéressés sont des nanoparticules d'oxysulfure de lanthane (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) co-dopées Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, au sein desquelles nous avons étudié le processus de

transfert d'énergie entre  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  produisant le phénomène d'up-conversion. Les travaux originaux menés sur des systèmes oxysulfures de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et oxysulfures de lutécium  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ , dopés  $\text{Nd}^{3+}$ , ont consisté à mettre en évidence la possibilité d'obtenir un effet laser aléatoire.

Le deuxième volet de ce travail de thèse concerne les céramiques polycristallines transparentes dans l'infra-rouge. Ces dernières appartiennent à une classe émergente de matériaux optiques susceptibles de reproduire les propriétés optiques des monocristaux et des verres, tout en offrant des propriétés thermomécaniques accrues. Un large domaine d'applications concerne ces matériaux, comme, par exemple, la fabrication de dômes de missiles IR et les blindages transparents; mais le développement d'applications civiles est tout aussi attendu, par exemple, en médecine avec l'imagerie médicale (scintillateurs) et les lasers chirurgicaux, pour l'industrie (usinage laser) ou l'industrie automobile (assistance à la conduite). Les céramiques de chalcogénures présentent un attrait considérable par rapport aux céramiques oxydes, du fait de leur exceptionnelle transparence dans l'infra-rouge (jusqu'à 14  $\mu\text{m}$ ). Les matériaux actuellement présents sur le marché, pour des applications dans l'infra-rouge lointain, sont ZnS et ZnSe. Ces produits sont élaborés par méthodes CVD+HIP (Chemical Vapor Deposition+Hot Isostatic Pressing), procédés longs et complexes, qui conduisent à des optiques onéreuses et qui ont longtemps limité les applications au seul domaine de la défense.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des céramiques sulfures transparentes ZnS,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  ou encore à terme des céramiques laser  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ , en utilisant le procédé de métallurgie des poudres qui, par rapport aux techniques CVD et HIP, offre de nombreux avantages, notamment de mise en forme et de production à grande échelle. La poudre de départ devant répondre à certaines exigences et posséder des caractéristiques bien spécifiques, son mode de synthèse est déterminant pour le procédé. Il conditionne, en effet, la morphologie des poudres obtenues et ainsi leur aptitude au frittage et, au final, les qualités optiques et mécaniques du matériau fini. La pureté de la poudre détermine également le degré de transparence de la céramique après frittage.

Dans ce travail, nous avons développé la synthèse des poudres précurseurs puis étudié leur frittage par pressage à chaud, dans le but d'obtenir des céramiques transparentes dans l'infrarouge de qualités comparables, dans le cas de ZnS, à celles des produits commerciaux préparés par CVD+HIP. La réactivité au frittage des différentes poudres est étudiée et mise en relation avec leurs caractéristiques morphologiques, et comparée en fonction de son impact sur la transparence finale des matériaux.

Ce manuscrit se subdivise en 5 chapitres principaux :

Le premier chapitre de cette thèse permet de décrire le contexte de l'étude, avec une première partie présentant un état de l'art sur les matériaux luminophores d'ions de terres rares et l'intérêt de leur utilisation, les principes de certains phénomènes de luminescence et la description d'applications potentielles de nos poudres. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux céramiques transparentes, avec un rappel sur les critères à satisfaire pour obtenir la transparence. Puis nous présenterons un résumé de l'histoire des céramiques de ZnS et de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  ainsi qu'une brève description de leurs applications potentielles.

Les aspects fondamentaux de la densification et l'approche expérimentale du frittage ainsi que les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation des poudres et céramiques étudiées sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre porte sur l'étude des propriétés de luminescence des poudres d'oxysulfures de lanthane et de lutécium dopées par des terres rares. On s'intéresse notamment au phénomène d'up-conversion dans  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  préparé par procédé de combustion, ainsi qu'à l'effet laser aléatoire dans les poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$  dopées  $\text{Nd}^{3+}$ .

Le quatrième chapitre s'attache à décrire l'élaboration de céramiques transparentes de ZnS. Trois voies de synthèse différentes de poudres précurseurs ZnS sont présentées : précipitation, synthèse par combustion et réaction en bain de sel fondu. Les poudres obtenues ont été caractérisées et comparées (pureté, morphologie, taille...). Ces caractéristiques seront mises en relation avec la qualité et les performances optiques des céramiques obtenues par hot pressing.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse traite de la synthèse de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et de leur densification par pressage à chaud. Dans une seconde partie, nous présentons une étude originale de ce composé comme nouveau matériau de matrice hôte d'ions luminescents. La luminescence de poudres  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopées  $\text{Nd}^{3+}$  a ainsi été mesurée dans le but d'étudier l'effet laser.

Des conclusions relatives à l'ensemble du travail réalisé et des perspectives pour la suite des travaux sont finalement proposées.



## ***Chapitre I***

### ***Etude bibliographique et théorique***



## I. Etude bibliographique et théorique

Ce premier chapitre a pour objet de présenter le contexte de la thèse et se compose de deux parties. La première partie présente l'état de l'art sur les matériaux luminophores d'ions de terres rares et l'intérêt de leur utilisation en tant que milieux amplificateurs de lasers solides, de biomarqueurs et dans diverses autres applications. Il sera précisé en particulier les raisons qui ont motivé le choix des matériaux de matrice hôte et des ions dopants et une description des phénomènes de luminescence engendrés par les combinaisons matrice hôte/ion(s) de terre rare sera présentée.

La seconde partie est dédiée aux céramiques transparentes en infrarouge avec leur procédé d'élaboration, leur historique et leurs applications. Il y sera abordé l'intérêt des céramiques passives ou actives (céramiques laser) transparentes dans la fenêtre 1-14  $\mu\text{m}$  comme optiques infrarouges pour des applications tant militaires que civiles.

## I.1. Poudres luminescentes dopées par des ions de terres rares

### I.1.1. Généralités

Un luminophore est un solide qui restitue une énergie d'origine non thermique en radiations électromagnétiques. Les matériaux luminescents font désormais partie de notre environnement quotidien. On les trouve presque partout dans des applications pour l'éclairage (lampes fluorescentes) ou bien encore la visualisation (écrans à tubes cathodiques, écrans électroluminescents, écrans plasmas...). Généralement, ces matériaux sont composés d'une matrice hôte et d'ions dopants incorporés dans cette matrice. Le dopage par des ions de terres rares au sein de ces matrices ouvre de nouveaux horizons d'applications telles que la détection infrarouge, les lasers solides, les amplificateurs à fibre optique, les afficheurs 2D et 3D, les convertisseurs de fréquence pour les cellules solaires et l'imagerie médicale [1-12]. Le choix de la matrice hôte et des ions dopants définit le domaine d'application potentiel. Afin de pouvoir choisir un matériau luminescent bien adapté à l'application visée, le rôle de chaque élément doit être compris.

### I.1.2. Influence de la matrice hôte

La matrice hôte forme un réseau souvent cristallin qui maintient un arrangement ordonné des ions dopants. Un grand nombre de matrices hôtes inorganiques a été exploité. Parmi celles-ci, les plus répandues sont à base d'ions de terres rares trivalents ( $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ), d'ions alcalino-terreux ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) ou de certains métaux de transition ( $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) [13].

L'énergie de phonons de la matrice, définie par l'ensemble des vibrations entre les éléments constituant cette matrice, joue un rôle essentiel sur les propriétés d'émission des ions terres rares. Les phonons peuvent désexciter les électrons des niveaux d'énergie excités, ce qui se traduit par un rendement de luminescence plus faible pour ces niveaux. Ainsi, l'utilisation de matrices possédant une faible énergie de phonons est nécessaire afin de réduire la relaxation multiphonon et augmenter la durée de vie des états intermédiaires impliqués dans la luminescence [14,15]. Par conséquent, les matrices hôtes les plus couramment utilisées sont les halogénures ( $NaYF_4$ ,  $YF_3$ ,  $LaF_3$ ), les oxydes ( $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ) et les oxysulfures ( $Y_2O_2S$ ,  $La_2O_2S$ ) [15-17]. Jusqu'à présent, les halogénures ont été identifiés comme étant les phosphores les plus efficaces en raison de leur faible énergie de phonon ( $<400cm^{-1}$ ). Cependant, ils sont hygroscopiques, ce qui a limité leurs applications industrielles. D'autre part, les oxydes sont chimiquement stables, mais ils ont des énergies de phonons élevées ( $>500cm^{-1}$ ). Les

oxysulfures quant à eux possèdent à la fois une bonne stabilité chimique due aux atomes d'oxygène, une énergie de phonons relativement faible ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) en raison des atomes de soufre et une faible toxicité [13,18-21].

Pour cette raison, nous avons choisi les oxysulfures de lanthane et de lutécium comme matrices hôtes dans nos matériaux. Outre une faible énergie de phonon et une très bonne stabilité chimique, ces deux matrices combinent de nombreux avantages, tels qu'une température de fusion élevée, une densité élevée et une insolubilité dans l'eau [22]. Les ions de lanthane et de lutécium ne présentent pas de luminescence parce que leur sous-couche 4f est respectivement soit complètement vide, soit complètement remplie.

### I.1.3. Choix des ions dopants

Les ions dopants jouent un rôle primordial dans la luminescence puisqu'ils absorbent et émettent des photons. Ils déterminent la couleur de la lumière émise.

À l'exception du lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) et du lutécium ( $\text{Lu}^{3+}$ ), chaque ion lanthanide possède des bandes d'émissions spécifiques. Par exemple, l'ion europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) émet de la lumière rouge, le terbium ( $\text{Tb}^{3+}$ ) émet une lumière verte, le néodyme ( $\text{Nd}^{3+}$ ), l'ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) et l'erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) émettent dans le proche infrarouge. De plus, les cations de terres rares sont caractérisés par des bandes d'émission étroites et des durées de vie de luminescence relativement longues. Ceci est dû au fait que les électrons des sous-couches 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p de plus basse énergie. Ainsi, lorsque les terres rares sont insérées dans une matrice hôte, les liaisons se forment avec les électrons périphériques 5s et 5p, et la couche 4f incomplète ne subit quasiment pas l'influence de l'environnement cristallin [23,24]. Par conséquent, le couplage électron-phonon est réduit, ce qui rend les processus de relaxation multiphonon moins compétitifs [25,26]. Ces caractéristiques sont à l'origine de la diversité des applications possibles issue du dopage par des ions de terre rare.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés dans une première partie au couple  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  pour la luminescence par addition de photons (up-conversion). Ensuite, nous avons mené une étude sur l'effet laser aléatoire de matrices oxysulfure de lanthane et oxysulfure de lutécium dopées néodyme.

#### I.1.3.1. Couple $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

De très nombreux ions trivalents de lanthanides possèdent des états intermédiaires

métastables appropriés pour la production du phénomène d'up-conversion (UC). Parmi ces ions, l'erbium est le candidat idéal. Il possède en effet des écarts d'énergie suffisamment grands (Figure I-1) et une longue durée de vie, limitant le phénomène de relaxation multiphonon. De plus, dans l'exemple de l'oxysulfure de lanthane, le fait que l'erbium ( $r_{\text{Er}^{3+}} = 0,945\text{\AA}$ ) possède une taille voisine de celle du lanthane ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,10\text{\AA}$ ) est particulièrement indiqué pour permettre son incorporation dans la structure par substitution des ions  $\text{La}^{3+}$  et assurer un dopage efficace.

Afin d'améliorer encore l'efficacité de l'up-conversion, les phosphores sont couramment co-dopés avec l'ion sensibilisateur ytterbium ( $r_{\text{Yb}^{3+}} = 0,925\text{\AA}$ ), qui possède une grande section efficace d'absorption, environ dix fois plus élevée que celle de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  à 980 nm [15,27,28]. De plus, les ions  $\text{Yb}^{3+}$  sont moins sensibles à l'effet de concentration quenching en comparaison avec d'autres terres rares, et par conséquent, des concentrations très élevées en  $\text{Yb}^{3+}$  peuvent être utilisées pour stimuler la probabilité d'excitation des ions activateurs [29]. Enfin, les niveaux d'énergie de l' $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^2\text{F}_{5/2}$ ) et de l' $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4\text{I}_{11/2}$ ) sont presque parfaitement résonants (quelques  $\text{cm}^{-1}$  de décalage) (Figure I-1), permettant ainsi un transfert d'énergie très efficace vers l' $\text{Er}^{3+}$  [30]. Par conséquent, il n'est pas surprenant que le couple  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  produise la plus brillante photoluminescence, et une majeure partie de cette émission est sensibilisée par l'ytterbium.

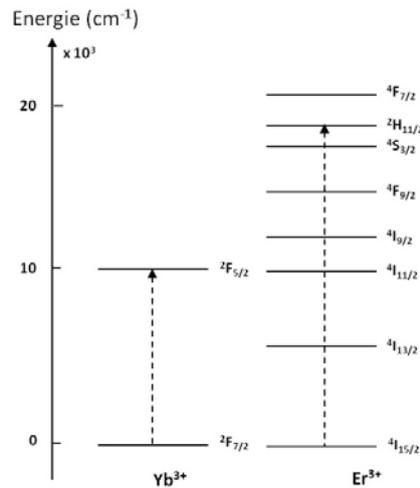


Figure I-1 Diagramme des niveaux d'énergie de l' $\text{Er}^{3+}$  et de l' $\text{Yb}^{3+}$

Pour maximiser l'efficacité de l'UC, la concentration des ions activateur et sensibilisateur doit être optimale dans la matrice hôte. Généralement, l'intensité de l'émission augmente avec l'augmentation de la concentration de l'activateur, mais une population trop dense de cet ion conduit à l'effet de concentration quenching provoqué par des processus de relaxation croisée entre ions activateurs voisins. L' $\text{Yb}^{3+}$  n'est pas sensible à l'effet de concentration quenching. Ainsi, les meilleurs pourcentages molaires se situent dans la gamme de 1 à 30% pour l' $\text{Yb}^{3+}$  et 1 à 3% pour l' $\text{Er}^{3+}$  [31-33].

### I.1.3.2. Néodyme

Trouver une source laser bien appropriée n'est pas une chose facile. En réalité, les propriétés spectroscopiques exigées pour obtenir l'effet laser dans un solide, telles qu'une forte absorption de la lumière excitatrice de préférence par des bandes larges, un rendement quantique de fluorescence élevé, une section efficace d'émission stimulée élevée et un profil spectral de raies fines pour les lasers de puissance, ne sont pas suffisantes. D'autres facteurs limitent considérablement le choix comme la qualité optique du cristal ou du verre, les problèmes de cristallogénèse d'échantillons de grandes dimensions (plusieurs  $\text{cm}^3$ ) ou les propriétés de stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, de l'eau et de la corrosion [1,34]. Des progrès notables ont été accomplis avec l'élaboration de céramiques dopées terres rares de haute qualité optique. Cependant, moins d'attention a été accordée aux émetteurs dans le proche infrarouge à base de poudres activées par le  $\text{Nd}^{3+}$ , adaptées pour les lasers solides [35, 36]. Un intérêt croissant apparaît ainsi aujourd'hui pour l'étude des propriétés d'émission laser de poudres activées pour des applications optoélectroniques et médicales nécessitant une faible cohérence telle que l'imagerie de haute résolution et/ou l'obtention de fréquences optiques très stables [37-39].

Parmi les terres rares, le néodyme est le meilleur candidat pour l'effet laser en raison de sa faible énergie seuil et de sa grande efficacité de luminescence dans presque toutes les matrices hôtes [40-43]. De plus, le néodyme possède un grand nombre de niveaux énergétiques qui peuvent donner différentes transitions laser. Egalement, comme dans le cas des dopants  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , le néodyme substitue les cations de la matrice hôte qui sont, dans le cas de nos matériaux, le lanthane ou le lutécium. La Figure I-2 présente les principales émissions laser du néodyme.

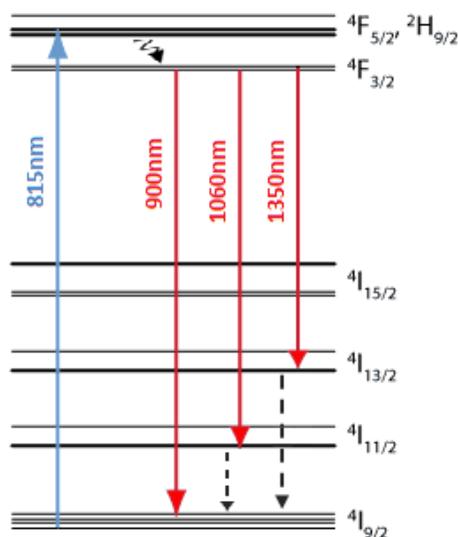


Figure I-2 Diagramme des niveaux d'énergie du néodyme

### I.1.4. Phénomènes de conversion d'énergie dans des poudres luminescentes

L'avantage majeur de l'utilisation des ions de terres rares réside dans le fait que les ions de cette famille absorbent et émettent de la lumière sur une large gamme spectrale, à partir du proche infrarouge (NIR), en passant par le visible (VIS) et jusqu'à l'ultraviolet (UV). Ces ions sont capables d'absorber dans une région du spectre électromagnétique et émettre dans une autre région de manière très efficace. Ainsi, ils sont considérés comme d'excellents matériaux pour la conversion de longueurs d'onde par down-shifting (DS), down-conversion (DC) et up-conversion (UC) [44]. La Figure I-3 présente des mécanismes expliquant ces trois différents processus. Les deux phénomènes down-shifting et down-conversion impliquent des mécanismes similaires basés sur l'absorption d'un photon d'énergie élevée et l'émission d'un seul photon ou de deux photons d'énergie plus faible, respectivement. En revanche, l'up-conversion est caractérisée par l'absorption successive de plusieurs photons (deux ou trois) de faible énergie, et l'émission d'un seul, d'énergie plus élevée.

Dans ce travail, nous nous intéresserons au phénomène up-conversion au sein du matériau  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  co-dopé  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , ainsi qu'au phénomène down-shifting dans les oxysulfures de lanthane et de lutécium dopés néodyme,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$ .

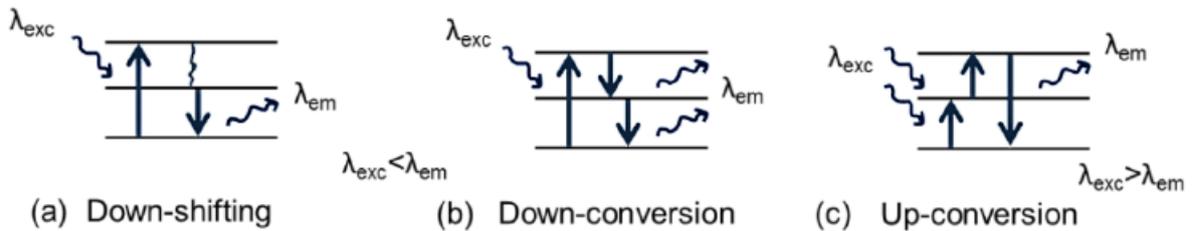


Figure I-3 Représentation des différents mécanismes de conversion de longueurs d'onde

#### I.1.4.1. Up-conversion

Le phénomène d'up-conversion est un type unique de photoluminescence, dans lequel une excitation de faible énergie (lumière proche infrarouge) est convertie en émission de haute énergie (lumière visible) [45,46]. Il existe plusieurs mécanismes d'up-conversion, qui peuvent apparaître seuls ou en combinaison (Figure I-4). Certains mécanismes d'up-conversion n'impliquent qu'un seul type d'ions et sont relativement insensibles à la concentration de ces derniers, tandis que les autres mécanismes se produisent suite à un transfert d'énergie entre ions sensibilisateurs et ions activateurs [47]. Dans ce dernier cas, la concentration et la distribution des ions opérationnels ont

une influence sur le mécanisme de l'up-conversion en raison de la dépendance de la distance entre les ions sur la constante de vitesse de transfert d'énergie [27].

Le procédé d'up-conversion le plus simple impliquant un seul ion est l'absorption à l'état excité ou Excited State Absorption (ESA) [48]. Le principe de l'ESA est basé sur l'absorption successive de deux photons. Tout d'abord, un électron est excité jusqu'au niveau intermédiaire  $E_1$  suite à une absorption à partir de l'état fondamental  $E_0$  (Ground State Absorption, GSA). Puis, un second photon provoque le passage de l'électron vers l'état ultérieur  $E_2$  entraînant ainsi une émission correspondant à la transition  $E_2 \rightarrow E_0$  [13,49].

Le concept de l'up-conversion par transfert d'énergie ou Energy Transfer Up-conversion (ETU) est similaire au principe de l'ESA, puisqu'il est également basé sur l'absorption séquentielle de deux photons pour peupler le niveau d'énergie  $E_2$ . Cependant, dans le cas de l'ETU, l'excitation est réalisée par un transfert d'énergie entre deux ions de terres rares voisins. Le premier agit comme ion sensibilisateur (ou donneur d'énergie), tandis que le deuxième agit comme ion activateur (ou accepteur d'énergie). Dans ce mécanisme, l'ion sensibilisateur absorbe un premier photon et est excité jusqu'au niveau  $E_1$ . L'activateur est promu à son état excité  $E_1$  par un premier transfert d'énergie non radiative pendant que l'ion sensibilisateur se désexcite. Une deuxième excitation de l'ion activateur par un autre transfert d'énergie permet la population de l'état émetteur  $E_2$ . Un bon ion sensibilisateur ne doit pas avoir de niveaux d'énergie au-dessus de son propre état  $E_1$ . Le processus de transfert d'énergie est plus efficace dans ces conditions en raison de l'absence de processus concurrents. Ce mécanisme est environ cent fois plus efficace que le mécanisme de l'ESA [13, 45, 49-50].

Enfin, le mécanisme de Photon Avalanche (PA) est basé sur un mécanisme de luminescence non conventionnel, car il peut produire une forte émission à partir du niveau  $E_2$ , mais sans absorption résonante de l'état fondamental. L'état excité  $E_1$  est peuplé suite à une faible GSA non-résonante, suivie d'une ESA pour promouvoir l'ion au niveau émissif  $E_2$ . Ensuite, un transfert d'énergie par relaxation croisée se produit entre l'ion excité et un ion voisin qui est encore à l'état fondamental. Il en résulte deux ions peuplant le niveau intermédiaire  $E_1$ . Par la suite, les deux ions peuvent être promus par ESA jusqu'au niveau  $E_2$ , à partir duquel une forte émission d'UC se produit à l'image d'une avalanche. Pour avoir un phénomène d'up-conversion efficace par photon avalanche, l'intensité d'excitation doit être maintenue au-dessus d'une certaine valeur de seuil [49-51].

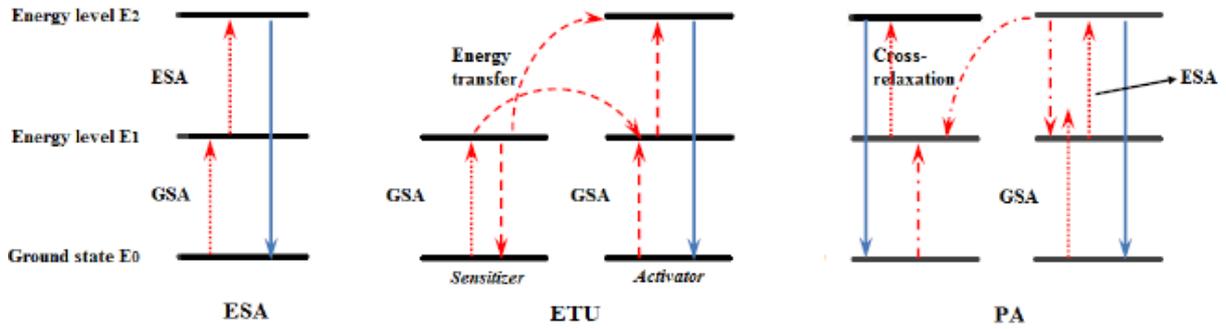


Figure I-4 Diagrammes d'énergies simplifiés des mécanismes d'up-conversion les plus significatifs

L'efficacité de l'up-conversion dans ces trois processus diffère sensiblement. ESA génère la plus faible luminescence et n'a d'intérêt que dans les matériaux dopés par un seul ion. L'UC obtenue par PA est viable dans des matériaux possédant des niveaux d'énergie intermédiaires métastables pouvant fonctionner comme réservoirs de stockage pour l'énergie de pompage. Cependant, le processus PA est désavantageux en raison de sa dépendance de l'énergie d'excitation et de sa réponse lente à une excitation en raison de nombreux cycles d'absorption en boucles à l'état excité et des processus de relaxations croisées. En revanche, l'up-conversion par transfert d'énergie ou ETU se produit instantanément, elle est moins dépendante de la puissance d'excitation, et produit des émissions de deux ordres de grandeur plus élevés que l'ESA. Nous verrons que ce phénomène est celui qui se produit dans nos matériaux  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ .

#### I.1.4.2. Down shifting

Le phénomène de down-shifting est un processus simple et il se produit dans de nombreux matériaux. Son principe est basé sur l'absorption d'un photon d'énergie élevée et l'émission d'un seul, d'énergie plus faible. La perte d'énergie est due aux relaxations non radiatives (Figure I-5). Ce phénomène est à l'origine de la luminescence de nos poudres oxysulfures de lanthane et de lutécium dopées néodyme sur lesquelles nous avons étudié l'effet laser.

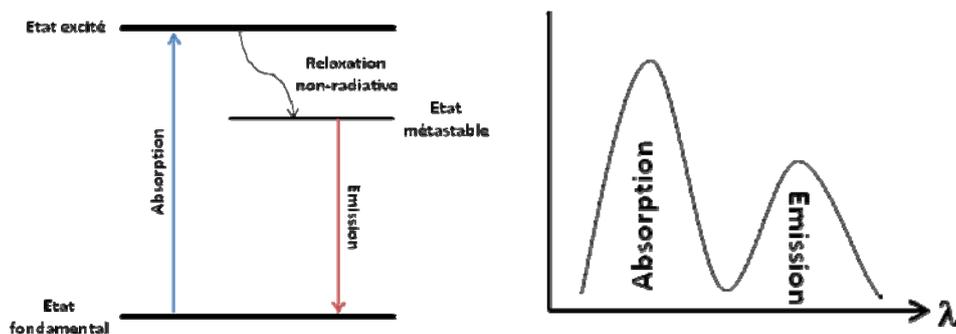


Figure I-5 Diagramme d'énergies et spectre de luminescence simplifiés du mécanisme de down-shifting

### I.1.4.3. Applications

#### I.1.4.3.1. Effet laser

Le mot laser est un acronyme anglais pour 'Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation', dont la traduction est "amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement". Un laser est donc avant tout un amplificateur de lumière, qui repose sur un principe physique découvert par Einstein qui est l'émission stimulée.

Comme son nom l'indique, un atome situé dans un état excité ( $E_2$ ) peut se désexciter vers un niveau inférieur sous l'effet d'une stimulation par une onde électromagnétique incidente en émettant un photon. Le signal est alors amplifié lorsque le photon du niveau excité retombe à l'état fondamental ( $E_1$ ), en émettant un photon d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  en phase avec le photon stimulateur. L'émission émise est alors cohérente et amplifiée; ce phénomène appelé émission stimulée est à l'origine de l'effet laser.

Comme l'effet laser repose sur l'émission stimulée, alors il faut que ce processus prédomine largement sur le processus d'absorption et sur l'émission spontanée. Ainsi, il faut que le niveau énergétique supérieur ( $E_2$ ) soit plus peuplé que le niveau énergétique inférieur ( $E_1$ ) ( $n_2 \gg n_1$ ), pour défavoriser le processus d'absorption vis-à-vis du processus d'émission. Il faut donc réaliser une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique. Pour l'obtenir, on utilise un dispositif dit de pompage, qui porte les ions luminescents du système dans l'état excité émetteur. De plus, le niveau excité doit être suffisamment stable pour que l'émission spontanée ne se produise pas trop rapidement.

Un laser est donc un appareillage pouvant engendrer un faisceau électromagnétique cohérent, monochromatique et unidirectionnel. Toutes ces caractéristiques font du laser un instrument d'une grande utilité dans de nombreuses applications, telles que dans le secteur industriel, médical, militaire ou celui des télécommunications.

Pour l'étude de l'effet laser, nous nous sommes intéressés aux oxysulfures  $M_2O_2S$  ( $M=La, Lu$ ) dopés néodyme ( $Nd^{3+}$ ). Les caractéristiques des deux matrices hôtes et du néodyme décrites aux paragraphes I.1.2 et I.1.3 montrent que ces matériaux remplissent toutes les conditions requises pour répondre aux exigences d'utilisation comme matrices de laser solide.

#### I.1.4.3.2. Applications biomédicales

Les luminophores qui présentent un phénomène d'up-conversion peuvent être utilisés pour une large gamme d'applications biomédicales, telles que la bio-détection, le traitement du cancer, le bio-marquage, l'imagerie par fluorescence, l'imagerie par résonance magnétique et l'administration de médicaments. Ces luminophores, et en particulier ceux constitués de nanoparticules à base de lanthanides, présentent d'énormes avantages dans les applications biologiques par rapport aux autres types de matériaux fluorescents tels que les quantum dots, les nanoparticules d'or, les luminophores organiques et les complexes de métaux de transition luminescents. En effet, l'excitation dans le proche infrarouge est à l'origine de plusieurs caractéristiques avantageuses qui rendent les nanoparticules d'up-conversion intéressantes pour les applications biomédicales [52]. Le principal avantage est l'absence d'auto-fluorescence qui limite la sensibilité de détection. L'auto-fluorescence provient des luminophores endogènes des tissus biologiques et est observée à des longueurs d'onde proches de celles de l'excitation. Ainsi, en excitant dans le proche infrarouge, l'auto-fluorescence est observée à plusieurs centaines de nanomètres des longueurs d'onde visibles où se produit l'émission. Cet avantage conduit à des tests bioanalytiques plus sensibles [53-55].

De plus, le rayonnement UV est considéré comme dangereux pour le corps. En revanche, la bande d'absorption de l' $\text{Yb}^{3+}$  à 980 nm se trouve dans la région de longueur d'onde 600-1200 nm, où les tissus absorbent le moins. Par conséquent, la lumière d'excitation pénètre plus profondément dans les tissus dans le proche IR que dans le visible où l'absorption est très élevée, cependant sans endommager l'échantillon biologique (ADN/ARN) [56-58]. L'énergie élevée de la lumière visible provoque également la dégradation photochimique des luminophores, en particulier des fluorophores organiques [59,60]. Par contre, les nanoparticules d'up-conversion inorganiques montrent une très grande stabilité vis-à-vis de la dégradation photochimique, du photobleaching et du photoblinking [53,61-63].

Ainsi, grâce à leurs nombreux avantages et leur faible cytotoxicité [64,65], les luminophores à base de lanthanide, qui présentent le phénomène d'up-conversion, possèdent un grand potentiel en tant que nouveaux fluorophores pour des applications médicales.

Dans la suite de ce travail, nous présenterons les résultats obtenus sur la synthèse de nanoparticules d'up-conversion  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  ainsi que leurs propriétés de luminescence.

## **I.2. Céramiques Infrarouges pour l'optique**

### **I.2.1. Généralités**

Combinant à la fois les avantages des verres et des monocristaux, les céramiques transparentes apparaissent comme des matériaux prometteurs pour un large choix d'applications. Elles trouvent aujourd'hui leur place dans le domaine militaire pour la protection de dispositifs infrarouges et les blindages transparents. Au niveau industriel, les céramiques transparentes peuvent être utilisées comme hublots réfractaires pour fours à haute température, ainsi que pour des protections optiques, ou encore en horlogerie (verres de montres) et bijouterie (bijoux, décorations). Un marché en pleine croissance existe également à l'heure actuelle pour des matériaux utilisés en tant que milieu amplificateur pour lasers de puissance. Cette application nécessite des matériaux robustes pouvant dissiper la chaleur très rapidement et pouvant contenir une quantité importante de dopants (terres rares ou métaux de transition). Sur ce dernier point, les céramiques constituent une alternative très intéressante aux monocristaux et aux verres. En effet, au sein d'une céramique, le dopage est plus homogène et peut atteindre des concentrations plus élevées que dans les monocristaux et les verres. De plus, les céramiques peuvent être élaborées par un procédé de synthèse relativement simple sous forme de grandes pièces complexes, tout en conservant une homogénéité chimique et des propriétés mécaniques élevées (hautes résistances aux chocs thermiques et une bonne résistance aux fractures). Enfin, par rapport aux verres, les céramiques présentent de meilleures performances de conductivité thermique et de ténacité [66-69].

### **I.2.2. Élaboration des céramiques transparentes**

Le terme de transparence est utilisé pour qualifier l'aptitude d'un objet à laisser passer la lumière, dans le domaine de longueur d'onde de travail, sans absorption excessive.

Les céramiques monocristallines représentent un état très ordonné de la matière condensée, où la lumière n'est pas perturbée par la présence de défauts de structure, à la différence des matériaux polycristallins. Ces derniers peuvent posséder des microdéformations, de la biréfringence liée à un polymorphisme ou à des impuretés, etc... Pour les applications visées, il est essentiel de tendre vers des céramiques parfaitement densifiées, à faibles défauts structuraux [70].

### I.2.2.1. Propriétés structurales et optiques

La transparence d'un matériau peut être atténuée par le biais de défauts intrinsèques et extrinsèques du matériau. Ces défauts sont à l'origine des phénomènes de réflexion, d'absorption et de diffusion, responsables des pertes de transmission optique. La Figure I-6 représente de manière schématique les différentes causes possibles de perte d'intensité lumineuse lors du trajet d'un faisceau lumineux au sein d'un matériau polycristallin.

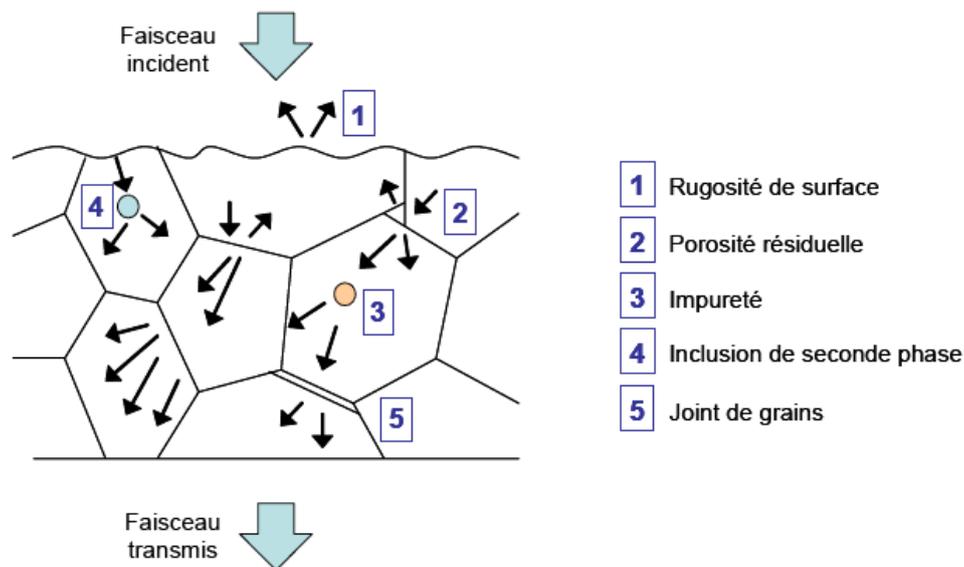


Figure I-6 Défauts responsables des pertes optiques au sein d'un matériau polycristallin

Cette figure montre que le passage de la lumière d'un grain à un autre peut rencontrer certains obstacles. On notera un effet éventuel de:

- la rugosité de surface,
- la porosité résiduelle,
- la présence d'impuretés ou de secondes phases,
- la présence de joints de grains dans le cas de matériaux biréfringents (possédant un indice de réfraction anisotrope).

En optique, chaque matériau est caractérisé par un indice de réfraction  $n$  qui décrit le comportement de la lumière à l'intérieur du matériau. Une variation de cet indice peut être à l'origine d'une grande partie des pertes de transmission optique.

Lorsqu'un rayon lumineux passe d'un milieu à un autre, d'indice de réfraction différent, il se produit à l'interface un phénomène de réflexion et une partie de la lumière incidente est réfléchi à la surface du matériau.

Par ailleurs, la présence de grains de phases différentes entraîne des phénomènes de réflexion et de réfraction du faisceau lumineux incident au niveau des joints de grains et donc une perte de la transmission. Cependant, même si les grains sont de même phase, ils peuvent avoir des orientations différentes. Or l'indice de réfraction d'un milieu peut dépendre de son orientation; dans ces conditions, des pertes optiques auront lieu à cause du phénomène de biréfringence provoqué par la variation de l'indice de réfraction entre les grains. Par conséquent, pour éviter ce phénomène, il faut s'orienter vers des structures isotropes où l'indice de réfraction est indépendant de l'orientation des grains. En outre, les joints de grains doivent être les plus fins possibles pour qu'ils ne soient pas assimilés à un milieu d'indice différent.

La rugosité de la surface du matériau est également une source de diffusion. Ainsi, l'échantillon doit présenter une surface parfaitement plane pour éviter les pertes optiques.

Enfin, les diffusions les plus importantes sont celles causées par la porosité résiduelle et les inclusions. En effet, l'indice de réfraction du gaz emprisonné dans les pores d'un matériau est en principe très différent de celui du matériau lui-même. Ainsi, le phénomène de diffusion par les pores est responsable d'une grande partie de la perte de transmission optique.

La diffusion par une seconde phase provient également de la différence d'indice entre la matrice et la seconde phase présente au sein de celle-ci. Il est donc indispensable de travailler avec des poudres de très grande pureté [71-75].

### **1.2.2.2. Domaine de transparence**

Il est également important de déterminer au préalable les matériaux pouvant convenir à la fenêtre de l'infrarouge lointain visée par nos applications. En général, tous les matériaux optiques présentent des régions de forte absorption dans l'infrarouge due aux vibrations du réseau et dans l'ultraviolet (et parfois le visible) due aux transitions électroniques. La fenêtre de transparence de tout matériau optique se situe donc entre ces deux régions.

Dans l'ultraviolet/visible, l'absorption est liée aux transitions électroniques des éléments composant le matériau. D'après la théorie des bandes dans un solide, les électrons de valence absorbent des rayonnements électromagnétiques dont l'énergie correspond au gap ( $E_g$ ) du matériau, afin de pouvoir passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'absorption est déterminée par le gap du matériau selon la formule suivante :

$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. I-1}$$

où  $h$  est la constante de Planck égale à  $6,626 \times 10^{-34}$  J.s,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide égale à  $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup> et  $\nu$  est la fréquence de l'onde incidente.

Dans l'infrarouge, l'onde électromagnétique incidente interagit différemment avec le solide. En effet, une partie de l'énergie incidente est absorbée par le matériau du fait qu'elle stimule des vibrations atomiques au sein du matériau. Généralement, les énergies vibrationnelles augmentent lorsque la constante de force de la liaison atomique augmente. Donc, les liaisons les plus fortes entraînent de plus hautes énergies vibrationnelles. Ces énergies augmentent également lorsque la masse des atomes constituant le matériau diminue. Les atomes les plus lourds ont donc de plus faibles énergies vibrationnelles. Par conséquent, pour améliorer la transparence dans l'infra-rouge, il faut diminuer l'énergie de phonons et donc privilégier des compositions riches en éléments lourds et des liaisons chimiques pas trop fortes [76-78].

Pour ces raisons, notre choix s'est orienté vers l'étude des composés sulfures ZnS et CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, de structure cubique possédant de faibles énergies de phonons (de l'ordre de 300-450cm<sup>-1</sup>) en comparaison à celle des oxydes (supérieure à 500cm<sup>-1</sup>).

### **1.2.3. Historique (matériaux pour la fenêtre 8-14 $\mu$ m)**

#### **1.2.3.1. ZnS**

L'utilisation du sulfure de zinc comme matériau pour céramiques optiques est connue depuis les années 1950 en raison de son potentiel d'application en optique infrarouge. A l'époque, les premières céramiques transparentes de ZnS étaient élaborées par la technique du "hot pressing" dans l'équipe dirigée par William Pearsons à Eastman Kodak Hawk-Eye Works (Rochester, NY). Ce travail aboutit, dans les années 1960, à la commercialisation d'une série de matériaux incluant le ZnS (Irtran® 2). Cette technique a été ensuite remplacée par la méthode de dépôt en phase vapeur également appelé Chemical Vapor Deposition (CVD), qui permet la fabrication de céramiques de grandes dimensions avec de meilleures propriétés optiques. Ainsi, dans les années 1970 et jusqu'au début des années 1980, l'équipe de recherche de la société Raytheon (Waltham, MA), dirigée par James Pappis et subventionnée par l'Air Force, a produit deux matériaux ZnS très performants, *Standard Grade* et *Elemental*. Le *Standard Grade* est obtenu à partir de l'élément zinc (sous forme vapeur) et d'hydrogène sulfuré, alors que l'*Elemental* s'obtient à partir des éléments zinc et soufre. Ces deux produits possèdent une très bonne transmission en infrarouge entre 7 et 10  $\mu$ m, mais une mauvaise transmission dans le visible du fait de la présence concomitante de la phase cubique et de la phase hexagonale du sulfure de zinc qui provoque de la diffusion par biréfringence aux faibles

longueurs d'onde. De plus, une forte bande d'absorption à 6  $\mu\text{m}$  due à la présence d'hydrure de zinc ( $\text{ZnH}_2$ ) provoquée par des lacunes de soufre entraîne une coloration dans le visible (allant de jaune à rouge), ainsi que des pertes optiques. Dans le but de palier à ces défauts, Chuck Willingham de l'équipe de Raytheon trouva en 1980 le moyen d'améliorer le *Standard Grade* en réalisant un traitement supplémentaire par Hot Isostatic Pressing (HIP). Ce post-traitement par HIP est effectué à des températures inférieures mais proches de la transition de phase (1020°C), afin de convertir la phase hexagonale en phase cubique, de rétablir la stœchiométrie Zn:S, d'éliminer l'hydrure de zinc et donc de gagner en transmission dans le visible et le lointain infrarouge. Le matériau obtenu par CVD, suivi d'un post-traitement HIP, plus transparent que les précédents, fut nommé *Multispectral* et produit à grande échelle. Cependant, il est à noter que le traitement thermique par HIP provoque une augmentation de la taille des grains qui se traduit par une légère dégradation des propriétés mécaniques. Du fait de ses excellentes propriétés optiques et de ses propriétés physiques relativement bonnes, ce matériau est actuellement considéré comme le meilleur du marché pour la fenêtre 8-12  $\mu\text{m}$  [79-81].

#### 1.2.3.2. $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

Au fil des années, plusieurs travaux ont été conduits afin de remplacer les céramiques ZnS préparées par CVD par des matériaux plus performants et moins coûteux pour des applications optiques en infrarouge. Les premières études ont été menées par la société General Electric en collaboration avec l'université de Pennsylvanie (University Park, Penna) à la fin des années 1970. Ces travaux ont été financés en partie par la Defense Advanced Research Agency (DARPA), par le biais de contrats avec l'Office of Naval Research (ONR). Grâce à ces contrats, une équipe de l'université de Pennsylvanie dirigée par W.B. White a étudié divers matériaux sulfures de type  $\text{AB}_2\text{S}_4$  et de structure  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . L'ONR a subventionné également la société Coors Porcelain (Golden, Colorado) pour la poursuite de ces travaux. Par la suite, le département de recherche de la société Raytheon (Lexington, Mass.) a mené des études sur le développement de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  comme dôme IR, sous contrats avec la Naval Weapons Center (NWC) puis avec le "Missile Support Technology Block of the Navy Exploratory Development Program". Des travaux furent également financés en Angleterre par le ministère de la défense à la "Royal Signals and Radar Establishment" (RSRE), afin de développer un procédé de fabrication de céramiques  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Toutes ces recherches ont abouti dans les années 1980 à deux procédés de fabrication de céramiques  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , l'une développée aux Etats-Unis par la société Raytheon et l'autre en Angleterre par l'équipe de B. White du RSRE [82-93].

Le premier procédé consiste à préparer la poudre de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  par précipitation, et réaliser un

traitement par hot isostatic pressing (HIP) d'une céramique déjà pré-frittée par hot pressing. [82, 94].

Le deuxième procédé développé par White et al. est basé sur la préparation de la poudre par une technique dite Evaporative Decomposition of Solution (EDS). Le frittage est ensuite réalisé par Hot Pressing, suivi d'un traitement par hot isostatic pressing (HIP) [85, 86, 95, 96].

Des céramiques de bonnes qualités et possédant des densités proches de la densité théorique ont été obtenues par ces deux procédés. Cependant, la reproductibilité de ces derniers ne fut jamais totalement maîtrisée. C'est pourquoi, ce matériau ne fut jamais commercialisé.

#### **1.2.4. Applications des céramiques transparentes**

Les céramiques transparentes en infrarouge peuvent être classées suivant deux grandes catégories, les optiques passives et les optiques actives, qui déterminent leurs applications respectives.

Les céramiques passives sont des matériaux optiques de hautes qualités, laissant passer la lumière sans modifier sa longueur d'onde. Elles sont en général utilisées en tant qu'optiques protectrices de dispositifs infrarouges, de blindages sur des véhicules militaires ou sur des gilets pare-balles, de hublots en aéronautique ou encore de fenêtres de fours haute température.

Les céramiques actives sont des matériaux optiques dopés par des éléments terres rares ou métaux de transition, pour provoquer une interaction avec le matériau et engendrer une variation notable de la lumière incidente, avec modification de sa longueur d'onde en sortie. Elles sont utilisées tout particulièrement dans le domaine des lasers en tant que milieux amplificateurs pour des applications dans le médical avec les lasers chirurgicaux, dans l'industrie avec l'usinage laser ou encore pour des programmes de recherche de grande ampleur comme le laser mégajoules (LMJ).

Les matériaux que nous avons choisi d'étudier dans cette thèse offrent des applications potentielles prometteuses comme optiques passives pour la protection des systèmes infrarouges et optiques actives pour l'effet laser. Un descriptif de ces applications est succinctement présenté à la suite.

##### **1.2.4.1. Optiques passives externes pour la protection des systèmes infrarouges**

Les céramiques passives utilisées dans le domaine de la détection infrarouge permettent de

protéger un dispositif captant les rayonnements infrarouges émis par des corps chauds. En effet, tout corps ayant une température supérieure au zéro absolu (-273 °C ou 0 K) émet un rayonnement infrarouge détectable. La longueur d'onde d'émission maximale dépend de la température du corps émetteur. Un tel dispositif permet d'observer un corps et de déterminer sa température à distance. Les caméras infrarouges qui utilisent ce principe sont par exemple utilisées sur des voitures pour la vision nocturne, par les pompiers pour déterminer l'emplacement d'une victime au sein d'un bâtiment en feu, pour déterminer la température d'un contenu liquide ou solide à travers une citerne métallique ou encore pour guider des missiles en plein vol.

Dans ce cas précis des systèmes de guidage de missiles, les capteurs infrarouges sont protégés par des céramiques répondant à un cahier des charges très strict. En effet, les céramiques déployées sur ces missiles doivent transmettre la lumière infrarouge tout en protégeant le capteur de l'environnement extérieur qui les expose à de multiples agressions, comme par exemple à l'érosion par des particules fines (pluie, sable, poussière) ou à des échauffements par frottement dans l'air, qui peuvent entraîner des dégradations et des dommages éventuels. C'est pourquoi très peu de matériaux céramiques répondent à ces critères.

Parmi les matériaux céramiques présentant un potentiel important d'utilisation dans l'infrarouge lointain et une bonne robustesse, figure le sulfure de zinc qui a été le matériau d'étude de référence, mais nous nous sommes également intéressés au sulfure ternaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  qui présente de bonnes potentialités. Par rapport à  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  possède des propriétés thermiques globalement un peu moins bonnes ; il présente cependant une plus grande fenêtre de transmission dans l'infrarouge lointain (jusqu'à 14  $\mu\text{m}$ ) et de meilleures propriétés mécaniques (dureté, ténacité).

#### **1.2.4.2. Les applications lasers (optiques actives)**

Au cours des 50 dernières années, les développements dans le domaine des lasers n'ont cessé de croître. Les sources laser couvrent aujourd'hui une multitude d'applications dans tous les domaines. Dans l'industrie, on les utilise pour l'usinage, tel que le découpage, le perçage et la gravure. Depuis une vingtaine d'années, les lasers sont devenus les outils privilégiés/courants des chirurgiens en raison de leur précision. Dans le domaine militaire, ils sont également utilisés dans plusieurs applications, comme par exemple les systèmes de guidage ou télémétrie. Enfin, les lasers sont à l'origine des progrès actuels dans les domaines de l'informatique (lecture et enregistrement de support optique numérique (CD, DVD), xérogaphie) et des télécommunications (télécommunications via des réseaux de fibres optiques, transmissions inter-satellites).

Les matériaux destinés à être utilisés comme milieux amplificateurs de lasers doivent répondre à plusieurs critères physico-chimiques. Tout d'abord, la matrice doit être transparente dans une gamme de longueurs d'onde comportant les transitions laser et de pompage optique. En outre, la nature du milieu amplificateur détermine les propriétés optiques du laser. De ce fait, une distribution homogène de l'ion dopant au sein de la matrice est requise afin de favoriser une absorption optique homogène. De plus de bonnes propriétés thermiques et mécaniques sont exigées pour permettre une bonne évacuation de la chaleur ainsi qu'une bonne résistance aux conditions sévères de l'utilisation.

Depuis la découverte de l'effet laser dans une céramique de YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopée Nd par Ikesue en 1995, les céramiques transparentes sont devenues une alternative intéressante aux monocristaux et aux verres, dans le domaine des lasers, en tant que milieu amplificateur [97]. Les céramiques laser combinent aujourd'hui des propriétés optiques, spectroscopiques et thermomécaniques comparables, voire même supérieures à celles des monocristaux et des verres de même composition chimique.

En effet, par rapport aux monocristaux, les céramiques se distinguent par une plus grande facilité de mise en forme, ce qui permet la réalisation de pièces de grandes dimensions pouvant présenter des géométries complexes. De plus, les céramiques présentent l'avantage de pouvoir contenir de manière homogène des concentrations plus élevées en ions dopants, et de posséder une meilleure résistance aux chocs thermiques et à la propagation des fissures [73, 98-100]. Par rapport aux verres, les céramiques présentent une conductivité thermique plus élevée permettant une meilleure évacuation de la chaleur.

Les propriétés optiques d'un matériau laser dépendent non seulement de la nature de la matrice hôte (céramique, monocristal ou verre), mais également de sa composition chimique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à  $CaLa_2S_4$  dopé  $Nd^{3+}$ . La faible énergie de phonon de la matrice hôte, ainsi que les propriétés du néodyme, décrites au paragraphe I.1.3.2, font de ce matériau un matériau de choix pour une utilisation en tant que matrice de laser solide.

### **I.3. Conclusion**

La première partie de ce chapitre nous a permis de présenter les matériaux luminophores d'ions de terres rares et, plus particulièrement, d'exposer l'intérêt des composés, oxysulfure de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et oxysulfure de lutécium  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ , pour l'up-conversion et l'effet laser aléatoire. Grâce à leur faible énergie de phonon et leur très grande stabilité chimique et thermique, ces matériaux sont très prometteurs en tant que matrices d'accueil de terres rares.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les critères qui conditionnent la réalisation de céramiques transparentes. Nous avons précisé les avantages des céramiques par rapport aux autres matériaux existants, ainsi que les applications qu'elles offrent pour l'optique active et l'optique passive dans la fenêtre 1-14 $\mu\text{m}$ . Après avoir brièvement rappelé l'état de l'art des céramiques transparentes à base des sulfures binaire et ternaire,  $\text{ZnS}$  et  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , nous avons justifié le choix de ces matériaux pour notre étude et présenté des applications potentielles dans l'infrarouge.

## Références

---

- [1] G. Boulon, *Rev. Phys. Appl.*, 21 (1986) 689-707.
- [2] G. Blasse, B.C Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag (1994).
- [3] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonago, A. Kagami, T. Hase, S. Inaho, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (6) (1979) 1008.
- [4] K.A. Gschneider, L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North Holland Publishing Company (1979).
- [5] I. K.Hemmilä, *Applications of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley and Sons (1991).
- [6] F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. Van Der Tol, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9408.
- [7] R. Moncorge, L. D. Merkle, B. Zandi, *MRS Bull.*, 24 (1999) 21.
- [8] E. Desurvire, *Phys. Today*, 97 (1994) 20.
- [9] I. Koiwa, Y. Terao, H. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (7) (1991) 2075.
- [10] A. Morell, N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (7) (1993) 2019.
- [11] P. Maestro, D. Huguenin, *J. Alloys, compd.*, 225 (1995) 520.
- [12] G. Blasse., *J. Alloys, compd.*, 225 (1995) 529.
- [13] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 976–989.
- [14] T. Riedener, K. Krämer , H.U. Güdel, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2745–2752.
- [15] J.F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. Krämer, C. Reinhard , H.U. Güdel, *Opt. Mater.*, 27 (2005) 1111–1130.
- [16] D.A. Zarling, M.J. Rossi, N.A. Peppers, J. Kane, G.W. Faris, M.J. Dyer, patent n° WO 1994007142 (1994).
- [17] H.U. Güdel, *Chimia*, 52 (1998) 561–565.
- [18] L.C. Ong, M.K. Gnanasammandhan, S. Nagarajan, Y. Zhang, *Rev. Lumin.*, 25 (2010) 290-293.
- [19] X. X. Luo, W. Cao, *Sci. Chin. B Chem.* 50 (4) (2007) 505-513.

- [20] L. D. da Vila, E. B. Stucci, M. R. Davolos, *Mater. Chem.*, 7(10) (1997) 2113-2116.
- [21] G. F. J. Garlick, C. L. Richards, *J. Lumin.*, 9 (1974) 432.
- [22] X.X. Luo, W.H. Cao, *J. Alloys Compd.*, 460 (2008) 529.
- [23] J.C. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048–1077.
- [24] S. Cotton, Wiley, West Sussex, UK. (2006) 263.
- [25] R.W. Equall, Y. Sun, R.L. Cone, R.M. Macfarlane, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2179.
- [26] Y. Sun, C.W. Thiel, R.L. Cone, R.W. Equall, R.L. Hutcheson, *J. Lumin.* 98 (2002) 281.
- [27] L. Zhang, H. Hu, C. Qi, F. Lin, *Opt. Mater.*, 17 (2001) 371–377.
- [28] B.G. Wybourne, *Intersci.*, New York, (1965) 237.
- [29] J.F. Suyver, J. Grimm, van Veen M.K., D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *J. Lumin.*, 117 (2006) 1-12.
- [30] J.F. Suyver, J. Grimm, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *J. Lumin.*, 114 (2005) 53–59.
- [31] Y. Mita, *Phosphor Handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL. (2007) 775–783.
- [32] J.H. Zeng, J. Su, Z.H. Li, R.X. Yan, Y.D. Li, *Adv. Mater.*, 17(2005) 2119–2123.
- [33] H. Zhang, Y. Li, Y. Lin, Y. Huang, X. Duan, *Nanoscale* 3 (2011) 963–966.
- [34] W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, Springer-Verlag, Berlin (1976).
- [35] G. A. Kumar, J. Lu, A. A. Kaminskii, K. I. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, *IEEE J. Quant. Electr.*, 42 (2006) 643-650.
- [36] Yu. V. Orlovskii, T. T. Basiev, K. K. Pukhov, M. V. Polyachencova, P. P. Fedorov, O. K. Alimov, E. I. Gorokhova, V. A. Demidenko, O. A. Khristich, R. M. Zakalyukin, *J. Lumin.* 125 (1-2) (2007) 201-215.
- [37] D. S. Wiersma, *Nat. Phys.*, 4 (5) (2008) 359-367.
- [38] B. Redding, M. A. Choma, H. Cao, *Nat. Photon.*, 6 (6) (2012) 355-359.
- [39] M. A. Noginov, *Solid-State Random Lasers*, Springer, Berlin (2005).
- [40] M. A. Noginov, N. E. Noginova, H. J. Caulfield, P. Venkateswarlu, T. Thompson, M. Mahdi, V. Ostroumov, *J. Opt. Soc. Am.*, B 13 (9) (1996) 2024-2033.
- [41] C. Gouedard, D. Husson, C. Sauteret, F. Auzel, A. Migus, *J. Opt. Soc. Am.*, B 10 (12) (1993) 2358-2363.

- [42] G. Zhu, T. Tumkur, M. A. Noginov, *Phys. Rev.*, A 81 (6) (2010) 065801.
- [43] J. Azkargorta, M. Bettinelli, I. Iparraguirre, S. García-Revilla, R. Balda, J. Fernández, *Opt. Exp.*, 19 (20) (2011) 19591-19599.
- [44] B.S. Richards, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 90 (9) (2006) 1189.
- [45] F. Auzel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, B 263 (1966) 819-821.
- [46] V. Ovsyankin, P.P. Feofilov, *Jetp. Lett.*, 3 (1966) 322-323.
- [47] D.R. Gamelin, H.U. Güdel, *Top Curr. Chem.*, 214 (2001) 1-56.
- [48] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.*, 2 (1959) 84-85.
- [49] F. Auzel, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 139-173.
- [50] F. Auzel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 262 (1966) 1016-1019.
- [51] M.F. Joubert, *Opt. Mater.*, 11 (1999) 181-203.
- [52] M. Lin, Y. Zhao, S. Wang, M. Liu, Z. F. Duan, Y. M. Chen, F. Li, F. Xu, T. J. Lu, *Biotechnol. Adv.*, 30 (6) (2012) 1551-1561.
- [53] N.M. Idris, Z.Q. Li, L. Ye, E.K.W. Sim, R. Mahendran, P.C.L. Ho et al., *Biomat.*, 30 (2009) 5104-5113.
- [54] N.J.J. Johnson, N.M. Sangeetha, J.C. Boye, F.C.J.M. Van Veggel, *Nanoscale*, 2 (2010) 771-777.
- [55] X.J. Wu, Q.B. Zhang, X. Wang, H. Yang, Y.M. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011 (2011) 2158-2163.
- [56] R.W. Waynant, I.K. Ilev, I. Gannor, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A 359 (2001) 635-644.
- [57] C.R. Simpson, M. Kohl, M. Essenpreis, M. Cope, *Phys. Med. Biol.*, 43 (1998) 2465-2478.
- [58] S. Jiang, Y. Zhang, *Langmuir*, 26 (2010) 6689-6694.
- [59] A.K. Gaigalas, L. Wang, R.F. Vogt, *Photochem. Photobiol.*, 76 (2007) 22-28.
- [60] C. Eggeling, J. Widengren, R. Rigler, C.A.M Seidel, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 2651-2659.
- [61] K.W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H.U Güdel, M.P Hehlen, S.R Lüthi, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 1244-1251.
- [62] T. Ukonaho, T. Rantanen, L. Jämsen, K. Kuningas, H. Pääkilä, T. Lövgren, T. Soukka, *Anal. Chim. Acta.*, 596 (2007) 106-115.
- [63] S. Sudhagar, S. Sathya, K. Pandian, B. Lakshmi, *Biotechnol. Lett.*, 33 (2011) 1891-1896.

- [64] D.K. Chatterjee, Y. Zhang, *Nanomedicine*, 3 (2008) 73-82.
- [65] Y.I. Park, J.H. Kim, K.T. Lee, K.S. Jeon, H.B. Na, J.H. Yu et al., *Adv. Mater.*, 21 (2009) 4467-4471.
- [66] D. C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes, Properties and Performance*, Spie Press, USA.
- [67] L. P. Franks, *Advances in Ceramic Armor IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Wiley, 29 (6) (2008).
- [68] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, second edition (2003).
- [69] P. Boch, J. C. Nièpce, *Ceramic materials: processes, properties and applications*, ISTE (2007).
- [70] A.V. Belyakov, A.N. Sukhozhak, *Production of Transparent Ceramics*, *Glass and Ceramics*, 52 (1-2) (1995) 14-19.
- [71] H. N. Yoshimura, H. Goldenstein, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2) (2009) 293-303.
- [72] R. Apetz, P. B. Bruggen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (3) (2003) 480-486.
- [73] A. Ikesue, Y. L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G. L. Messing, *Rev. Mater. Res.*, 36 (1) (2006) 397-429.
- [74] G. Bernard-Grange, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren, *Scri. Mater.*, 60 (3) (2009) 164-167.
- [75] G. Bernard-Grange, C. Guizard, *Scri. Mater.*, 56 (11) (2007) 983-986.
- [76] J. Anderson, K. Leaver, P. Leever, R. Rawlings, *Materials Science for Engineers*, Nelson Thornes, 5th edition (2003).
- [77] W. Callister, *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 4th edition (1997).
- [78] A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, *Opt. Mat.*, 31 (8) (2009) 1144-1150.
- [79] D.C. Harris, *Proc. Spie*, 6545 (2007) 654502.
- [80] J. McCloy, *Proc. Spie*, 6545 (2007) 654503.
- [81] K.L. Lewis, G.S. Arthur, S.A. Banyard, *J. Cryst. Growth*, 66 (1) (1984) 125-136.
- [82] M.E. Hills, *Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as an 8- to 12- $\mu$ m Transmitting Ceramic*, Report from the Naval Weapons Center (1989).
- [83] P.L. Provenzano, S.I. Boldish, W.B. White, *Mat. Res. Bull.*, 12 (9) (1977) 939-946.

- [84] D.L. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1) (1983) 18-22.
- [85] W.B. White, D. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, *Proc. Spie*, 297 (1981) 38-43.
- [86] D.L. Chess, C.A. Chess, W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (11) (1983) c205-c206.
- [87] D.W. Roy, *Proc. Spie*, 297 (1981) 24.
- [88] K.J. Saunders, T.Y. Wong, T.M. Hartnett, R.W. Tustison, R.L. Gentilman, *Proc. Spie*, 683 (1986) 72.
- [89] D.C. Harris, M.E. Hills, R.L. Gentilman, K.J. Saunders, T.Y. Wong, *Adv. Cer. Mat.*, 2 (1) (1987) 74-78.
- [90] K.L. Lewis, J.A. Savage, K.J. Marsh, A.P.C. Jones, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng.*, 400 (1983) 21-28.
- [91] J.A. Savage, K.L. Lewis, B.E. Kinsman, A.R. Wilson, R.Riddle, *Proc. Spie*, 683 (1986) 79.
- [92] J.A. Beswick, D.J. Pedder, J.C. Lewis, F.W. Ainger, *Proc. Spie*, 400 (1983) 12.
- [93] P.J. Walker, R.C.C. Ward, *Mat. Res. Bull.*, 19 (6) (1984) 717-725.
- [94] P.N. Kumta, S.H. Risbud, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mat.*, 22 (4) (1991) 321-383.
- [95] O. Schevciw, W.B. White, *Mat. Res. Bull.*, 18 (9) (1983) 1059-1068.
- [96] D.L. Chess, C.A. Chess, W.B. White, *Mat. Res. Bull.*, 19 (12) (1984) 1551-1558.
- [97] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (4) (1995) 1033-1040.
- [98] J. Wisdom, M. Digonnet, R.L. Byer, *Photo. Spect.*, 38 (2004) 2-8.
- [99] T. Taira, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Elect.*, 13 (2007) 789-809.
- [100] S.H. Lee, S. Kochawattana, G.L. Messing, J. Q. Dumm, G. Quarles, V. Castillo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 1945-1950.

## ***Chapitre II***

# ***Techniques expérimentales d'élaboration de céramiques et de caractérisations physico-chimiques***



## II. Techniques expérimentales d'élaboration de céramiques et de caractérisations physico-chimiques

---

La première étape vers l'élaboration de céramiques transparentes ou l'obtention de matériaux luminescents est la synthèse de la poudre précurseur. Nous présenterons ce travail de préparation des poudres successivement dans les chapitres III, IV et V relatifs aux systèmes étudiés.

La densification des poudres est l'autre étape essentielle dans le protocole d'élaboration des céramiques transparentes. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les aspects fondamentaux de la densification, basés sur la connaissance des mécanismes élémentaires et leurs conséquences sur la microstructure et les propriétés des céramiques. Nous aborderons ensuite l'approche expérimentale du frittage en présentant successivement la mise en forme à froid et les techniques de frittage utilisées.

La deuxième partie de ce chapitre décrit les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation des poudres et céramiques étudiées. Nous présenterons d'abord les méthodes de caractérisations structurale, microstructurale et chimiques, telles que la diffraction par les rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse par spectroscopie à sélection d'énergie (EDS) et la spectrométrie d'émission optique à plasma induit (ICP-OES). Puis, nous décrirons les mesures de densité et de surface spécifique. Enfin, nous aborderons les méthodes de caractérisations des propriétés optiques qui nous ont permis de déterminer les performances de nos matériaux : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, transmission infrarouge, absorption UV-Vis et spectroscopie de luminescence.

## II.1. Elaboration des céramiques

L'élaboration de céramiques transparentes constitue un défi technologique majeur. Outre une bonne compréhension de tous les aspects théoriques de la densification, l'obtention de céramiques transparentes nécessite une parfaite maîtrise de la synthèse de la poudre précurseur.

Le protocole d'élaboration d'une pièce céramique comporte trois étapes (Figure II-1) :

- Synthèse de la poudre
- Compaction à froid
- Frittage.

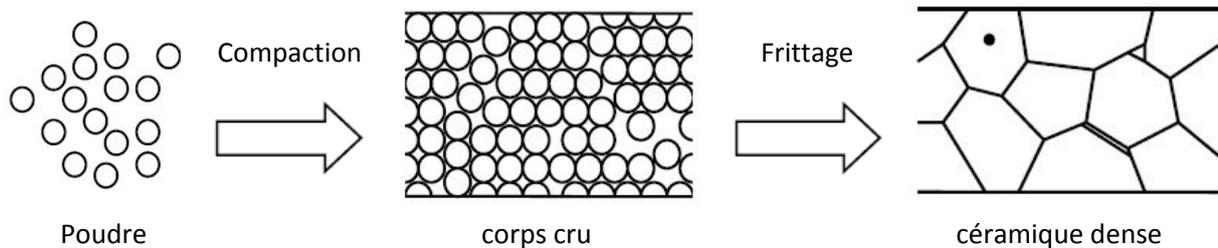


Figure II-1 Schéma représentant l'élaboration de céramiques

Le frittage permet de transformer le comprimé de poudre (corps cru mis en forme à froid) en une masse solide et cohérente par l'effet de la température.

### II.1.1. Aspect théorique du frittage

#### II.1.1.1. Généralités

La plupart des céramiques modernes sont préparées par frittage de poudres. Le céramiste met en forme la poudre avant tout traitement thermique par le biais de divers procédés céramiques, tels que le pressage uniaxial pour des formes simples et cylindriques, le coulage (ou slip casting) pour les formes creuses ou encore l'injection pour des pièces de précision. Ce protocole est imposé par les propriétés des céramiques qui très souvent possèdent de hautes températures de fusion, qui empêchent leur mise en forme par coulée du produit fondu, une grande fragilité et une grande dureté rendant leur usinage très délicat. La pièce ainsi obtenue à froid est communément appelée corps cru, compact ou encore désignée par l'anglicisme "green body" [1, 2].

L'étape suivante, appelée frittage, consiste à cuire la pièce afin d'obtenir un matériau dense dont la forme est conservée et au sein duquel la porosité est diminuée voire éliminée. Afin de conserver la tenue mécanique, l'ensemble de la pièce ne peut être amené à sa température de fusion durant le traitement thermique. Le frittage peut alors être défini comme étant "la consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un compact granulaire, sans fusion totale de celui-ci". Lors de cette étape, la consolidation est le plus souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique.

Si, au cours de cette consolidation, une partie de la matière atteint son point de fusion, on parle de frittage en phase liquide. Dans le cas contraire, on parle de frittage en phase solide. Ces deux types de frittage, faisant appel à des concepts différents - mouillabilité et viscosité pour le frittage en phase liquide, défauts ponctuels pour le frittage en phase solide - impliquent des mécanismes différents.

En général, le frittage est obtenu du seul fait du traitement thermique à haute température à pression atmosphérique (frittage naturel) mais peut être, dans des cas compliqués, assisté par l'application d'une pression extérieure (frittage sous charge).

Le plus souvent, la composition chimique du produit après frittage est identique dans son volume à celle de la poudre initiale, le traitement thermique ne servant qu'à la consolidation. On parle de frittage non réactif. Mais dans certains cas exceptionnels, le traitement thermique permet la réaction chimique entre les produits de départ conduisant au composé souhaité; on parle alors de frittage réactif. Ce frittage réactif, plus difficile à mettre en œuvre, est utilisé dans quelques cas particuliers ; il est notamment largement utilisé pour former des matériaux composites in situ [3]. Il permet également de contourner les difficultés du frittage direct de certaines poudres, sans faire appel à des additifs de frittage, en particulier celui de matériaux covalents, comme par exemple le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [4].

Dans l'étude que nous avons menée, nous avons délibérément choisi de n'utiliser aucun ajout ou additif de frittage pour maîtriser au mieux la pureté de la céramique finale et s'affranchir de pertes de transmission dues à la présence de phase secondaire.

### II.1.1.2. Aspect thermodynamique

Comme tout processus irréversible, le frittage s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système (état initial : état de grains séparés au sein du corps cru). Cette variation d'enthalpie libre est due à l'ensemble des énergies motrices (appelées également forces motrices) provoquant le frittage. Trois forces motrices sont possibles, provenant [5]:

1. de la courbure des surfaces des particules
2. de l'application d'une pression extérieure
3. ou d'une réaction chimique.

Seules les deux premières forces motrices nous concernent plus particulièrement car, dans tous nos essais, nous avons réalisé un frittage non réactif partant de poudres préalablement synthétisées, de même composition que les céramiques finales. Notons cependant que la diminution d'énergie associée à une réaction chimique est bien supérieure à la force motrice due à l'application d'une contrainte extérieure mais elle est rarement mise en application dans le cas de céramiques avancées car le contrôle de la microstructure est extrêmement difficile lorsque réaction chimique et frittage sont concomitants. Le procédé présente, notamment, l'inconvénient de conduire à des matériaux poreux, le rendant inopérant pour l'obtention de produits denses.

#### II.1.1.2.1. Surfaces courbes

Macroscopiquement, la force motrice à l'origine du frittage est la réduction de l'excès d'énergie associée aux surfaces du corps poreux.

Globalement, un corps cru poreux constitué d'une masse  $m$  de poudre présente un excès d'énergie de surface par rapport à un corps dense de même masse. Au cours du frittage, le système va tendre à éliminer cet excès d'énergie en transformant les interfaces solide-vapeur en joints de grains (interface solide-solide) puis en diminuant l'aire des joints de grains [2]. Soit un corps cru, correspondant à une mole de matière, constitué de  $N$  particules sphériques de rayon  $a$ . Le nombre de particules peut s'écrire :

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \quad \text{Eq. II-1}$$

où  $\rho$  est la masse volumique des particules (qu'on suppose sans porosité interne),  $M$  est la masse molaire du matériau et  $V_m$  son volume molaire. L'aire de l'interface solide-vapeur d'un tel système de particules est :

$$S = 4\pi a^2 N = \frac{3V_m}{a} \quad \text{Eq. II-2}$$

Si  $\gamma_{sv}$  est l'énergie spécifique de l'interface solide-vapeur, l'énergie de surface associée à ce système de particules est :

$$E_s = \frac{3\gamma_{sv}V_m}{a} \quad \text{Eq. II-3}$$

Si un corps dense est fabriqué à partir d'une mole de ce matériau,  $E_s$  représente la diminution d'énergie du système et à cette énergie correspond donc une force motrice globale de frittage.

Prenons par exemple le cas d'une poudre de ZnS composée de particules sphériques de rayon  $a = 1 \mu\text{m}$  correspondant à une mole. En prenant  $\gamma_{sv} = 0,65 \text{ J.m}^{-2}$  [6] et  $V_m = 23.10^{-6} \text{ m}^3$  [7], on trouve un excès d'énergie dû à la surface des particules de 44,85 J pour une mole de matériau. On voit que cet excès est très faible ; pour les poudres céramiques en général, il n'excède pas les quelques dizaines de joules par mole. Cependant, il est intéressant de noter que cette énergie motrice de frittage, étant inversement proportionnelle à la taille des particules, sera d'autant plus importante que la taille des particules sera faible. On considère généralement que, pour favoriser son frittage ultérieur, une poudre doit être constituée de particules de dimension submicronique.

#### II.1.1.2.2. Application d'une pression extérieure

En l'absence d'une réaction chimique, l'application lors du traitement thermique d'une pression extérieure, pendant un temps significatif, contribue majoritairement à la force motrice. C'est le cas du pressage à chaud (Hot Pressing), du frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) ou de la compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing). Nous venons de voir que l'énergie de surface contribue à la force motrice, mais on peut démontrer à l'aide d'un calcul simple que celle-ci reste, dans la plupart des cas, très nettement inférieure à celle apportée par une pression extérieure. Pour une mole de particules, le travail fourni par la pression extérieure est donné par la relation :

$$W = p_a V_m \quad \text{Eq. II-4}$$

où  $p_a$  est la pression appliquée et  $V_m$  est le volume molaire. En reprenant l'exemple de la poudre de ZnS ( $V_m = 23.10^{-6} \text{ m}^3$ ) et en considérant que  $p_a$  vaut 30 MPa (valeur classique pour le hot pressing), le calcul donne  $W = 690 \text{ J}$ , valeur plus de 15 fois supérieure à celle de la force motrice due à l'excès de surface.

### II.1.1.3. Frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants sont à l'état solide. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Le frittage en phase solide exige des particules très fines (micrométriques) et de hautes températures de traitement. On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques avancées dont les propriétés fonctionnelles, notamment la transparence optique, sont conditionnées par la microstructure (porosité...), la structure cristalline, la pureté des joints de grains et/ou la présence de phases secondaires [1]. L'utilisation d'ajouts a fait ses preuves pour l'amélioration du frittage de céramiques oxydes [8-10] mais est rarement reportée dans le cas de céramiques chalcogénures. Notons que, bien souvent, ces composés se retrouvent localisés aux joints de grains et deviennent alors sources de diffusion. C'est pourquoi les différents essais réalisés dans cette thèse n'ont, intentionnellement, pas été orientés dans cette direction.

#### II.1.1.3.1. Stades de frittage

Il est généralement admis que le frittage dit en phase solide se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. Un stade de frittage représente un intervalle de temps ou de densité pour lequel la microstructure est relativement bien définie en termes de diamètre relatif des ponts et des grains, de porosité ouverte ou fermée et de taille de grains.

Au niveau macroscopique, ces différents stades correspondent à différentes portions des courbes de densification obtenues par dilatométrie lors d'essais de frittage à vitesse de montée en température constante (essai anisotherme) ou en palier de température (essai isotherme) (Figure II-2).

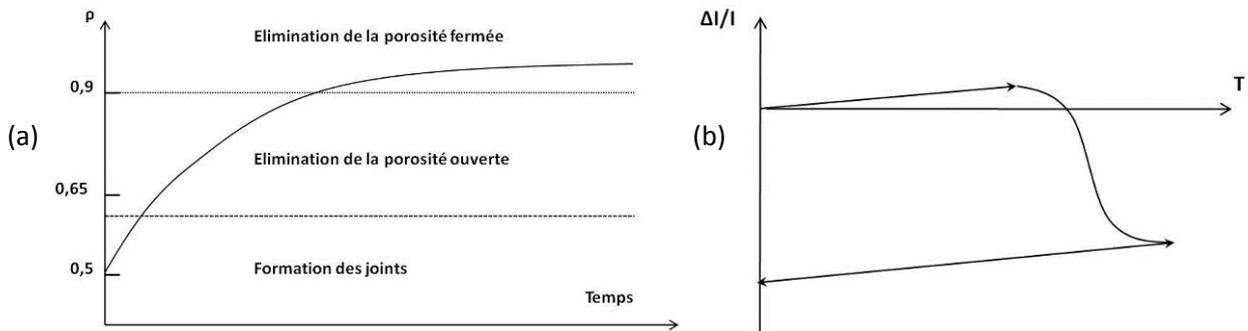


Figure II-2 (a) Courbe de densification isotherme d'un comprimé de poudre, (b) Courbe de dilatométrie d'un comprimé de poudre lors d'une montée en température à vitesse constante [2]

La Figure II-3 illustre par des structures géométriques schématisées les différents stades successifs du frittage.

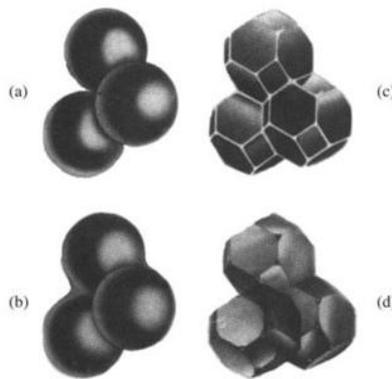


Figure II-3 Microstructures schématisées des différents stades du frittage [2]. (a) « Etape 0 », formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade final, fermeture de la porosité et grossissement des grains

Nous décrivons brièvement ci-dessous l'évolution de la microstructure du compact au cours des différents stades successifs du frittage ainsi que les mécanismes associés.

### 1) Stade initial

Ce stade correspond à la croissance relativement rapide des ponts entre les particules en contact. Pour un système de particules sphériques, ce stade fait passer du schéma (a) au schéma (b) de la Figure II-3. Pendant ce stade, les grandes différences initiales entre la courbure convexe de la surface des grains et la courbure concave des cous diminuent très fortement. Pour un compact avec une densité initiale comprise entre 50 et 60% de la densité théorique, cela correspond à un accroissement de la densité jusqu'aux environs de 65% de la densité théorique quand des mécanismes densifiants sont actifs pendant ce stade.

## 2) Stade intermédiaire

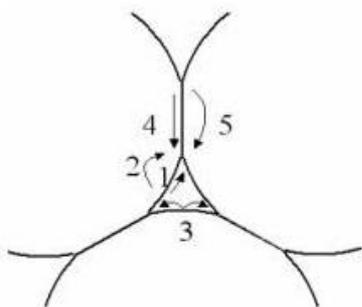
Au début du stade intermédiaire, les grains ont déjà pris la forme de polyèdres; et les pores résiduels, résultant de la formation des ponts, évoluent en pores cylindriques situés le long des arêtes des grains (Figure II-3). Au cours du stade intermédiaire, la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux. La porosité reste continue et ouverte jusqu'à ce que les pores se rétrécissent localement pour devenir isolés. La fermeture de la porosité marque la fin du stade intermédiaire de frittage. La densité est alors généralement de l'ordre de 90 à 95% de la densité théorique.

## 3) Stade final

En général, on considère que les pores, une fois isolés, rétrécissent continûment jusqu'à leur disparition plus ou moins complète. Les processus de densification sont semblables à ceux se produisant lors du stade intermédiaire. La microstructure pendant ce stade final peut, cependant, évoluer de différentes manières avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire.

### II.1.1.3.2. Mécanismes de frittage

La croissance des ponts se fait par transport de matière par des chemins qui définissent les mécanismes de frittage (Figure II-4). Les régions sources de matière sont soit les surfaces convexes des grains, soit les joints de grains, alors que les régions puits de matière correspondent aux surfaces concaves des cous. Les chemins de diffusion sont le volume du cristal, les joints de grains, la surface des grains et la phase vapeur.



1. Diffusion en surface à partir de la surface
2. Diffusion en volume à partir de la surface
3. Transport en phase vapeur depuis la surface
4. Diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. Diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure II-4 Mécanismes de frittage en phase solide

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains ne se rapprochent pas), on parle alors de coalescence. Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et densification (retrait) (Figure II-5).

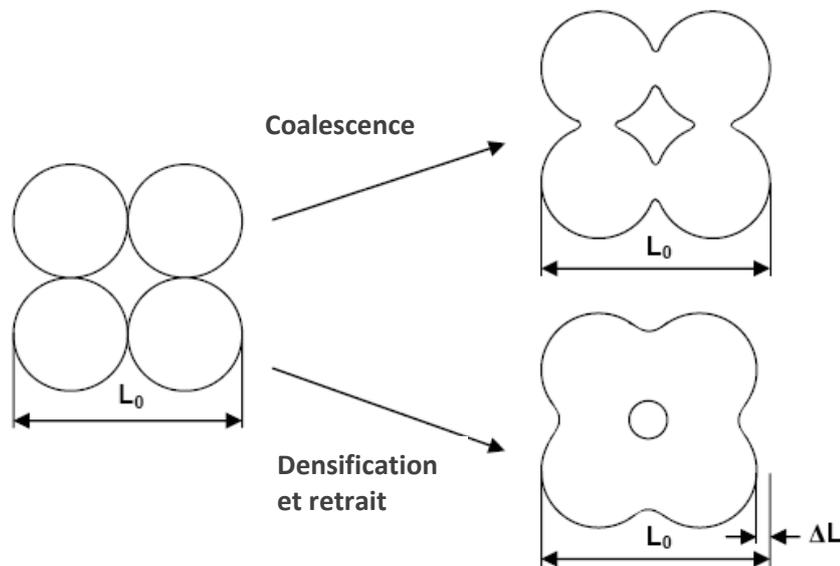


Figure II-5 Schéma représentant la différence entre coalescence et densification

### II.1.2. Mise en forme du corps cru

Pour la mise en forme du corps cru, nous avons eu recours au pressage uniaxial à froid. Celui-ci a consisté à appliquer une pression sur un moule constitué d'un ou deux pistons et d'une matrice en graphite. La pression est exercée dans une seule direction (pressage dit à *action simple*) dans le cas du hot pressing ou dans deux directions opposées (pressage dit à *double action*) dans le cas du SPS.

La poudre, exempte de tout additif, est introduite au sein de la matrice de graphite permettant la préparation de compacts cylindriques de diamètre pouvant varier, selon le procédé de frittage (Hot Pressing ou SPS), de 8 à 20 mm. Lors de cette compaction uniaxiale, une fraction de la charge appliquée est transmise aux parois de la matrice, ce qui implique l'existence de forces de frottement entre la poudre et la matrice. Ces dernières entraînent alors des gradients de pression et donc de densité au sein du compact (Figure II-6).

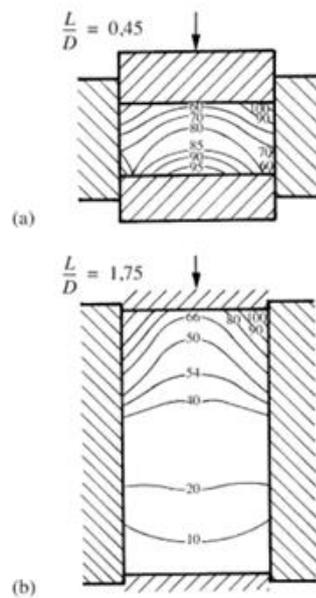


Figure II-6 Gradients de densité dans un compact après pressage uniaxial à froid : (a)  $L/D=0,45$  ; (b)  $L/D=1,75$  (d'après [11]) L: hauteur de poudre dans le moule ; D : diamètre du moule

Afin de limiter les gradients de densité au sein du compact, il faut s'assurer que les quantités introduites sont en rapport avec la dimension du moule. Nous avons ainsi déterminé, en fonction des matrices et des poudres utilisées, les masses à introduire de manière à respecter un rapport  $L/D$  voisin de 0,5. Ainsi, par exemple, pour produire une pastille crue de ZnS de diamètre 13 mm et d'environ 6 mm d'épaisseur, nous avons utilisé environ 2g de poudre.

### II.1.3. Techniques de frittage sous charge

#### II.1.3.1. Hot Pressing

##### II.1.3.1.1. Description du dispositif

La Figure II-7 présente deux photographies du dispositif de hot pressing avec lequel nous avons réalisé nos expériences de frittage. L'ensemble de l'appareillage, conçu par la société VAS, est constitué d'éléments en graphite (pistons, résistors, arrivées de courant, isolants en feutre graphite). Le moule, généralement en carbone graphite, est placé au centre du four, entre deux rondins de graphite sur lesquels une presse hydraulique exerce une pression. Les pressions expérimentales appliquées sur le moule sont généralement comprises entre 10 et 100MPa et les températures de frittage peuvent atteindre 2200°C. Ces dernières sont mesurées à l'aide d'un pyromètre à dilatation permettant des mesures jusqu'à 2800°C. Afin de ne pas endommager les parties internes du four

(forte tendance du graphite à l'oxydation), les expériences sont réalisées en atmosphère inerte (azote ou argon gazeux) ou sous vide dynamique.



Figure II-7 Photographies du dispositif hot pressing, vue extérieure (à gauche); intérieur du four avec moule en graphite en position sur la presse (à droite)

#### II.1.3.1.2. Procédure expérimentale

La procédure expérimentale habituelle, utilisée au laboratoire, consiste dans un premier temps à amener le four rapidement jusqu'à la température de palier où la pression est appliquée. A la fin du temps de palier à la température de frittage, la pression est relâchée et le système est ramené à température ambiante. Un vide primaire dynamique ( $10^{-1}$  mbar) est maintenu dans le four pendant tout le cycle de frittage.

#### II.1.3.2. Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS)

La technique du frittage flash, qui est aussi connue sous les acronymes SPS (Spark Plasma Sintering) ou FAST (Field Activated Sintering Technique), est une technique récente permettant l'obtention rapide de matériaux céramiques denses à microstructure fine. Par l'application simultanée d'une charge et d'un courant électrique de grande intensité, la technique permet le frittage complet de poudres en seulement quelques minutes. Son avantage principal est que, étant donné la vitesse élevée de montée en température et les temps de séjour relativement courts à haute température, la croissance granulaire est limitée voire quasi-inexistante.

### II.1.3.2.1. Description du dispositif

Le frittage flash est une technique similaire au hot pressing puisqu'il consiste à appliquer une pression uniaxiale sur les précurseurs, placés dans une matrice, au cours du traitement thermique (Figure II-8). Les matériaux constituant le dispositif, ainsi que les matrices, sont dans la plupart des cas en graphite mais ils peuvent également être en acier ou en carbure de tungstène.

Les pressions applicables sont de l'ordre de 200MPa et les températures proches de 2000°C. Le frittage s'effectue sous vide secondaire ou sous atmosphère neutre (argon, azote). La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel ou hot pressing et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe, mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers la matrice conductrice et également, dans les cas appropriés, à travers l'échantillon [12].

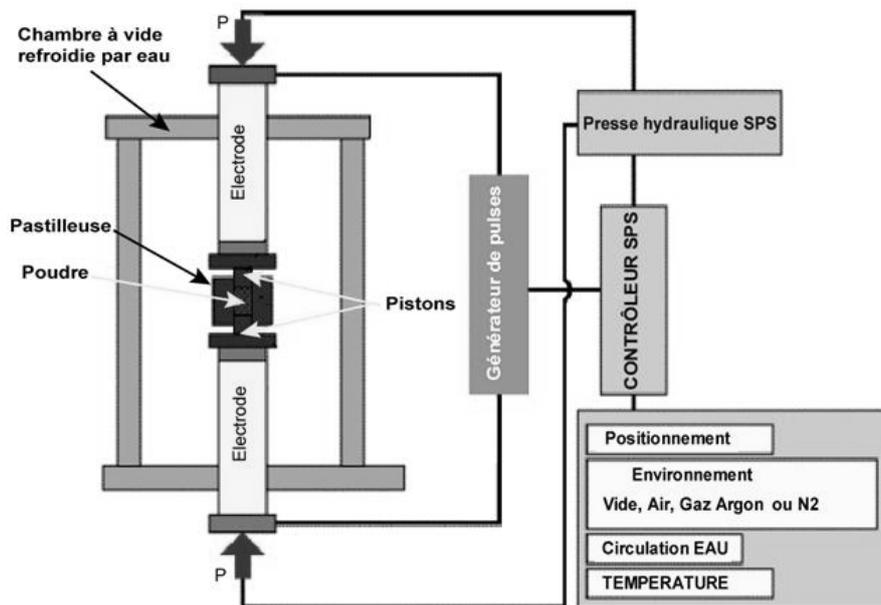


Figure II-8 Schéma du dispositif SPS

## II.2. Techniques expérimentales de caractérisation

### II.2.1. Techniques de caractérisations structurale et microstructurale

#### II.2.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

##### II.2.1.1.1. Principe

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence  $\theta$ , les plans réticulaires (d'indices hkl) du cristal, équidistants de  $d$  (distance interréticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{avec } n \text{ entier}) \quad \text{Eq. II-5}$$

La Figure II-9 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source (S) est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. Le plan de référence de l'échantillon (E) passe par l'axe du diffractomètre et tourne autour de cet axe avec une vitesse  $\omega$  réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double,  $2\omega$ . Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage ( $\theta, 2\theta$ ).

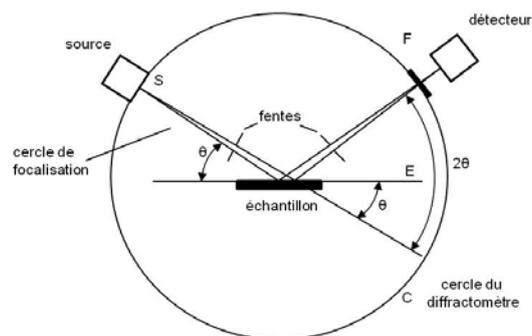


Figure II-9 Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

A tout moment, le plan de référence de l'échantillon (E) possède une orientation fixe par rapport au vecteur de diffraction (bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau détecté). On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano, dans la mesure où des rayons, de même longueur d'onde, mais légèrement divergents, issus de S, qui sont diffractés avec le même angle de Bragg par des cristallites légèrement désorientés (pour tenir compte de la variation d'incidence), atteignent simultanément le compteur F.

#### II.2.1.1.2. Mesure et appareillage

Les diffractogrammes des échantillons de poudres et de céramiques ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Figure II-10) équipé d'un système goniométrique à positionnement optique directe et muni d'un détecteur PIXcel 1D. La radiation émise correspond à la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Les tubes sont alimentés par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les logiciels Data Collector et HighScore Plus ont été utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction.

Les enregistrements de routine des diffractogrammes ont été effectués à température ambiante entre  $5^\circ$  et  $90^\circ$  en  $2\theta$  par pas de  $0,026^\circ$  avec un temps de comptage de 40 secondes.

Un autre type d'enregistrement plus long a été effectué sur certains échantillons afin d'obtenir une meilleure définition des profils pour la réalisation d'un affinement des paramètres de maille. Ces mesures ont été effectuées dans la gamme de  $5$  à  $120^\circ$  en  $2\theta$  par pas de  $0,026^\circ$  et un temps de comptage de 400 secondes.

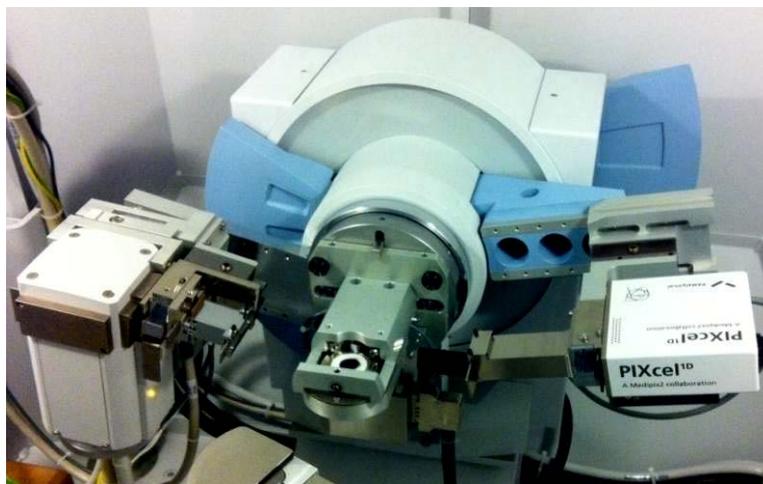


Figure II-10 Photographie du diffractomètre PANalytical X'Pert Pro utilisé pour l'enregistrement des diagrammes RX

### II.2.1.1.3. Identification structurale

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée, voire l'analyse qualitative des espèces cristallines présentes dans le matériau si celui-ci est multiphasé. Pour cela, il suffit de disposer des positions précises des pics et d'une estimation de leurs intensités relatives, fondée sur leur hauteur.

La recherche des pics est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le ordinateur connecté au diffractomètre, par un logiciel qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation  $K\alpha_2$  ( $\lambda = 1,544390 \text{ \AA}$ ), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur, et détermine, par dérivation du signal ainsi corrigé, la position des maxima d'intensité.

Pour un matériau monophasé, la liste des couples ( $d$ ,  $I$ ) est caractéristique d'une espèce cristalline donnée. Plus précisément, la suite des distances interréticulaires est spécifique du réseau et la suite des intensités dépend de la structure, c'est-à-dire aussi de la nature et de l'arrangement des atomes dans la maille.

Par comparaison avec une base de données (fichiers COD ou ICOD dans lesquels sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques), en utilisant pour un premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie l'espèce concernée. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue ; parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le ordinateur en lui indiquant les éléments identifiés ou les renseignements structuraux déjà connus.

Dans le cas d'un matériau multiphasé, les diffractogrammes des différentes phases sont superposés, avec des intensités respectives qui dépendent des concentrations de chaque phase. La superposition des diagrammes complique bien sûr l'indexation des pics et l'identification des espèces. La connaissance d'une des phases en présence permet, après indexation de ses pics de diffraction, de les soustraire du diagramme global pour déterminer plus facilement les autres phases. Une analyse chimique élémentaire préalable limite les erreurs possibles en restreignant le champ d'investigation aux espèces contenant les éléments identifiés.

La Figure II-11 présente un exemple de diagramme expérimental DRX obtenu sur poudre de sulfure de zinc synthétisée au laboratoire. Les raies de diffraction correspondent à celles des variétés cubique (sphalérite) et hexagonale (wurtzite) de ZnS (respectivement ICOD 01-077-2100 et 01-079-2204). Leurs proportions respectives sont de 80 et 20%.

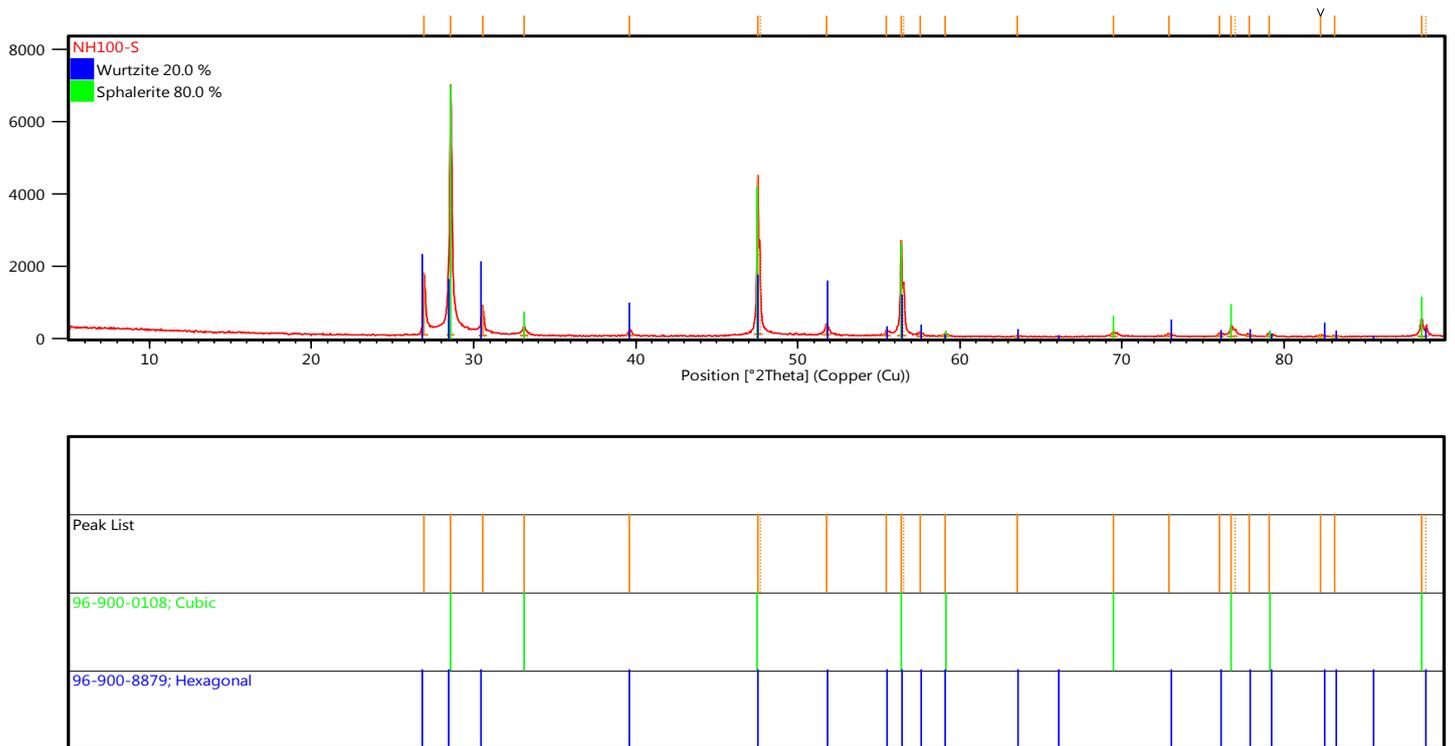


Figure II-11 Diffractogramme expérimental DRX d'une poudre de ZnS synthétisée au laboratoire

#### II.2.1.1.4. Indexation et détermination des paramètres de maille

L'indexation consiste à attribuer à chaque pic de diffraction les indices de Miller  $hkl$  correspondants. Ceci implique la connaissance de la maille cristallographique (e.g. cubique, hexagonale, quadratique...). Cette recherche est réalisée, le plus souvent, à l'aide de programmes de calcul et d'algorithmes adaptés.

Il est toutefois important de connaître le principe et la procédure expérimentale de la méthode. Nous envisagerons ici le cas le plus simple d'un composé cristallisant dans une structure cubique.

Les plans réticulaires d'indices  $(h, k, l)$  diffractent les rayons X si la loi de Bragg (équation II.5) est vérifiée. Dans le cas d'un système cubique, la distance interréticulaire s'écrit en fonction des indices  $(h, k, l)$  et du paramètre de maille  $a$ , selon l'expression :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq. II-6}$$

Le paramètre de maille  $a$  peut donc être déduit de la position de chaque raie de diffraction par la relation :

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad \text{Eq. II-7}$$

Pour le système cubique, où l'ordre des pics ne dépend pas du paramètre, il est possible de construire la suite des valeurs croissantes de  $N = h^2 + k^2 + l^2$ . Toutes les combinaisons de nombres entiers  $h, k, l$  ne sont pas systématiquement associées à une raie de diffraction ; certaines correspondent, en effet, à un facteur de structure nul. Ces extinctions systématiques vont précisément permettre de déterminer les différents réseaux cubiques possibles (cubique simple, cubique centré, cubique à faces centrées).

#### II.2.1.1.5. Taille des cristallites

Il est possible d'approximer la taille des cristallites à partir du diagramme de diffraction, à condition qu'elle soit suffisamment petite, typiquement inférieure à 100nm. On utilise la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites :

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad \text{Eq. II-8}$$

où,  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg (en radian)  
 $D$  est la taille des cristallites  
 $K$  est une constante voisine de l'unité

### II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### II.2.1.2.1. Principe du MEB

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'une poudre ou d'une céramique. Il apporte des informations sur la microstructure et la texture, mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope

cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

La Figure II-12 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui comporte quatre parties distinctes : un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image.

Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont les suivants :

- Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents – les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible.
- Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra-vide – les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés.
- Les photons X, donnant accès à l'analyse (EDS).

Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont plus sensibles à l'état de surface (topographie) de l'échantillon, tandis que ceux qui sont obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus le numéro atomique moyen des éléments constituant cette région est élevé).

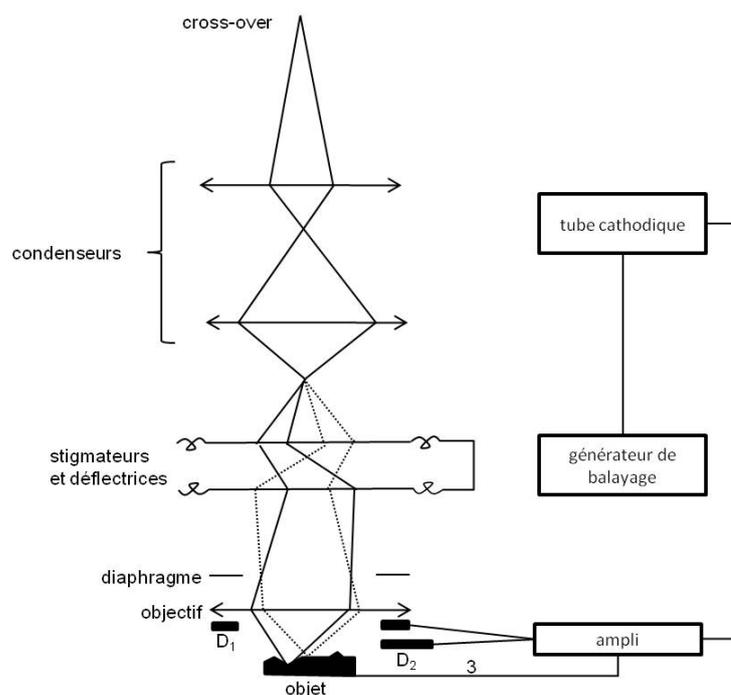


Figure II-12 Schéma de principe du microscope électronique à balayage

### **II.2.1.2.2. Appareillage et préparation des échantillons**

La morphologie des échantillons a été observée avec un microscope électronique à balayage à effet de champ *JEOL JSM 6301 F* au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) de l'Université de Rennes 1. L'intérêt du microscope à effet de champ est de pouvoir travailler à résolution équivalente avec une tension d'accélération nettement plus basse qu'avec un instrument classique à filament (typiquement 7 à 9 kV au lieu de 20 à 40 kV). Ceci permet de diminuer les effets de charge au niveau de l'échantillon et améliore ainsi considérablement la qualité des images sans qu'il soit nécessaire de métalliser en surface. Deux types de détecteurs sont utilisés. Le détecteur d'électrons secondaires permet d'obtenir une information sur la morphologie de l'échantillon (résolution maximale 1,5 nm). C'est ce système de détection qui est principalement utilisé dans ce travail. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés permet par ailleurs d'observer le contraste chimique de l'échantillon. D'utilisation simple, le MEB nécessite peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ; cependant, celui-ci doit être conducteur électrique, ou rendu conducteur en effectuant une métallisation (or, or-palladium, carbone) en surface, afin d'éviter les effets d'accumulation de charges. Tous les échantillons (poudres et céramiques) étudiés sont des isolants électriques et ont été métallisés à l'or-palladium pour leur observation.

## **II.2.2. Techniques de caractérisations chimiques**

### **II.2.2.1. Microanalyse par Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS)**

#### **II.2.2.1.1. Principe**

La Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) est une technique analytique utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon. L'impact entre un faisceau incident d'électrons et l'échantillon provoque l'émission de rayons X dont la longueur d'onde, et par conséquent l'énergie, est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon (Fig. II-13). L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

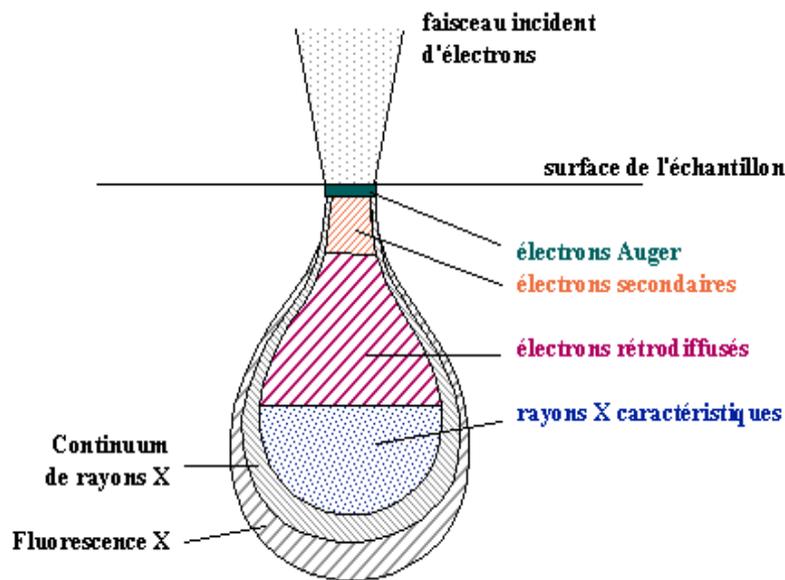


Figure II-13 Représentation schématique de la poire d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

#### II.2.2.1.2. Appareillage et préparation des échantillons

La microanalyse EDS a été effectuée avec un spectromètre de dispersion d'énergie de type OXFORD Link INCA couplé à un microscope électronique à balayage de modèle *JEOL JSM 6400*. Ces analyses ont été également réalisées au CMEBA. Ce dispositif permet de réaliser des analyses chimiques sur une surface minimale d'environ  $1 \mu\text{m}^2$ . La profondeur analysée est de l'ordre du micron, pour une tension d'accélération des électrons de 20 kV. Le spectre est obtenu et exploité à l'aide d'un système *OXFORD Link Inca* utilisant un détecteur solide de silicium dopé au lithium et un analyseur multicanal (détection des éléments de  $Z = 5$  à  $Z = 92$  avec une sensibilité de l'ordre du pourcent et une limite de résolution de 133 eV). Le calcul des concentrations se fait ensuite à l'aide d'un logiciel utilisant la méthode de correction " $\rho\rho\zeta$ " qui tient compte de l'émissivité propre de chaque élément et des effets de matrice, fluorescence et absorption.

La surface de tous les échantillons étudiés a été carbonée avant analyse (l'épaisseur typique de la couche de graphite déposée par évaporation thermique est égale à 20 nm), afin de les rendre conducteurs et de limiter les effets de charge.

## II.2.2.2. Spectrométrie d'émission optique à plasma induit (ICP-OES)

### II.2.2.2.1. Principe

La spectrométrie par torche à plasma est une technique d'analyse chimique de type spectroscopie d'émission basée sur la nébullisation puis l'ionisation de l'échantillon liquide dans un plasma d'argon (6000-8000°C). Les atomes de l'échantillon sont excités à un niveau énergétique supérieur. Le retour à l'état stable est accompagné de l'émission d'une série d'ondes électromagnétiques dans la gamme du spectre visible/UV caractéristique de chaque élément. Les différentes longueurs d'ondes sont séparées par un spectromètre. L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément. C'est une méthode destructive, mais nécessitant très peu de matière (quelques milligrammes). Elle permet d'analyser un très grand nombre d'éléments, soit comme éléments majeurs ou à l'état de traces (de la dizaine de % à quelques ppm voire ppb).

Cette technique a été utilisée dans ce travail dans le but de contrôler la présence de carbone dans les échantillons sulfurés sous CS<sub>2</sub>. L'appareil utilisé est un spectromètre de marque Ciro Vision ICP<sup>1</sup>.

## II.2.3. Mesure de la densité

La densité des différents échantillons massifs a été mesurée à température ambiante en utilisant le principe de la poussée d'Archimède :

*"Tout volume immergé dans un liquide subit une poussée verticale ascendante égale au poids du volume de liquide déplacé".*

La détermination de la densité est réalisée par pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'éthanol absolu (Figure II-14). La densité est obtenue grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{m_a \times \rho_l}{m_a - m_l} \quad \text{Eq. II-9}$$

avec  $m_a$  = masse de l'échantillon dans l'air

---

<sup>1</sup> Je remercie chaleureusement Bertrand Lefevre, Université de Rennes 1, pour les analyses réalisées par ICP-OES.

$m_l$  = masse de l'échantillon dans l'éthanol absolu

$\rho_l$  = densité de l'éthanol absolu à la température de l'expérience.

L'incertitude relative réalisée sur ces mesures est estimée à 1%.



Figure II-14 Balance équipée d'un système de pesée hydrostatique

## II.2.4. Mesure de surface spécifique

### II.2.4.1. Principe

Dans de nombreux domaines des sciences chimiques (catalyse hétérogène, procédés céramiques, frittage, interactions gaz-solide.....), la connaissance des caractéristiques des poudres s'avère particulièrement importante. Parmi celles-ci, la surface spécifique, surface exprimée en  $m^2$  des grains contenus dans un gramme de poudre, caractérise la réactivité au frittage. Nous avons en effet précédemment démontré la relation entre force motrice de frittage, relative à l'énergie de surface des grains de poudre, et taille des particules. Ainsi, la force motrice est d'autant plus grande que les particules sont plus petites ou que la surface spécifique est plus élevée.

On estime qu'une réactivité élevée est obtenue pour des particules de dimensions micrométriques et de surfaces spécifiques d'environ  $5 \text{ à } 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [2].

La méthode de mesure de surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique. Celui-ci se produit toujours quand une surface solide est exposée à une vapeur susceptible de se condenser (gaz en dessous de sa température critique). La quantité de vapeur adsorbée

dépend de trois facteurs : la température T, la pression P du gaz et le potentiel d'interaction E entre l'adsorbat (vapeur) et l'adsorbant (surface).

Pour une interface vapeur-solide donnée, à une température définie, le volume de gaz adsorbé V par unité de masse adsorbant n'est fonction que de la pression. La courbe ainsi déterminée  $V = f(P)$  est appelée isotherme d'adsorption.

La surface spécifique peut être mesurée à partir de l'isotherme d'adsorption (d'azote généralement). La partie initiale de l'isotherme, pression relative ( $P/P_0$ ) comprise entre 0,05 et 0,3, peut être utilisée pour calculer la "capacité" de la monocouche, comme décrit par le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller). L'équation BET sous sa forme linéaire est donnée par :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq. II-10}$$

où - V est le volume d'azote adsorbé,

-  $V_m$  est la capacité de la monocouche, c'est-à-dire le volume d'une monocouche de molécules adsorbées sur la surface.  $V_m$  est exprimé en  $\text{cm}^3$  STP, i.e. en nombre de  $\text{cm}^3$  occupé par l'adsorbat gazeux dans les conditions standard de température et de pression (273,15 K et 760 Torr).

- C est une constante, fonction de l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant

- P est la pression d'équilibre du gaz,

-  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du gaz,

A partir de  $V_m$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et en considérant  $A$ , l'aire d'occupation de la molécule d'azote, égale à  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  à la température de l'azote liquide (77K), la surface spécifique,  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), peut être calculée suivant la relation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_A A_N}{V_0} \quad \text{Eq. II-11}$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $V_0$  est le volume molaire du gaz dans les conditions STP ( $22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

En pratique, la plupart des instruments mesurent l'adsorption en 5 ou 10 points dans la gamme 0,05 à 0,3 ( $P/P_0$ ) de l'isotherme et utilisent ces points pour calculer la "capacité" de la monocouche (méthode multipoints). On détermine  $V_m$  à partir de la pente et de l'ordonnée à

l'origine de la droite BET. On peut réduire la procédure expérimentale à 1 point de mesure seulement en admettant en première approximation que la droite BET passe par l'origine. Dans ces conditions, il suffit d'un seul point expérimental pour calculer  $V_m$  (méthode du point unique). En pratique, on réalise la mesure à une pression relative de 0,3 en utilisant un mélange commercial 30%N<sub>2</sub>,70%He.

En supposant que la poudre est non agglomérée, et que les particules sont sphériques et denses, la taille des particules peut être estimée à partir de la relation suivante:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \times \rho} \quad \text{Eq. II-12}$$

où  $d_{\text{BET}}$  est le diamètre des particules,  $S_{\text{BET}}$  est la surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et  $\rho$  est la masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>).

#### II.2.4.2. Appareillage et mesure

L'appareil utilisé, le FlowSorbII 2300 de Micromeritics (Figure II-15), détermine la surface spécifique par la méthode du point unique. Cette dernière offre les avantages d'une grande simplicité et de rapidité, sans perte excessive de précision. Les échantillons sont préalablement dégazés à 250°C sous flux gazeux (30%N<sub>2</sub>,70%He) dynamique.

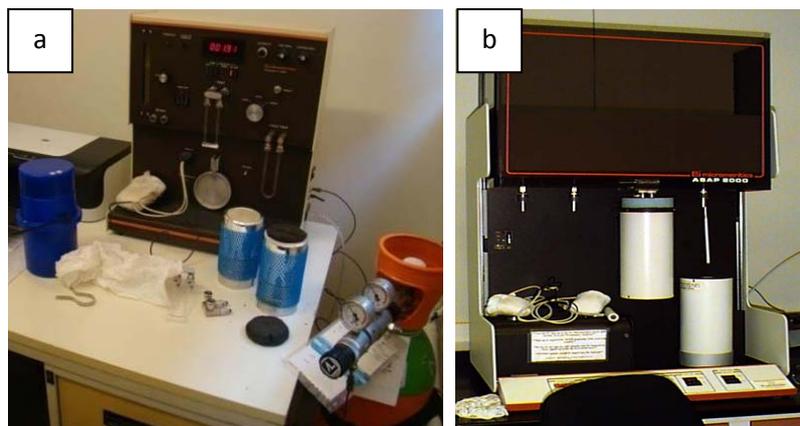


Figure II-15 Analyseurs Micromeritics (a) FlowSorbII 2300 (méthode monopoint) et (b) ASAP 2010 (méthode multipoints)

Après dégazage, l'échantillon est plongé dans un Dewar contenant de l'azote liquide. Le phénomène d'adsorption qui se produit alors fait diminuer la concentration d'azote dans le gaz

effluent. Après réchauffement de l'échantillon à température ambiante, l'azote adsorbé est libéré, augmentant alors la concentration en azote dans l'effluent. Les processus d'adsorption et de désorption sont représentés par des pics sur l'enregistreur. Les surfaces de ces pics sont directement proportionnelles à la quantité d'azote adsorbé ou désorbé par l'échantillon.

En vue de la détermination de la surface spécifique, le pic de désorption est généralement utilisé. En effet, celui-ci est beaucoup plus étroit et plus symétrique que celui correspondant au phénomène d'adsorption. A partir du volume  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) d'azote adsorbé, un circuit électronique calcule, suivant l'équation BET simplifiée, le volume  $V_m$  ( $\text{cm}^3$ ) puis la surface totale développée par l'échantillon. La surface spécifique est alors obtenue en divisant cette dernière par la masse de l'échantillon.

La mesure de la surface spécifique selon la méthode multipoints est réalisée à l'aide d'un analyseur Micromeritics ASAP 2010. L'analyse consiste à mesurer le volume  $V$  d'azote adsorbé après admission de quantités calibrées de gaz sur l'échantillon. La surface spécifique est évaluée à partir de 10 points de mesure du domaine linéaire d'adsorption ( $0.05 < P/P_0 < 0.3$ ). Pour ces mesures, les échantillons sont préalablement dégazés sous vide primaire entre  $100^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ .

## **II.2.5. Techniques de caractérisations optiques**

### **II.2.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, FTIR**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres d'absorption dans lesquels la position des bandes est caractéristique des liaisons mises en jeu et dépend de la masse des atomes et de la force des liaisons.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge (IR) au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes

d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Le spectre IR représente, pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , le rapport des intensités transmises avec ( $I$ ) et sans échantillon ( $I_0$ ). Ce rapport appelé transmittance :  $T = I/I_0$  représente la fraction de l'intensité lumineuse traversant le matériau. On définit l'absorbance  $A$  d'un matériau par:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T \quad \text{Eq. II-13}$$

Cette méthode peut être utilisée pour caractériser des matériaux transparents en infrarouge afin de déterminer leur transmittance mais également pour détecter la présence d'éventuelles impuretés au sein des matériaux.

#### II.2.5.1.1. Appareillage et mesures

Afin d'éviter une sursaturation du signal, les poudres sont diluées dans du KBr anhydre, transparent au rayonnement IR, sous forme de pastilles constituées de 200 mg de KBr et 2 mg de produit. Les céramiques (échantillons massifs sous forme de pastilles), quant à elles, sont préalablement polies avec des faces parallèles, puis disposées sur un porte-échantillon percé laissant passer le faisceau incident. Les spectres sont enregistrés entre  $400$  et  $4000\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 380 FT-IR de la marque Thermo Electron Corporation (Figure II-16), puis traités à l'aide du logiciel OMNIC.



Figure II-16 Spectromètre infrarouge Nicolet 380 FT-IR avec dispositif de mesure en transmission

### II.2.5.2. Spectroscopie de transmission UV-Vis

La spectroscopie ultraviolet-visible met en jeu des photons de longueurs d'onde appartenant aux domaines de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules ou les ions sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Ainsi, suite à ces transitions, une partie de la lumière incidente d'intensité  $I_0$  est absorbée par les ions, et l'intensité  $I$  de la lumière transmise sera donc inférieure à  $I_0$ .

Cette technique a été utilisée dans ce travail dans le but d'obtenir des informations sur les longueurs d'ondes d'absorption des terres rares ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ ).

#### II.2.5.2.1. Appareillage et mesures

Les spectres ont été enregistrés sur des pastilles de KBr (8% en poids) par un spectrophotomètre de type Cary 100 Scan de la marque VARIAN (Figure II-17), équipé du logiciel Varian WinUV et d'une sphère intégrante LABSPHERE (DRC-CA-30I) de 70mm de diamètre permettant des mesures de réflexion diffuse de 200 à 1200nm.



Figure II-17 Spectrophotomètre UV-Vis VARIAN Cary 100 Scan

### **II.2.5.3. Spectroscopie de Photoluminescence**

Nous avons utilisé la spectroscopie de photoluminescence dans le but d'explorer les propriétés de luminescence de nos poudres dopées par des terres rares afin de démontrer la faisabilité/efficacité du dopage, et de déterminer la durée de vie de différents niveaux excités caractéristiques.

#### **II.2.5.3.1. Principe**

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode d'étude de la structure électronique d'un matériau absorbant. Son principe consiste à étudier l'ensemble des émissions de lumière résultant de l'excitation d'un échantillon. Il existe diverses méthodes pour induire une excitation électronique dans un matériau ; on parle ainsi de photoluminescence dans le cas d'une excitation par des radiations électromagnétiques.

L'énergie du rayonnement d'excitation est cédée à un ion activateur qui passe alors à un état excité, d'énergie supérieure. L'ion retourne à son état fondamental suivant des processus radiatifs et/ou non radiatifs. Dans le premier cas, l'énergie d'excitation sera convertie en rayonnement lumineux par émission de photons, tandis que dans le second cas, l'énergie sera dissipée sous forme de chaleur par génération de vibrations de réseau (émission de phonons). L'ion activateur peut également être excité directement, par l'intermédiaire du réseau hôte ou d'un ion sensibilisateur.

#### **II.2.5.3.2. Fonctionnement du spectrofluorimètre**

La figure II-18 montre le schéma de principe d'un spectrofluorimètre standard. La source de lumière excitatrice est formée d'une lampe et d'un monochromateur. Le monochromateur d'excitation permet de sélectionner une longueur d'onde d'excitation avec une certaine précision. Le faisceau excitateur est alors dirigé vers la cuve contenant l'échantillon. Cependant, une partie est déviée vers un système de comptage de photons qui servira à la correction des spectres d'excitation. Le signal d'émission de luminescence est collecté et amplifié par le photomultiplicateur, placé derrière un monochromateur, à 90° du faisceau incident, afin que celui-ci ne perturbe pas la mesure. Les monochromateurs sont motorisés et balayent les gammes de longueurs d'onde définies par l'utilisateur.

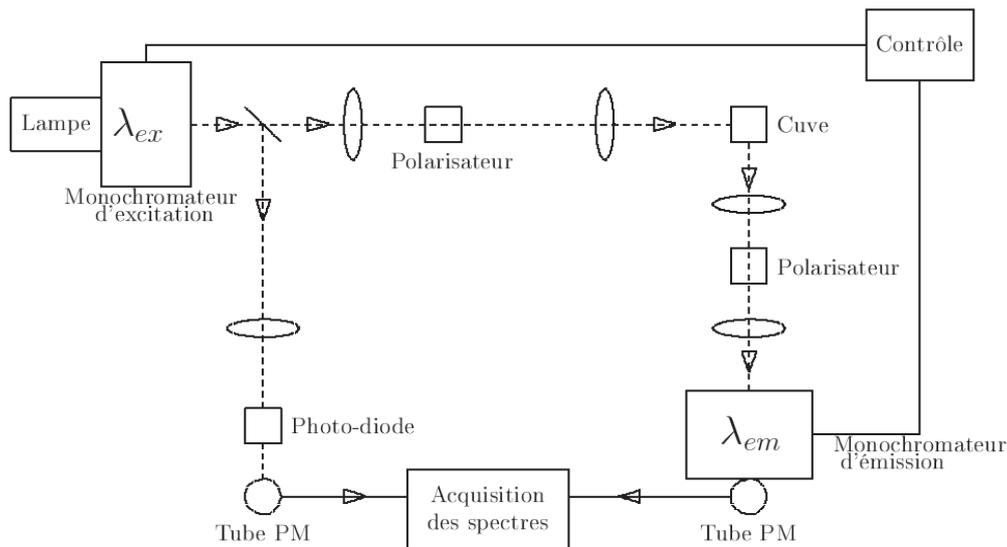


Figure II-18 Schéma de principe du spectrofluorimètre

Les différents réglages des monochromateurs permettent de mesurer les trois types de spectres de luminescence.

#### 1-Mesure du spectre d'émission :

Le spectre d'émission de luminescence d'un luminophore  $L(\lambda)$  reflète la distribution de probabilité des différentes transitions entre les niveaux excités et le niveau fondamental, sachant que la probabilité de luminescence est gouvernée par la compétition entre les processus radiatifs et non radiatifs.

A chaque différence d'énergie correspond la longueur d'onde des photons émis.  $L(\lambda)$  représente donc également le rapport entre le nombre de photons émis à la longueur d'onde  $\lambda$  et le nombre total de photons absorbés.

$$\int_0^{\infty} L(\lambda) d\lambda = \phi \quad \text{Eq. II-14}$$

Dans le cas le plus simple, le spectrofluorimètre mesure l'intensité de luminescence à différentes longueurs d'onde d'émission pour une longueur d'onde d'excitation donnée  $\lambda_e$ .

#### 2-Spectres d'excitation :

Le réglage inverse du spectrofluorimètre permet de mesurer l'intensité de luminescence  $I_{EL}$  à différentes longueurs d'onde d'excitation pour une longueur d'onde d'émission donnée.

### 3-Matrices d'Excitation-Emission de luminescence.

En utilisant successivement les deux monochromateurs du spectrofluorimètre, il est possible de mesurer les spectres d'émission pour différentes longueurs d'onde d'excitation. On obtient ainsi la matrice d'émission-excitation de luminescence (MEEL).

#### II.2.5.3.3. Durée de vie

La durée de vie de la photoluminescence est un paramètre important puisqu'il est le reflet des mécanismes de dépeuplement de niveaux d'énergie. La durée de vie des niveaux excités est mesurée par l'analyse de leurs déclin de luminescence. Ce déclin correspond à la décroissance de l'intensité lumineuse pour une transition donnée et est décrit dans le cas d'une décroissance exponentielle par la relation (II-15):

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad \text{Eq. II-15}$$

La méthode la plus souvent rencontrée est la détermination du temps de vie ( $\tau$ ) à  $1/e$ .

#### II.2.5.3.4. Appareillage et mesure

Les spectres de luminescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Edimbourg FLSP920P. Une diode laser émettant à 980 nm a été utilisée comme source d'excitation pour les mesures de luminescence. Un photomultiplicateur IR a été utilisé pour la région proche infrarouge. La source de lumière utilisée pour les mesures de courbes de décroissance est une lampe flash xénon microseconde  $\mu$ F900H. Les émissions visibles ont été détectées par un Hamamatsu R928 PMT. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

#### II.2.5.4. Mesure de l'effet laser

##### II.2.5.4.1. Appareillage et mesure

Les mesures de l'effet laser ont été réalisées au *Departamento de Física Aplicada, Escuela Superior de Ingeniería* de l'université de Bilbao, Espagne.

Pour cette étude, un laser pulsé saphir:Ti a été utilisé comme source de pompage. La taille du faisceau de pompage appliquée à la surface de l'échantillon est contrôlée par une lentille de focale 60 cm montée sur un support mobile. L'émission est collectée directement (sans lentille) sur une fibre optique de diamètre 0,5 mm, placée verticalement à une distance de 12cm de l'échantillon; par conséquent, bien que l'énergie d'émission soit donnée en unités arbitraires, toutes les mesures pour les différentes tailles de faisceau de pompe, les concentrations ou les longueurs d'onde peuvent être comparées. La fibre entraîne le signal optique à un détecteur rapide directement couplé à un oscilloscope numérique à bande passante de 1 GHz. Pour supprimer le signal de la pompe et pour éviter la saturation de la mesure, un filtre pour les longueurs d'ondes élevées et des filtres d'atténuation neutres ont été intercalés.

L'énergie de pompage a été étalonnée en comparant les mesures obtenues par un détecteur à tête optique, Ophir PE25BF -V2 ROHS, situé à l'endroit exact où les échantillons de poudre ont été pompés, avec celles fournies par un détecteur au silicium qui mesure la lumière dispersée par le miroir utilisé pour traiter le faisceau de pompe. Ainsi, il est possible de mesurer simultanément les énergies incidente et émise.

La procédure pour mesurer la taille du faisceau de pompage au-dessus de l'échantillon a consisté à collecter le rayonnement de pompage diffusé sur la surface de l'échantillon avec une caméra CCD (Newport LBP- 3 -USB), par l'intermédiaire d'une lentille soigneusement centrée sur l'émission de l'échantillon à 1  $\mu\text{m}$ . Dans le but de vérifier l'exactitude de la mesure de la taille du faisceau à différentes focalisations et d'éviter la possibilité d'un effet de distorsion de la diffusion du rayonnement de pompage dans l'échantillon, des échantillons en métal poli ont été utilisés, avec la même configuration d'installation, et les résultats obtenus ont été similaires.

L'énergie absolue émise par les échantillons a été mesurée par un détecteur optique calibré (Ophir PE10-SH) placé verticalement au-dessus de l'échantillon et donnant la valeur absolue de l'énergie reçue. A côté de ce détecteur, la tête de la fibre utilisée pour recueillir l'émission a été placée sur le détecteur rapide, de sorte que des mesures simultanées peuvent être effectuées par les deux détecteurs.

Les mesures ont été effectuées en utilisant différentes tailles de faisceau de pompe. La longueur d'onde de pompage optimale s'est avérée être 819 nm. Le spectre de l'émission laser a été centré à 1076 nm et sa largeur est d'environ 0,2 nm. Cette largeur est la limite de résolution spectrale du système utilisé.

## Références

---

- [1] D. Bernache-Assolant, Chimie-Physique du frittage, Forceram, formation céramique, Editions Hermès, (1993).
- [2] J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen and J. Barton, Traité des matériaux 16, Céramiques et Verres, Principes et techniques d'élaboration, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2005)
- [3] S.Yangyun, R.J.Brook, Sci. Sinter, 17 (1) (1985) 35-47.
- [4] F.L. Riley, J. Am. Cer. Soc., 83 (2) (2000)245-265.
- [5] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, second edition, CRC Press, Taylor & Francis, (2003).
- [6] K. Wright, G.W. Watson, S.C. Parker, D.J. Vaughan, Am. Miner., 83 (1-2) (1998) 141-146.
- [7] Fiche JCPDS n°80-0020
- [8] R.L. Coble, U.S. Patent n°3,026,210 (1962).
- [9] G. de With, H.J.A. van Dijk, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 1669-1674.
- [10] C.D. Greskovich, D.A. Cusano, F.A. DiBianca, U.S. Patent n°4,518,545 (1985).
- [11] D.W. Richardson, Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, New York, (1992).
- [12] C. Estournes, Mise en forme de matériaux par frittage flash, Innovation, Editions T.I., Référence IN56, (2006).

## ***Chapitre III***

### ***Luminescence d'ions de terres rares dans les oxysulfures $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$***



### III. Luminescence d'ions de terres rares dans les oxysulfures $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$

---

Les composés à base de lanthanides sont des matériaux intéressants pour de nombreuses applications dans des domaines divers tels que l'électronique, le magnétisme ou l'optique, grâce à leurs caractéristiques chimiques spécifiques provenant de la population électronique de leurs sous-couches f. Parmi ces composés, les oxysulfures de lanthanides  $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{M}=\text{La}, \text{Lu}$ ) ont reçu une attention particulière du fait de leurs hautes performances en tant que matériaux fluorescents. Ils trouvent ainsi des applications commerciales dans les écrans de radiographie, la scanographie ou tomodensitométrie, les sources laser et dans l'imagerie médicale [1-6].

Les travaux menés dans les années 1970 sur les oxysulfures  $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{M}=\text{Gd}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) dopés au néodyme dans le but de concurrencer le Nd:YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) ont permis d'obtenir de nombreuses données sur la luminescence du néodyme au sein de ces différentes matrices hôtes. Par exemple, la transition radiative principale du néodyme ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) dans les monocristaux de  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$  se situe respectivement à  $1.079\mu\text{m}$ ,  $1.081\mu\text{m}$ ,  $1.081\mu\text{m}$  et  $1.076\mu\text{m}$ . Les concentrations molaires optimales en néodyme sont de 0,5% pour les compositions  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$ , et de 1% pour  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$  et  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$ . Il est important de noter que, dans les monocristaux, ces concentrations limites en dopant sont toujours légèrement inférieures à celles des poudres ou céramiques polycristallines [7].

La première partie de ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques et structurales des oxysulfures étudiés ainsi que les méthodes de synthèse répertoriées dans la littérature. Dans une deuxième partie, nous décrivons le protocole de synthèse mis en œuvre permettant d'obtenir les nanoparticules de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$  dopées ainsi que leurs caractérisations. Enfin, leurs propriétés de luminescence seront décrites pour des effets classiques (down shifting) avec le néodyme,  $\text{Nd}^{3+}$ , ou d'up-conversion avec le couple erbium-ytterbium,  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  (voir chapitre I).

## III.1. Oxysulfures de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et de lutécium Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

### III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques et structurales

#### III.1.1.1. Caractéristiques physiques

Les luminophores d'oxysulfures attirent aujourd'hui l'attention des scientifiques de tous les domaines, en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques. Parmi ces composés, l'oxysulfure de lanthane combine de nombreux avantages, notamment une température de fusion élevée et une excellente stabilité chimique. Le Tableau III-1 présente les principales propriétés physiques de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, à l'état de céramiques massives, élaborées par hot pressing [8]. Notons qu'aucune référence n'est reportée dans la littérature concernant les propriétés physiques de céramiques massives de Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

Composé	Point de fusion (°C)	Dureté Knoop (kg/mm <sup>2</sup> )	Transparence (μm)	Coefficient de dilatation thermique α (10 <sup>-6</sup> /°C)	Conductivité thermique k (W.cm <sup>-1</sup> . °C <sup>-1</sup> )
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	2070	780	0,35-8	6 (parallèle à l'axe c) 3 (perpendiculaire à l'axe c)	0,05

Tableau III-1 Propriétés physiques de céramiques La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

#### III.1.1.2. Caractéristiques cristallographiques

Les oxysulfures de lanthane et de lutécium cristallisent dans le système hexagonal, de groupe d'espace P-3m1 (n°164) [9, 10]. Les atomes de soufre occupent les sommets de la maille trigonale. Les atomes de lanthane (ou lutécium) et d'oxygène sont respectivement situés aux coordonnées  $\pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,29)$  et  $\pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,64)$  (Figure III-1a). La structure des oxysulfures est isomorphe de celle de l'oxyde hexagonal  $\alpha$ -Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans cette structure, la terre rare se situe dans un site prismatique monocapé de coordinence 7, formé par trois atomes de soufre et quatre atomes d'oxygène.

Comme le montre la Figure III-1b, les anions forment une structure compacte avec une séquence de couches ABC ABC ... La couche A est formée d'atomes de soufre, tandis que les couches B et C se composent d'atomes d'oxygène. La terre rare se situe dans les sites octaédriques entre les couches A-B et C-A. Puisque l'écart entre les couches B et C est relativement petit, la distance de la

terre rare aux oxygènes de la couche C, et celle de la terre rare aux oxygènes de la couche B, sont quasi-identiques. Par conséquent, les ions terres rares sont coordonnés par sept anions, trois S et quatre O [11].

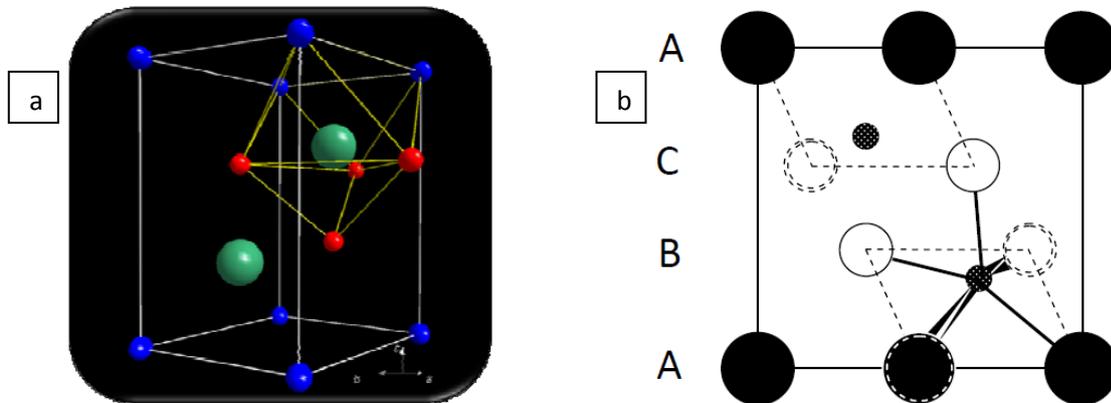


Figure III-1 Structure cristalline de  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , Ln (vert), O (rouge) et S (bleu)

### III.1.1.3. Caractéristiques chimiques

Grâce à la coordination mixte des ions, les oxysulfures combinent à la fois les caractéristiques des oxydes et celles des sulfures. La présence des atomes d'oxygène rend les liaisons cations-anions plus ioniques, ce qui provoque un élargissement de l'écart entre bande de valence et bande de conduction et améliore ainsi la stabilité chimique des oxysulfures [12]. En parallèle, la présence des atomes de soufre diminue l'énergie de phonons, ce qui diminue la probabilité de relaxation multiphonon et par conséquent conduit à un taux de relaxation radiative plus élevé. Par exemple, le taux de relaxation radiative du niveau  $^3\text{P}_0$  de  $\text{Pr}^{3+}$  est de  $3,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  dans  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  alors qu'il n'est que de  $2,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  dans  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Bien que l'énergie de phonons maximale soit déterminée par la liaison Ln-O ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) [13], l'augmentation du taux de relaxation radiative améliore encore l'efficacité d'émission des ions actifs dans ces matrices [14]. Ces caractéristiques combinées aux avantages précédemment rapportés (température de fusion élevée, stabilité chimique) font des oxysulfures  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$  de très bons candidats matrices hôtes pour la luminescence.

## III.1.2. Préparation des poudres

### III.1.2.1. Méthodes de synthèse répertoriées dans la littérature

Les composés oxysulfures sont d'un grand intérêt dans le domaine de la recherche en raison de leurs utilisations potentielles non seulement pour des applications optiques (luminophores) mais

également en catalyse, pour des applications électriques, magnétiques ou encore comme matériaux céramiques [15-17]. La morphologie et la granulométrie de ces composés dépendent fortement de la méthode de synthèse utilisée.

Différentes méthodes de synthèse ont été développées pour préparer les oxysulfures de terres rares. La méthode conventionnelle est la réaction à l'état solide avec ou sans flux [18-23]. La réduction des oxysulfates de terres rares sous mélange hydrogène - hélium, ou encore la sulfuration d'oxydes de terres rares ou d'autres précurseurs (par exemple des carbonates) sous  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  ou S vapeur, peuvent également conduire à la formation de  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  et sont largement employées dans l'industrie en raison notamment de leur reproductibilité, de leur faible coût et de la qualité optique des poudres obtenues [24-26]. Cependant, toutes les méthodes ci-dessus impliquent des températures élevées et des traitements thermiques de longue durée qui conduisent à des poudres généralement constituées de particules de taille importante. Lorsque l'application visée nécessite l'emploi de nano-luminophores, comme par exemple, le marquage biologique, il est préférable d'utiliser des techniques de synthèse par voie liquide ou dites de chimie douce. Les méthodes les plus courantes sont :

- i) Le procédé solvothermal qui consiste à faire réagir, par exemple, le nitrate de terre rare avec la thiourée dans l'éthanol à  $300^\circ\text{C}$  [27].
- ii) La méthode de co-précipitation qui permet l'obtention de nanoparticules d'oxysulfure comme reporté, par exemple, par Liu et al [28]. Ces auteurs utilisent de la gélatine comme template et du sulfate d'ammonium comme agent de sulfuration. Un traitement sous une atmosphère de  $\text{H}_2$  est ensuite réalisé à basse température ( $750^\circ\text{C}$ ).
- iii) La thermolyse de divers gels polymériques en présence ou non d'agent chélatant ou d'agent dispersant [29-31].
- iv) La méthode de combustion qui consiste en une réaction d'oxydo-réduction très exothermique entre nitrates de terre rare et combustibles organiques, à température relativement basse [32-37].

Parmi ces techniques, nous avons choisi la synthèse par combustion qui conjugue la possibilité de produire des poudres fines, homogènes et bien cristallisées, l'utilisation de températures peu élevées et des temps de réaction beaucoup plus courts que ceux requis par les autres méthodes (quelques minutes, voire quelques secondes).

### III.1.2.2. Synthèse par combustion

La synthèse par combustion est une technique extrêmement prometteuse pour la préparation de poudres, à moindre coût et en utilisant un équipement simple. Cette méthode est basée sur l'exothermicité d'une réaction d'oxydo-réduction permettant d'atteindre rapidement des températures élevées et induire un temps de réaction très court, en comparaison aux autres voies de synthèse. La synthèse est réalisée à partir d'une solution aqueuse contenant des quantités stœchiométriques d'un agent oxydant (nitrate métallique) et d'un combustible organique. La plupart des combustibles utilisés (urée (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O), carbohydrazide (CH<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O), glycine (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), acide citrique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)...) sont sources de C, H et N qui génèrent du CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> suite à la combustion [32]. Lorsque des sulfures sont préparés, le fuel peut également apporter le soufre nécessaire à la réaction et permettre la synthèse in situ du composé. Le carburant que nous avons utilisé est le plus simple des thioamides, le thioacétamide (TAA) de formule C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS. Le rapport de la quantité de fuel à la quantité d'agent oxydant (rapport F/O) est un paramètre primordial pour la réaction. Il permet de déterminer les quantités nécessaires à la réaction complète entre réactifs c'est-à-dire à l'obtention d'un composé pur sans aucune trace d'impuretés. Ce rapport est défini selon la formule suivante :

$$R_{F/O} = - \frac{\sum \text{valences oxydantes et réductrices des nitrates}}{\sum \text{valences oxydantes et réductrices du fuel}} \quad \text{Eq. III-1}$$

### III.1.2.3. Purification des poudres

La cinétique rapide de la réaction réduit généralement la cristallinité des produits et introduit des sous-produits résiduels qui sont nuisibles pour la luminescence. Un post-traitement approprié est souvent nécessaire pour réduire ces effets sans induire une croissance incontrôlée des cristaux. De plus, bien que les oxysulfures préparés par la voie liquide possèdent une granulométrie plus petite, leur efficacité de luminescence est inférieure à cause de l'étendue de la surface/interface où résident généralement les défauts. Par conséquent, un traitement thermique dans une atmosphère exempte d'oxygène est souvent réalisé à 900-1200°C pour augmenter l'efficacité de luminescence, en augmentant dans une certaine mesure la taille des particules [12].

Nous décrirons le post-traitement réalisé sur nos poudres La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et nous discuterons ses effets sur la morphologie, la composition des luminophores et son rôle bénéfique sur leurs propriétés de luminescence.

## III.2. Étude du processus up-conversion dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$

### III.2.1. Intérêt et motivation

Les phosphores sont généralement composés d'une matrice hôte inorganique et de dopants incorporés dans cette matrice hôte. Après avoir justifié l'utilisation des nano-luminophores de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  comme matrice hôte, nous avons choisi un dopage  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  en nous basant sur la littérature. Ce couple de terres rares est très souvent privilégié pour le phénomène d'up-conversion et convient parfaitement aux applications visées (voir chapitre I).

### III.2.2. Synthèse des poudres par combustion

Les produits de départ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,99%),  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,9%),  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,9%) et thioacétamide (TAA)  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (Aldrich  $\geq 99,9\%$ ) sont introduits dans de l'éthanol absolu (Prolabo, Normapur) contenu dans un bécher. Le mélange est ensuite porté à  $70^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes sous forte agitation magnétique pour faciliter la dissolution des réactifs, puis est introduit dans un four à moufle (Thermolyne 48000) préchauffé à  $500^\circ\text{C}$ . Dans un premier temps, l'éthanol se consume et produit une flamme jaune qui s'échappe à travers la cheminée du four pendant quelques minutes. Puis la réaction d'oxydo-réduction a lieu produisant une augmentation de la température et la réaction entre les précurseurs. Le bécher est maintenu pendant quelques minutes à  $500^\circ\text{C}$  après la réaction pour éliminer les résidus éventuels et obtenir une poudre blanche homogène. Cette dernière est alors récupérée et broyée. Les concentrations de co-dopage étudiées sont répertoriées dans le Tableau III-2.

Echantillon	Er (%mol)	Yb (%mol)
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.0}$	1	0
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}$	1	1
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$	1	2
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.03}$	1	3
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}$	1	4

Tableau III-2 Compositions des poudres co-dopées  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

### III.2.3. Sulfuration sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$

Les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes poudres brutes obtenues sont très similaires. La Figure III-2 présente le diffractogramme RX type de ces échantillons. Ce dernier montre la présence d'oxysulfure de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  (fiche JCPDS n° 75-1930) comme phase majoritaire et celle des deux phases intermédiaires, oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  (fiche JCPDS n° 74-1144) et oxysulfate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (fiche JCPDS n° 85-1535).

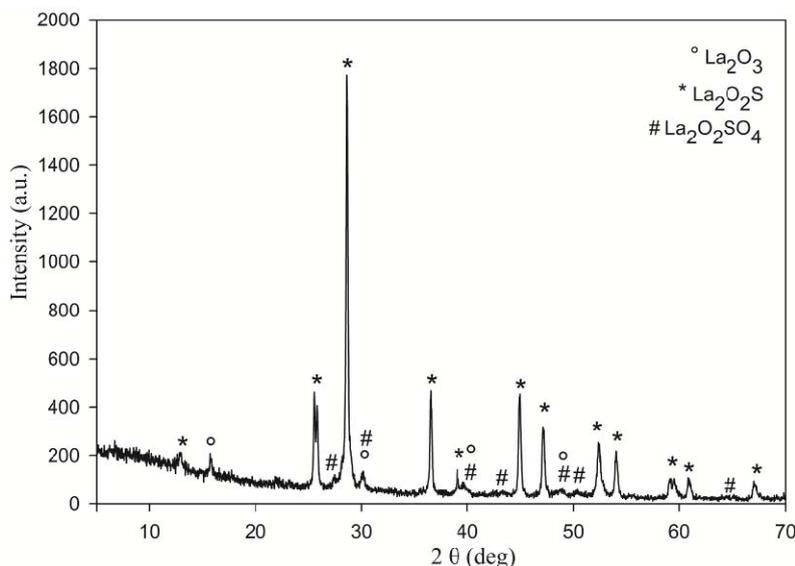


Figure III-2 Diffractogramme RX de la poudre brute de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_{0.04}$  préparée par synthèse par combustion

Pour éliminer ces phases intermédiaires indésirables, un traitement sous mélange gazeux  $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{N}_2(90\%)$  a été mis en œuvre. La poudre brute est placée dans une nacelle en silice et introduite dans la zone isotherme d'un four tubulaire horizontal. Le four est purgé sous azote pendant 15 minutes à température ambiante, puis amené à la température de palier ( $1000^\circ\text{C}$ ) à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . L'azote est alors remplacé par un faible débit du mélange gazeux  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  (10/90). La durée du traitement à  $1000^\circ\text{C}$  est de 2 heures. Le refroidissement à température ambiante est réalisé sous azote. Le profil thermique du procédé de sulfuration est schématisé sur la Figure III-3.

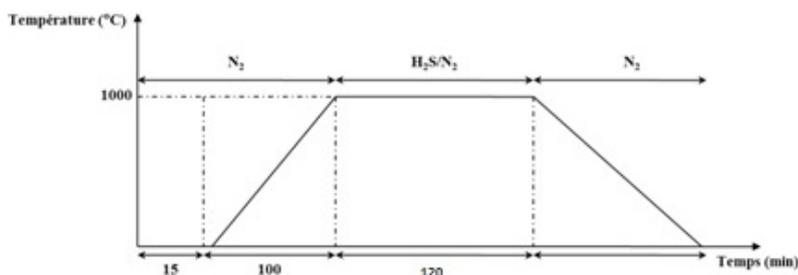


Figure III-3 Procédé de sulfuration de la poudre brute de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  co-dopée  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

### III.2.4. Analyses des poudres

#### III.2.4.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX représentatifs des poudres brute et traitée sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h sont représentés sur la Figure III-4.

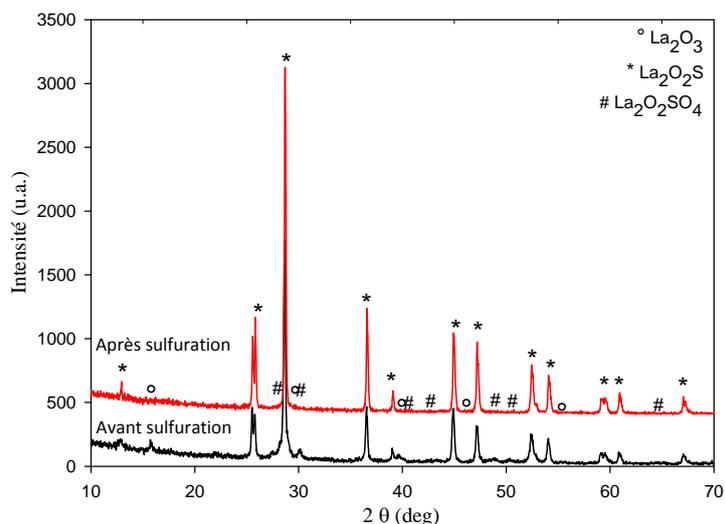


Figure III-4 Diffractogrammes RX des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_{0.04}$  avant et après sulfuration

Nous remarquons la disparition, après sulfuration, de tous les pics de diffraction associés aux phases minoritaires  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  ainsi que l'intensification de ceux de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , attestant une meilleure cristallisation. Ainsi, des poudres pures et bien cristallisées de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  sont facilement obtenues par un simple traitement de courte durée sous un mélange  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ .

##### III.2.4.1.1. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage

Dans le but de confirmer l'insertion du couple  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  dans la matrice hôte, un affinement du profil des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé. La Figure III-5 montre l'évolution des paramètres de la maille élémentaire  $a$  et  $c$ , ainsi que celle du volume  $V$  des échantillons de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.1}\text{Yb}$  en fonction de la concentration en ytterbium.

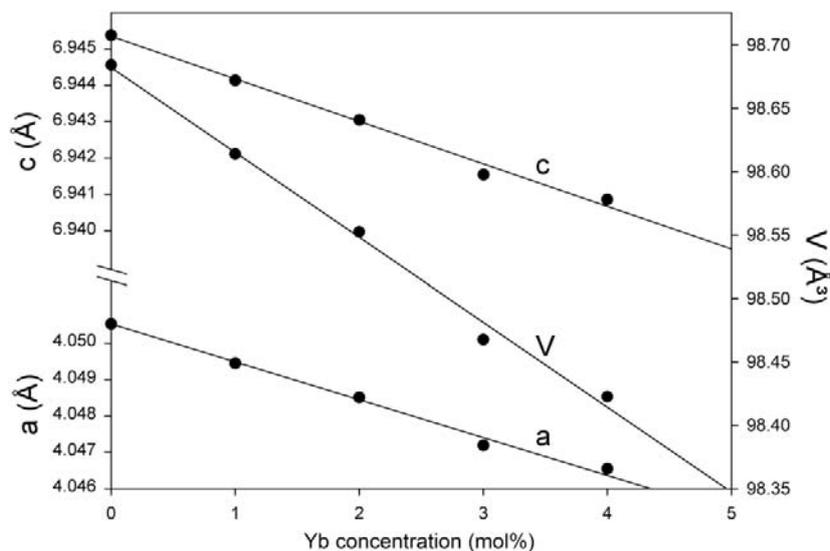


Figure III-5 Evolution des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et du volume  $V$  des échantillons  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.1}\text{Yb}$  en fonction de la concentration de  $\text{Yb}^{3+}$

Les écarts-types des paramètres  $a$  et  $c$  ont été estimés respectivement à moins de  $0.0001\text{\AA}$  et  $0.0003\text{\AA}$  ; ces valeurs sont nettement inférieures à celles de la variation des paramètres de maille induites par le dopage par  $\text{Yb}^{3+}$ . La diminution linéaire des paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) et du volume  $V$ , avec l'augmentation du taux de dopage en  $\text{Yb}^{3+}$ , confirme l'insertion des deux cations  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  au sein de la structure de la matrice hôte  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ . Cette diminution peut être expliquée par la substitution progressive des ions  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,10\text{\AA}$ ) par les dopants  $\text{Er}^{3+}$  ( $r_{\text{Er}^{3+}} = 0,945\text{\AA}$ ),  $\text{Yb}^{3+}$  ( $r_{\text{Yb}^{3+}} = 0,925\text{\AA}$ ) de rayons ioniques inférieurs [38].

#### III.2.4.1.2. Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites a été calculée à partir des diffractogrammes RX selon l'équation de Scherrer. Les résultats, regroupés dans le tableau suivant, montrent que les cristallites formés sont de taille nanométrique.

Echantillon	Taille (nm)
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.0}$	189
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}$	128
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$	94

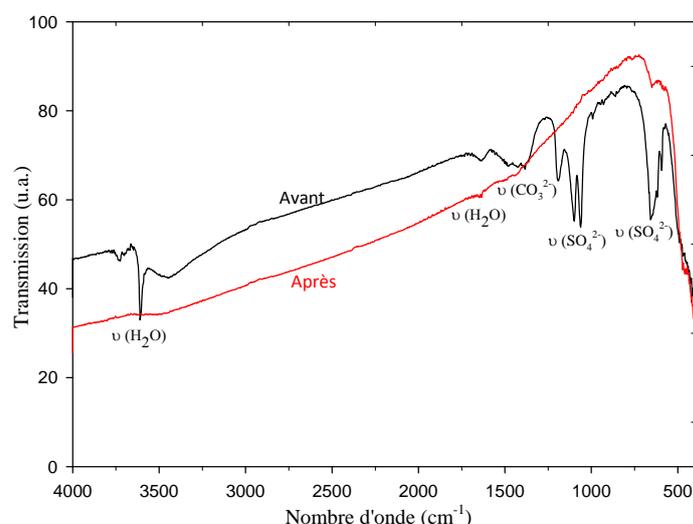
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.03}$	78
$\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}$	72

Tableau III-3 Taille calculée des cristallites des poudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 

### III.2.4.2. Etude de la pureté de la poudre par FTIR

Les spectres de transmission IR des poudres avant et après sulfuration ont été enregistrés dans la gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  et sont présentés sur la Figure III-6.

Le spectre de la poudre brute montre de fortes bandes d'absorption à 3300-3610  $\text{cm}^{-1}$  et 1630  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des modes d'élongation symétrique  $\nu_1$  et antisymétrique  $\nu_3$  et de déformation  $\nu_2$  de la molécule d'eau [39,40]. Les vibrations d'élongation des groupes sulfate, observées à 560-700  $\text{cm}^{-1}$  et 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$ , peuvent être attribuées à l'oxysulfate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  préalablement identifié par DRX [41]. Un autre pic d'absorption, caractéristique du groupement carbonate, peut être observé autour de 1350-1580  $\text{cm}^{-1}$  [42]. Cette bande d'absorption, précédemment observée pour des compositions similaires [43], est attribuée à la présence de  $\text{CO}_2$  adsorbé à la surface des particules de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , issu de la décomposition du thioacétamide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ). Enfin, les pics d'absorption à 400-550  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués respectivement aux vibrations des liaisons La-O et La-S [44]. Toutes les bandes d'absorption caractéristiques de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_4$  disparaissent après sulfuration, indiquant l'élimination de ces impuretés.

Figure III-6 Spectres FTIR de la poudre  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}$  avant et après sulfuration

Sachant que la spectroscopie FT-IR est une technique très sensible (en particulier, bien plus sensible que la diffraction des RX) pour détecter la présence d'impuretés, nous pouvons affirmer que le procédé de synthèse que nous avons mis en œuvre permet l'obtention de poudres de très grande pureté.

### III.2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les poudres obtenues avant et après traitement sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  présentent des morphologies comparables. La Figure III-7 présente les micrographies typiques de ces poudres.

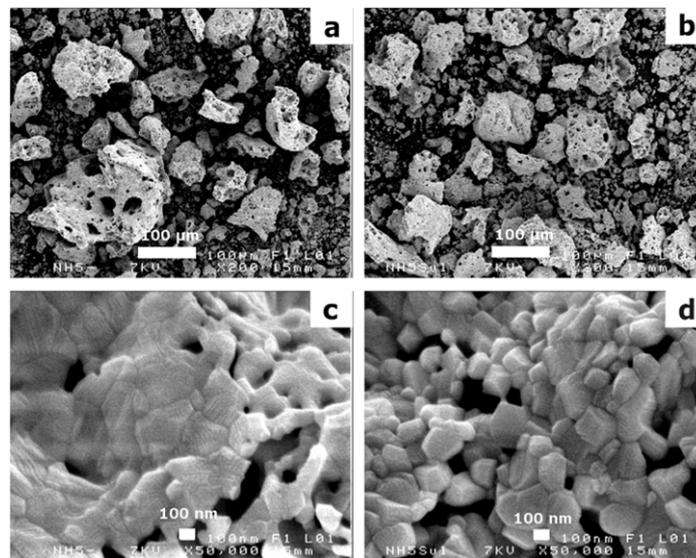


Figure III-7 Clichés MEB de la poudre  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_{0.04}$  (a), (c) avant et (b), (d) après sulfuration

La Figure III-7 (a) montre que la poudre brute est constituée d'agglomérats poreux formant un réseau continu tridimensionnel. A fort grossissement (Figure III-7 (c)), nous pouvons observer que les particules sont fortement liées, voire « soudées », révélant un certain degré de frittage qui peut s'expliquer par une température de flamme élevée, atteinte au cours de la réaction de combustion. La taille des agglomérats varie entre 10 µm et 200 µm.

Les clichés MEB de la poudre traitée sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  sont présentés sur les Figures III-7 (b) et (d). Ces clichés montrent qu'après sulfuration, les "liaisons" entre grains apparaissent plus visibles ce qui permet de mieux identifier les grains. Par comparaison avec la Figure III-7 (c), on peut observer, sur la Figure III-7 (d), que le post-traitement thermique à 1000°C n'affecte pas la distribution de taille des grains pour laquelle la taille moyenne reste nanométrique de l'ordre de 50-200nm. Il convient de

noter que cette taille est cohérente avec celle des cristallites mesurée par diffraction des rayons X indiquant que les grains seraient constitués en moyenne de deux à trois cristallites.

### III.2.5. Propriétés de luminescence

#### III.2.5.1. Spectres de transmission UV-Vis

Préalablement aux mesures de luminescence, les spectres de transmission des échantillons sulfurés  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.0}$  et  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 100 Scan dans la gamme de 250 à 1200 nm dans le but de mettre en évidence l'absorption caractéristique de  $\text{Yb}^{3+}$  à 980 nm et l'absorption la plus intense de  $\text{Er}^{3+}$  à 520 nm respectivement associées aux transitions  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  et  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  (Figure III-8).

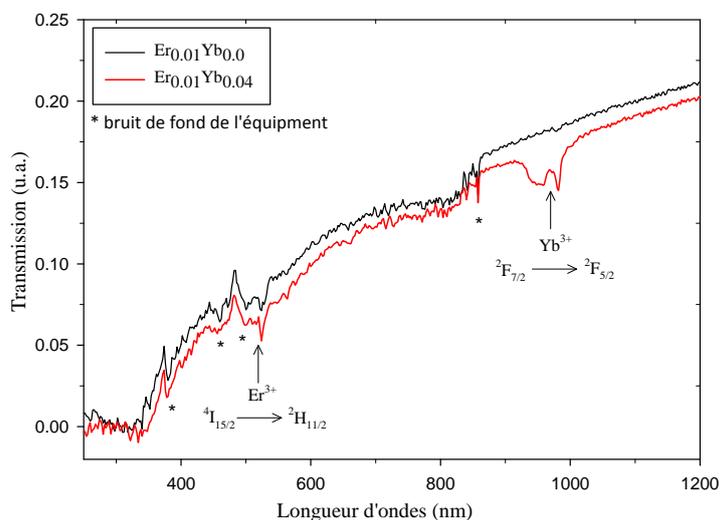


Figure III-8 Spectres de transmission UV-Vis des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.0}$  et  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}$

L'absorption de  $\text{Er}^{3+}$  autour de 1000nm (transition  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) ne peut pas être clairement identifiée en raison de sa force d'oscillateur beaucoup plus faible ( $0,96 \times 10^{-6}$ ) comparée à celle de la transition  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$  ( $12,86 \times 10^{-6}$ ) selon l'analyse de Judd-Ofelt dans  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$  [45]. Les spectres de transmission montrent que le co-dopage de  $\text{Yb}^{3+}$  augmente de manière significative l'absorption autour de 1000 nm.

#### III.2.5.2. Spectres de luminescence

Les spectres de luminescence des poudres sulfurées de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  sont regroupés sur la Figure III-9. Suite à une excitation à la longueur d'onde d'absorption de  $\text{Yb}^{3+}$  (980 nm), on peut

voir que les spectres de luminescence mettent en évidence un phénomène d'up-conversion, qui fut rapporté pour la première fois par Auzel [46]. Ce phénomène de luminescence du couple  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  est appelé "Transfert d'Énergie d'Up-conversion" (ETU). L'observation de ce phénomène est facilitée dans une matrice hôte à faible énergie de phonon qui diminue les relaxations non radiatives du premier état excité (le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l' $\text{Er}^{3+}$ ). L'apparition de l'up-conversion dans nos échantillons est attribuée à la faible énergie de phonons de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  dont le maximum est de  $500\text{ cm}^{-1}$  [47].

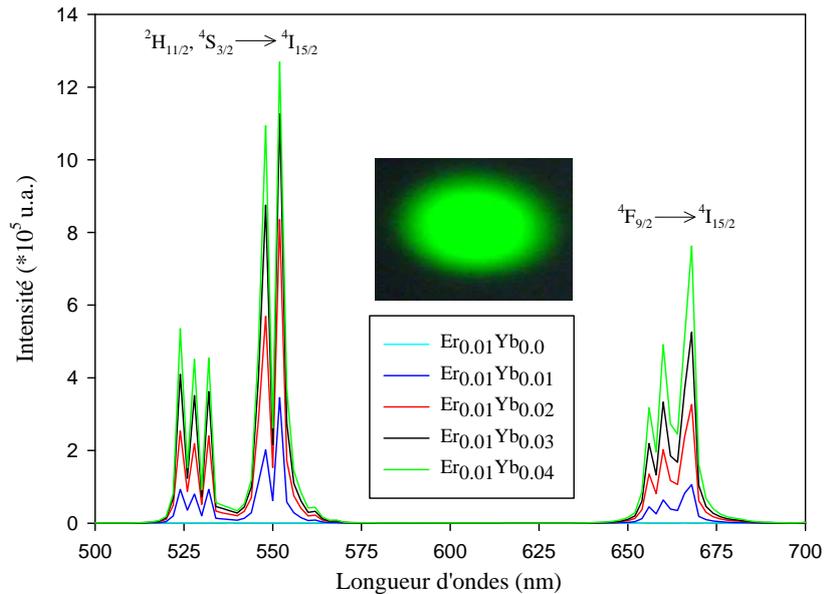


Figure III-9 Spectres de luminescence d'up-conversion des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  (Excitation à 980 nm)

Le diagramme des niveaux d'énergie de la Figure III-10 schématise le mécanisme de l'up-conversion dans nos échantillons. Un rayonnement proche infrarouge est absorbé par l' $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ) et transféré à l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , de sorte que son niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  est rempli. Durant la durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$ , un second photon est absorbé par l' $\text{Yb}^{3+}$ , et l'énergie est à nouveau transférée à l' $\text{Er}^{3+}$  de sorte que ce dernier est élevé du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  au niveau  $^4\text{F}_{7/2}$ . L'ion  $\text{Er}^{3+}$  excité peut également absorber directement un photon à 980 nm (absorption de l'état excité) pour être élevé au niveau  $^4\text{F}_{7/2}$ . Puis, il se relaxe rapidement et non-radiativement jusqu'au niveau  $^2\text{H}_{11/2}$ , à partir duquel se produit une émission verte à 520 nm correspondant à la transition  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Une seconde transition non-radiative au niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  apparaît, conduisant à une seconde émission dans le vert à 545 nm ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). Une autre émission, moins intense, se produit également dans le rouge à 665 nm et correspond à la transition entre les niveaux  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

Deux principaux processus peuvent se produire pour peupler le niveau d'énergie  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) et ensuite provoquer l'émission dans le rouge. Le premier mécanisme est la relaxation non-radiative du

niveau d'énergie  $^4\text{I}_{11/2}$  au niveau  $^4\text{I}_{13/2}$ , suivie par l'absorption d'un photon de 980 nm qui va exciter un électron du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  au niveau  $^4\text{F}_{9/2}$ . Le second mécanisme, comme reporté précédemment, implique plusieurs désexcitations d'un électron à partir du niveau supérieur, comme par exemple le niveau  $^4\text{F}_{7/2}$  au niveau  $^4\text{F}_{9/2}$ . Dans une matrice hôte à faible énergie de phonons telle que  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , les transitions non-radiatives entre les niveaux  $^4\text{S}_{3/2}$  et  $^4\text{F}_{9/2}$  ou entre  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  qui ont une différence d'énergie importante ( $>3000\text{ cm}^{-1}$ ) deviennent moins probables. En conséquence, l'intensité relative de l'émission rouge est plus faible que les émissions vertes dans nos échantillons.

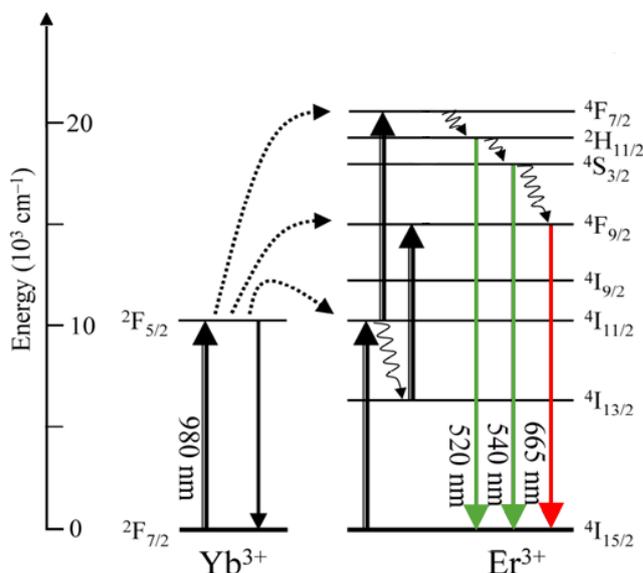


Figure III-10 Diagramme des niveaux d'énergie de l' $\text{Er}^{3+}$  et l' $\text{Yb}^{3+}$  dans  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

L'influence de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$  sur l'intensité de la raie d'émission à 548 nm a été étudiée (Figure III-11). Même si le phénomène d'up-conversion à partir de 980 nm peut avoir lieu dans des échantillons uniquement dopés avec  $\text{Er}^{3+}$  (ce qui n'a pas été observé dans notre cas), son intensité est augmentée de manière significative avec l'ajout d'un co-dopant ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Cela est dû à la section efficace d'absorption élevée de l' $\text{Yb}^{3+}$  à 980 nm, comme le montre la Figure III-8, ainsi qu'au transfert efficace de l'énergie de l'ion sensibilisateur ( $\text{Yb}^{3+}$ ) vers l'ion activateur ( $\text{Er}^{3+}$ ).

On peut voir sur les Figures III-9 et III-11 que l'intensité de luminescence augmente avec la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$ . Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$  diminue les distances interatomiques entre  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  et favorise le transfert d'énergie entre ces deux ions. De plus, l'augmentation de concentration permet également une meilleure absorption de la source excitatrice.

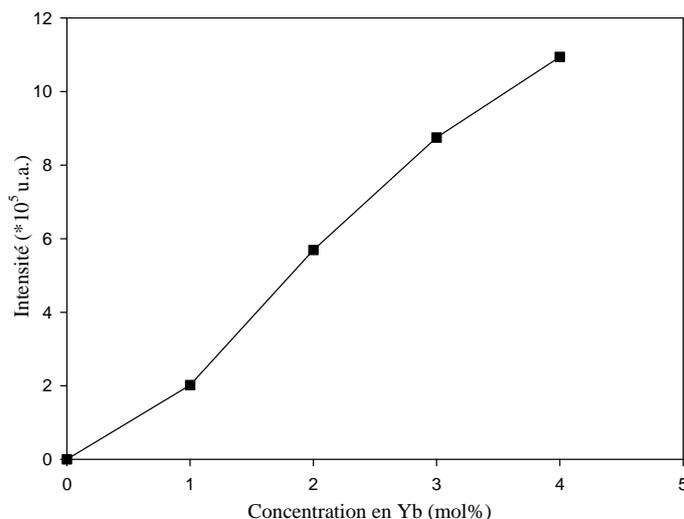


Figure III-11 Intensité de l'émission verte à 548 nm de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.1}\text{Yb}$  en fonction de la concentration molaire en  $\text{Yb}^{3+}$

Afin d'augmenter l'efficacité du processus d'up-conversion, les ions activateurs ( $\text{Er}^{3+}$ ) doivent être entourés par le plus grand nombre possible d'ions sensibilisateurs ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Cependant, les ions dopants doivent être dilués avec un nombre suffisant d'ions inactifs ( $\text{La}^{3+}$  dans la matrice hôte), pour limiter le transfert d'énergie entre ions sensibilisateurs ( $\text{Yb}^{3+}$ ), responsable de la diminution ou de l'extinction (ou quenching) de la luminescence. Selon les spectres d'up-conversion, pour la gamme de concentrations étudiée, l'effet de "concentration quenching" du sensibilisateur n'est pas observé puisqu'aucune diminution de l'intensité d'émission n'est mesurée. L'extinction de luminescence, dans le cas de  $\text{Yb}^{3+}$ , est en effet généralement observée pour des concentrations limites élevées.

### III.2.5.3. Durée de vie

Les courbes de déclin de luminescence du niveau  $\text{Er}^{3+} 4\text{S}_{3/2}$  ont été mesurées sous excitation à 380 nm, afin d'observer l'éventuel rétro-transfert d'énergie de  $\text{Er}^{3+}$  vers  $\text{Yb}^{3+}$  (Figure III-12).

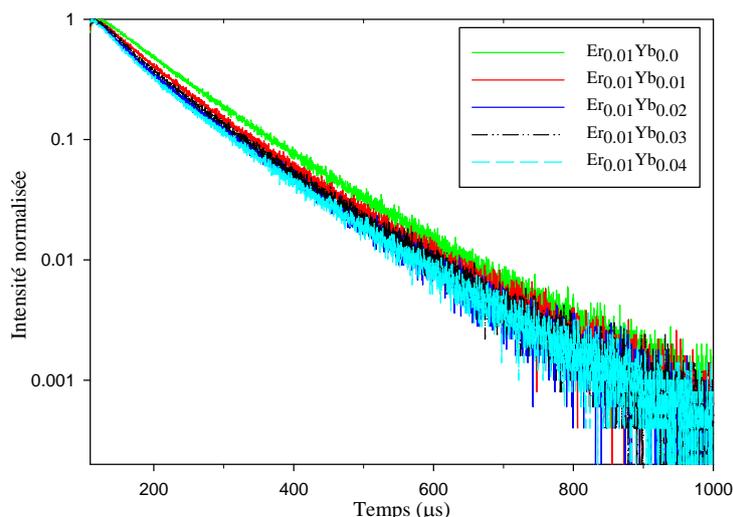


Figure III-12 Courbes de déclin de luminescence de l' $\text{Er}^{3+}$  pour la transition  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  en fonction de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$

Les courbes ont un comportement quasi-linéaire indiquant un transfert d'énergie insignifiant de l' $\text{Er}^{3+}$  vers l' $\text{Yb}^{3+}$ . Ce transfert représente le processus inverse du phénomène d'up-conversion. Il est donc très important que celui-ci soit quasi-inexistant afin d'améliorer l'efficacité de l'up-conversion. La durée de vie moyenne du niveau  ${}^4\text{S}_{3/2}$  de l' $\text{Er}^{3+}$  est calculée à partir de ces courbes (Figure III-13).

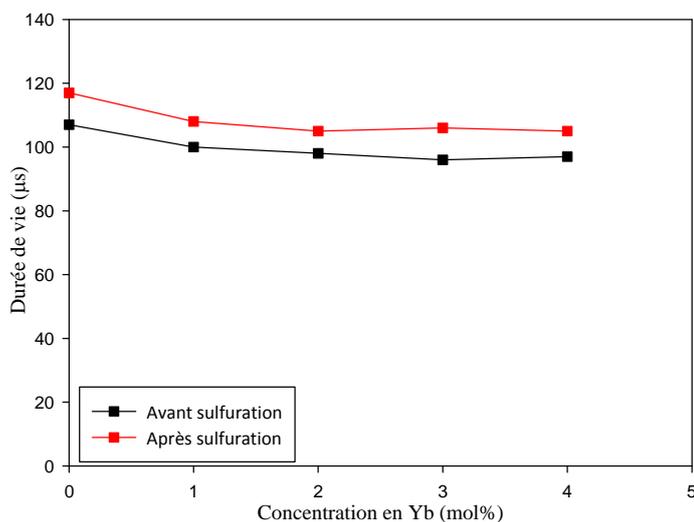


Figure III-13 Evolution de la durée de vie  $\tau$  ( $\mu\text{s}$ ) du niveau  ${}^4\text{S}_{3/2}$  de l' $\text{Er}^{3+}$  en fonction de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$  dans les phosphores  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,1}\text{Yb}$

L'augmentation de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$  n'affecte pas la durée de vie du niveau  ${}^4\text{S}_{3/2}$  de l' $\text{Er}^{3+}$  qui reste à peu près constante. Cela indique que, lorsque la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$  est inférieure à 4% molaire, la probabilité de relaxation non radiative du niveau  ${}^4\text{S}_{3/2}$  ne dépend pas de la

concentration en  $\text{Yb}^{3+}$ . Ce résultat montre que le transfert d'énergie entre le niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  de l' $\text{Er}^{3+}$  et le niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de l' $\text{Yb}^{3+}$  n'est pas efficace, ce qui a été récemment démontré dans le cas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  [48].

Il est également intéressant de noter que la sulfuration augmente la durée de vie du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$ . Cette augmentation peut être attribuée à l'amélioration de la pureté et à la diminution des défauts (pièges) des poudres.

#### III.2.5.4. Evaluation de l'efficacité de luminescence

Le rendement d'émission relatif des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}$ , avant et après sulfuration, a été estimé d'après la formule suivante:

$$\frac{\eta (\text{Poudre sulfurée})}{\eta (\text{Poudre brute})} = \frac{A_{\text{sulf}}^e / A_{\text{brute}}^e}{A_{\text{sulf}}^a / A_{\text{brute}}^a} \quad \text{Eq. III-2}$$

où  $A^e$  (Figure III-14(a)) et  $A^a$  (Figure III-14(b)) désignent l'aire des pics d'émission (548nm) et d'absorption (980 nm), respectivement. Un rapport égal à 1,605 (>1) a été obtenu; ce résultat prouve l'augmentation de l'efficacité d'émission après sulfuration. Cette amélioration est attribuée à l'élimination des phases oxyde et oxysulfate qui interfèrent dans le phénomène d'up-conversion en diminuant son intensité. En outre, l'augmentation de la cristallinité induite par le post-traitement thermique à 1000°C pendant 2 heures contribue également à augmenter l'efficacité des particules, d'où l'importance de l'étape de sulfuration.

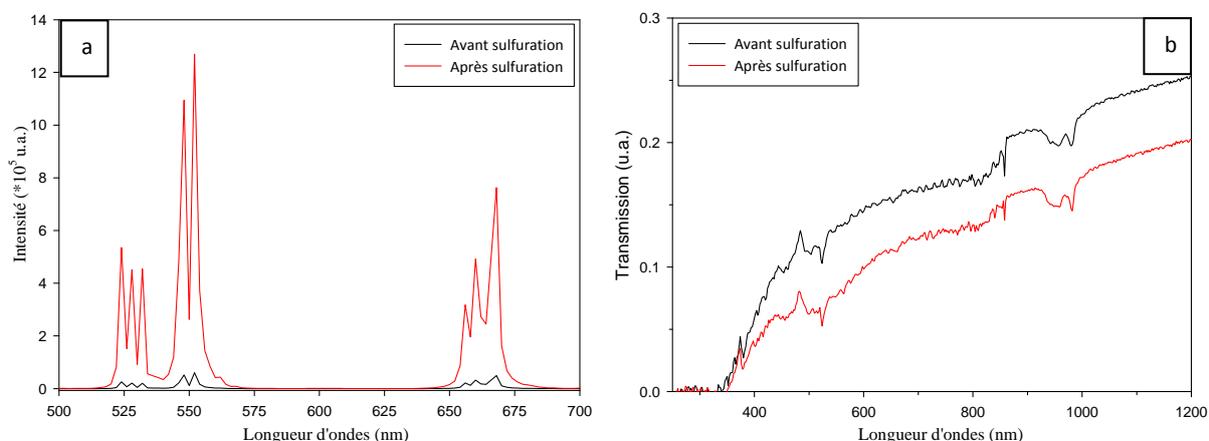


Figure III-14 Spectres d'émission (a) et d'absorption (b) des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_{0.04}$  avant et après sulfuration

### III.3. Étude de l'effet laser aléatoire dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$ et $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$

Parmi les poudres activées par des ions de terres rares, celles dopées par l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  ont fait l'objet de beaucoup d'attention en raison de leur faible seuil laser et leur grande efficacité dans presque toutes les matrices hôtes qui ont été étudiées.

Nous présentons, ici, l'effet laser aléatoire obtenu, pour la première fois, sur des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  dopées  $\text{Nd}^{3+}$  à température ambiante. Nous décrivons, dans un premier temps, les propriétés d'émission stimulée de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Nd}^{3+}$ , de la densité d'énergie de pompage et de la longueur d'onde. Puis nous déterminerons l'énergie absolue émise par nos échantillons. Enfin, dans une dernière partie, nous nous intéresserons à l'étude de l'effet laser aléatoire sur des poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$ .

Ces études ont été menées en collaboration avec le *Departamento de Física Aplicada, Escuela Superior de Ingeniería* de l'université de Bilbao, Espagne (Pr. J. Fernandez, Pr. R. Balda)<sup>2</sup>. Les mesures de l'effet laser ont été réalisées à l'aide d'un laser pulsé saphir:Ti (excitation à 819nm) avec une durée de pulse de 10ns et l'émission stimulée a été observée à 1076 nm (voir chapitre II, paragraphe II.2.6.4).

#### III.3.1. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$

##### III.3.1.1. Synthèse des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$

La méthode est analogue à celle précédemment décrite pour les poudres co-dopées  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . Les produits de départ utilisés sont :  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,99%, REO),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, REacton®, 99,99%) et le thioacétamide (TAA)  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99,0\%$ , ACS Reagent). Les compositions étudiées sont répertoriées dans le Tableau III-4.

Echantillon	Nd (%mol)
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}_{0.02}$	2
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}_{0.03}$	3

<sup>2</sup> Je tiens à remercier Prs J. Fernandez et R. Balda pour leur aimable contribution à ce travail par la réalisation et l'analyse des mesures de l'effet laser aléatoire.

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}_{0.06}$	6
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}_{0.09}$	9
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}_{0.15}$	15
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}_{0.2}$	20
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}_{0.5}$	50
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}_{0.75}$	75

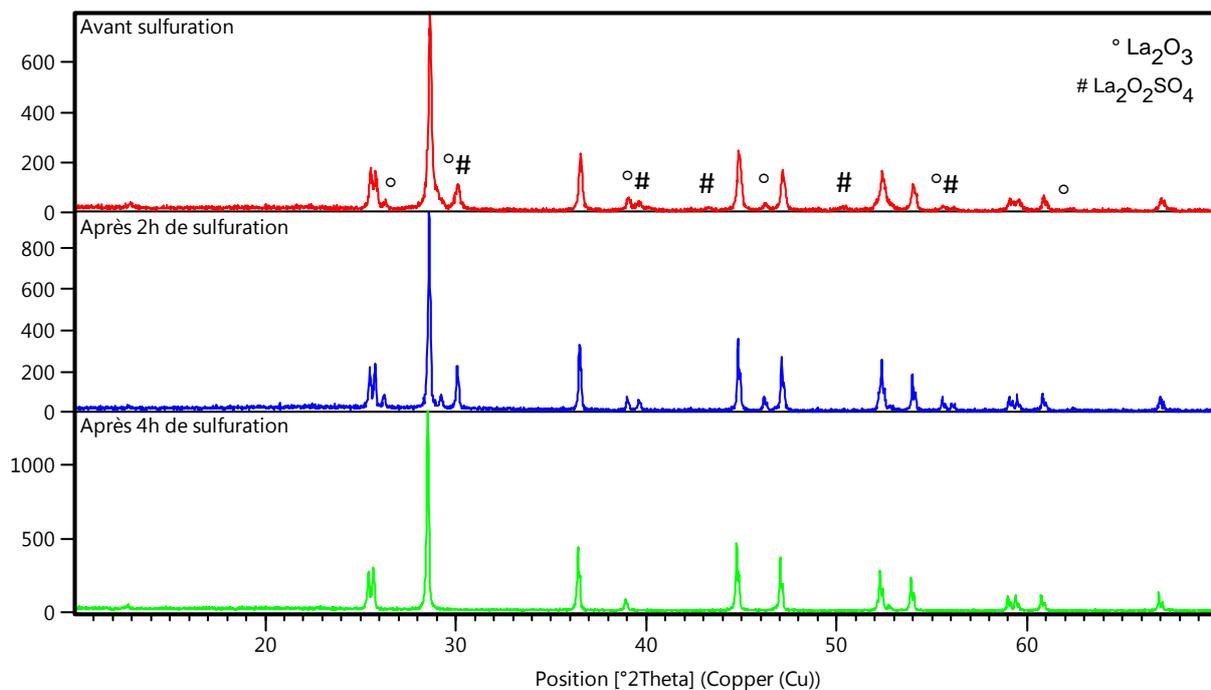
Tableau III-4 Compositions des poudres dopées  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$ 

### III.3.1.2. Purification et analyse des poudres

La purification des poudres a été réalisée par traitement sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  (10/90) à  $1000^\circ\text{C}$ . La durée nécessaire pour l'obtention d'une phase pure varie en fonction du taux de dopage en néodyme.

#### III.3.1.2.1. Diffraction des rayons X

La Figure III-15 présente les diffractogrammes RX des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}_{0.09}$  obtenues avant et après 2h et 4h de traitement sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$ .

Figure III-15 Diffractogrammes RX de la poudre de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  (9%)

On observe, pour tous les échantillons, la présence de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  comme phase majoritaire mais également celles, en quantités faibles, de l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de l'oxysulfate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Pour les échantillons dopés 2, 3, 6 et 9% en  $\text{Nd}^{3+}$ , les pics de diffraction associés à l'oxyde et à l'oxysulfate disparaissent après 4 heures de sulfuration confirmant ainsi la purification des poudres. Pour les échantillons fortement dopés (15, 20, 50 et 75%), la purification n'est obtenue qu'au bout de 6h de traitement.

### III.3.1.2.2. Etude de la pureté de la poudre par FTIR

L'étude de la pureté des échantillons a été complétée par analyse FTIR (Figure III.16). On obtient des spectres semblables à ceux obtenus sur nos échantillons  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  co-dopés Er, Yb. (Figure III.6). On y retrouve ainsi, avant sulfuration, des bandes d'absorption caractéristiques de la molécule d'eau ( $3300\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ ), de groupes sulfates ( $560\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ ) attribuées à l'oxysulfate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ , et de groupement carbonate ( $1350\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ ), issu de la décomposition du thioacétamide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ).

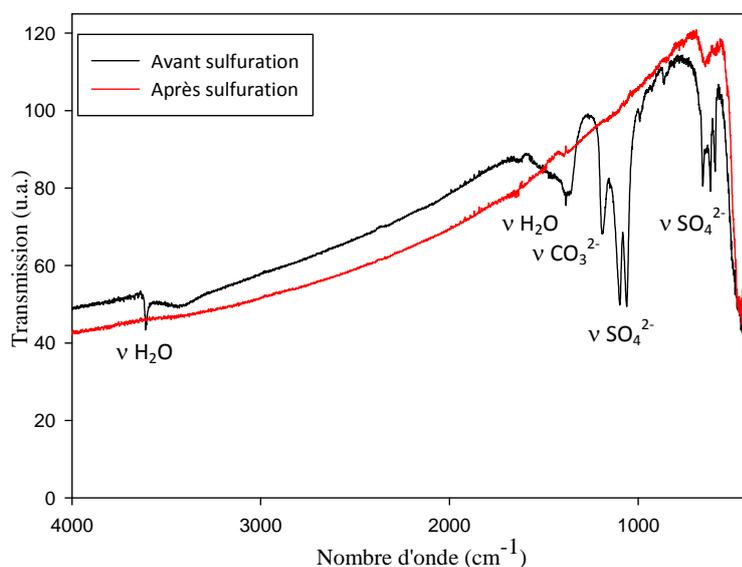


Figure III-16 Spectres FTIR de la poudre de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  (9%) avant et après 4h de sulfuration

On constate, qu'après 4 heures ou 6 heures de traitement selon les échantillons, les bandes d'absorption dues aux impuretés ont totalement disparu. Le procédé de synthèse que nous avons ainsi mis au point garantit l'obtention de poudres de grande pureté.

### III.3.1.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III-17 présente une micrographie typique des poudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  dopées  $\text{Nd}^{3+}$ . Ce cliché montre des particules nanométriques soudées entre elles, formant ainsi des agglomérats de taille pouvant dépasser le micron.

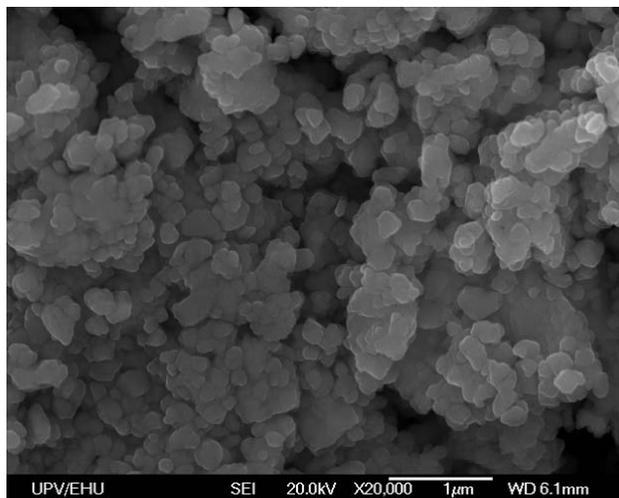


Figure III-17 Cliché MEB de la poudre pure de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  dopée 6% en  $\text{Nd}^{3+}$

### III.3.1.2.4. Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  dopée 6% en  $\text{Nd}^{3+}$  a été déterminée par la méthode BET. La mesure est effectuée dans les conditions décrites au chapitre II. On obtient une surface de  $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La taille des particules ( $d_{\text{BET}}$ ) estimée à partir de cette mesure est de l'ordre de 250nm. Pour ce calcul, nous avons utilisé une densité de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  égale à  $5.866 \text{ g/cm}^3$  [9, 10]. Ce résultat est en bon accord avec les observations MEB montrant des particules élémentaires de taille nanométrique.

### III.3.1.3. Etude de l'effet laser aléatoire

Dans les lasers conventionnels, la cavité optique formée par des miroirs hautement réfléchissants fournit les modes qui stimulent l'émission et produit un faisceau cohérent. Dans les lasers aléatoires, c'est la diffusion multiple qui retient la lumière dans le milieu actif en l'absence de miroirs et qui permet l'effet laser (Figure III-18). Si le matériau possède une forte variation de son indice de réfraction, les ondes lumineuses sont alors diffusées dans de multiples directions. De plus, si la diffusion est suffisamment intense pour que le libre parcours moyen du photon soit inférieur à sa longueur d'onde, l'onde diffusée est alors fortement confinée dans une petite aire, appelée "localisation d'Anderson". En pratique, cette aire sert de résonateur laser [49].

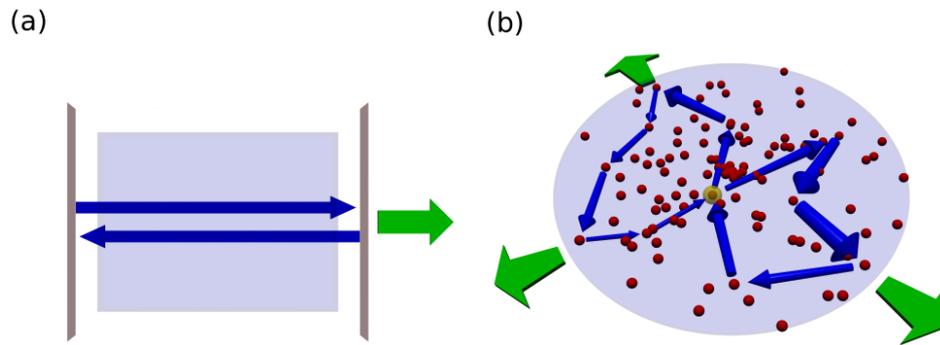


Figure III-18 Représentation schématique (a) d'un laser conventionnel et (b) d'un laser aléatoire

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'émission stimulée de nos échantillons à température ambiante en fonction de la concentration en ions  $\text{Nd}^{3+}$ , de la densité d'énergie de pompage et de la longueur d'onde d'excitation. Nous avons mesuré, à la suite, l'énergie d'émission stimulée absolue.

### III.3.1.3.1. Propriétés d'émission stimulée

La Figure III-19 présente l'énergie émise par les poudres dopées avec différentes concentrations en  $\text{Nd}^{3+}$  en fonction de l'énergie incidente de la pompe. Comme on peut le voir, l'énergie seuil de pompe, qui est l'énergie de pompage minimale pour obtenir une émission stimulée, diminue légèrement en fonction de la concentration, tandis que l'efficacité de la pente augmente nettement avec l'augmentation du taux de dopage.

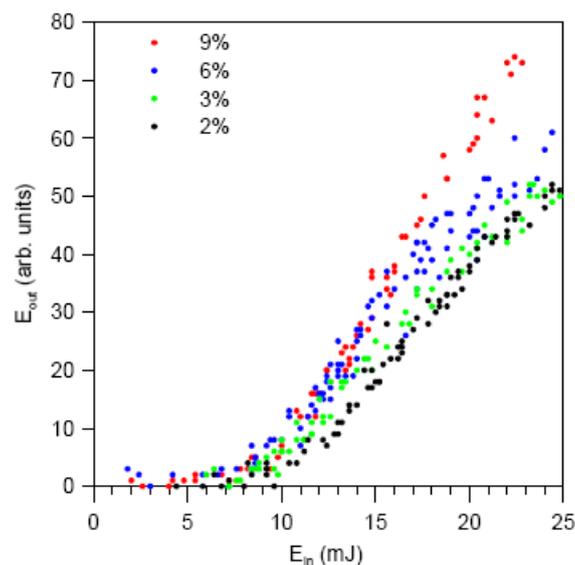


Figure III-19 Energie laser émise par des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  dopées avec différentes concentrations en  $\text{Nd}^{3+}$  en fonction de l'énergie incidente de la pompe (surface du faisceau de pompe :  $3,22 \text{ mm}^2$ )

L'énergie émise par la poudre  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  dopée 9% a été étudiée en fonction de l'énergie incidente de la pompe pour 3 différentes surfaces du faisceau de pompage (différentes densités) (Figure III-20). Notons que l'énergie de pompe maximum, à différentes surfaces de pompe, est limitée par le «damage threshold» des poudres, environ  $10 \text{ mJ}/\text{mm}^2$  (Figure III-19). Comme nous pouvons le voir, les pentes demeurent pratiquement identiques, tandis que l'énergie seuil de l'émission stimulée décroît quand la surface de pompe diminue. Nous constatons que cette diminution est proportionnelle à la surface du faisceau de pompage, de sorte que l'énergie seuil de pompage par unité de surface reste constante.

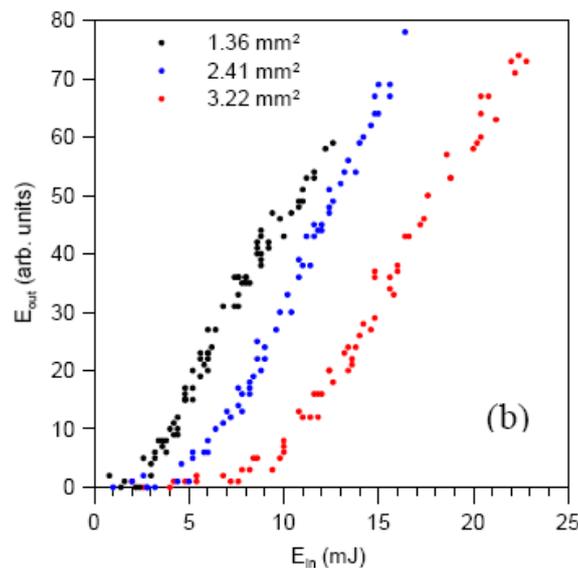


Figure III-20 Énergie laser émise par la poudre dopée à 9% en  $\text{Nd}^{3+}$  en fonction de l'énergie incidente de la pompe pour différentes surfaces du faisceau de pompage

Dans le but de trouver les limites de ce comportement, nous avons diminué la surface de pompe jusqu'à  $200 \mu\text{m}$  de diamètre. La Figure III-21 présente l'énergie seuil pour une émission stimulée (points noirs) et l'énergie seuil par unité de surface (points rouges) en fonction de la surface du faisceau de pompe. On constate que, pour des surfaces supérieures à  $0,5 \text{ mm}^2$  (diamètres du faisceau supérieurs à  $0,8 \text{ mm}$ ), l'énergie seuil de pompe est approximativement linéaire, alors que l'énergie seuil par unité de surface reste quasi-constante. Des résultats comparables ont également été obtenus avec le borate stœchiométrique  $\text{NdAl}(\text{BO}_3)_4$  qui est l'un des matériaux de référence pour l'effet laser aléatoire [50]. La taille moyenne des grains de l'ensemble des échantillons utilisés (environ un micron) est suffisamment importante pour n'avoir aucune influence significative sur le seuil laser [51].

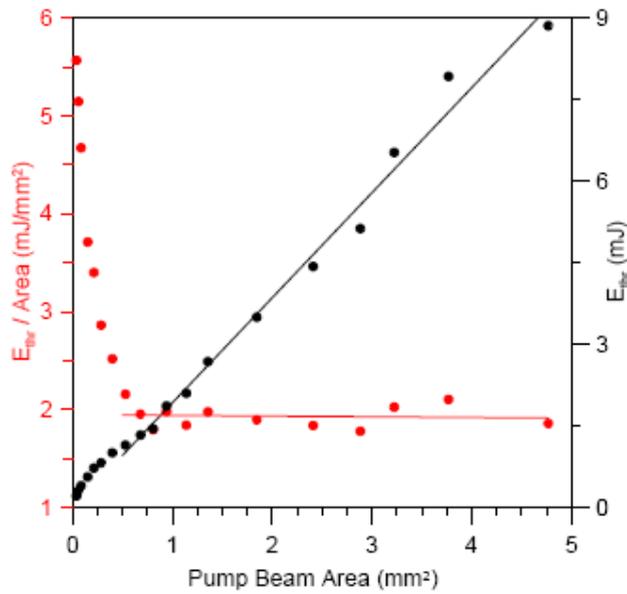


Figure III-21 Energie seuil pour une émission stimulée (axe des ordonnées de droite) et énergie seuil par unité de surface (axe des ordonnées de gauche), en fonction de la surface du faisceau de pompe, pour  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  dopé 9%

L'influence de la longueur d'onde de pompage sur l'énergie seuil et la pente a également été étudiée sur l'échantillon dopé 9%  $\text{Nd}^{3+}$ . La Figure III-22 montre la dépendance de la longueur d'onde de pompage du seuil laser pour deux tailles différentes de faisceau de pompe. La Figure III-23 montre l'énergie émise en fonction de l'énergie incidente à deux longueurs d'onde différentes de pompage.

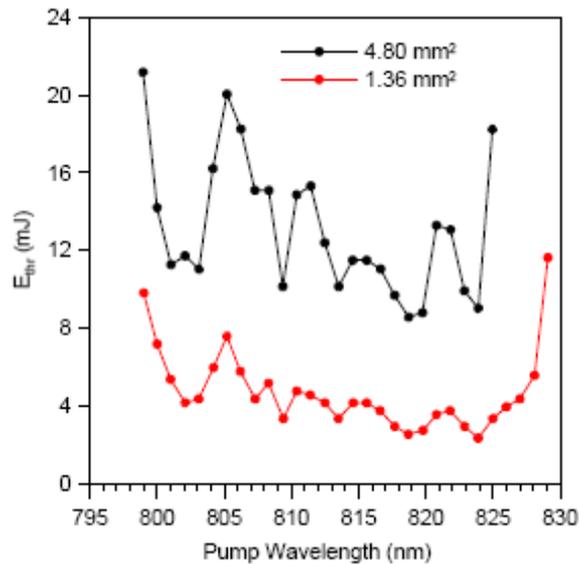


Figure III-22 Energie seuil de l'émission stimulée pour deux surfaces différentes du faisceau de pompe en fonction de la longueur d'onde de pompe, obtenue avec  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  dopé 9%

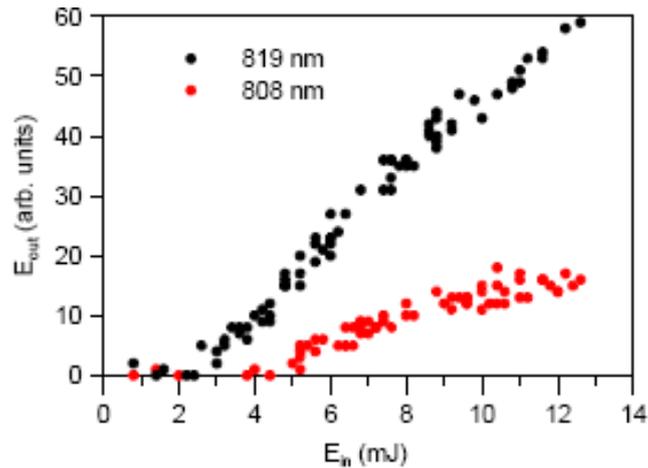


Figure III-23 Energie laser émise en fonction de l'énergie incidente à deux longueurs d'onde différentes de pompage. Cette mesure a été obtenue avec l'échantillon  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  dopé 9% et un faisceau de surface de  $1,36 \text{ mm}^2$ .

La dépendance de l'efficacité de la pente et de l'énergie seuil, avec la longueur d'onde de pompe, semble être liée à l'absorption effective de l'énergie de pompe par l'échantillon. Ainsi, dans le but d'expliquer le comportement observé, une connaissance précise des propriétés d'absorption des poudres en fonction de la concentration et la longueur d'onde de pompage s'est avérée nécessaire. Il est, en effet, bien connu que la réflectivité d'une poudre est fortement dépendante de l'absorption qui est fonction de la longueur d'onde et / ou de la concentration [52, 53]. Dans ce but, nous avons mesuré les spectres de réflectance diffuse des poudres à l'aide d'une sphère intégrante couplée à un spectrophotomètre Cary. Ces spectres sont présentés sur la Figure III-24.

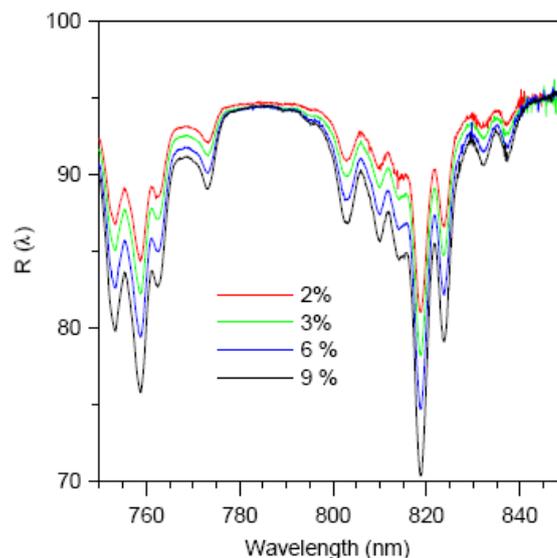


Figure III-24 Spectres de réflectance diffuse,  $R(\lambda)$ , de poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  à différentes concentrations

En comparant cette figure à la Figure III-22, nous remarquons que les longueurs d'onde de pompage correspondant aux énergies seuil minimales correspondent également à celles qui ont une absorption maximale.

### III.3.1.3.2. Mesures d'énergie absolue

Un objectif important de ce travail était d'obtenir une estimation précise de l'énergie absolue émise par les échantillons. Cette énergie a été mesurée par un détecteur optique (Ophir PE10-SH) placé verticalement sur l'échantillon. L'émission est supposée Lambertienne [54] (confirmé par l'absence de cohérence spatiale de l'émission de la poudre [55]) ; l'énergie absolue émise est alors donnée par:

$$E_{out} = E_{measured} \times \left( \frac{R}{r} \right)^2 \quad \text{Eq. III-3}$$

où R est la distance entre l'échantillon et la surface du détecteur, et r est le rayon de la surface circulaire du détecteur (dans notre cas, 120 et 6 mm respectivement).

On obtient une valeur maximale de l'efficacité de la pente, par rapport à l'énergie incidente, supérieure à 15 % et une énergie maximale émise de 2,5 mJ.

## III.3.2. Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Nd<sup>3+</sup>

### III.3.2.1. Synthèse des poudres

Les poudres d'oxysulfures de lutécium dopées néodyme ont été synthétisées dans le but de réaliser une étude comparative de leurs propriétés laser avec celles de l'oxysulfure de lanthane.

Nous avons utilisé la même voie de synthèse que celle utilisée pour les poudres La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (méthode de combustion) et des compositions identiques en Nd<sup>3+</sup> : 2, 3, 6, 9%. Les réactifs de départ sont le nitrate de lutécium hydraté Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 99,9%), le nitrate de néodyme hydraté Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, REacton®, 99,99%), le thioacétamide (TAA) CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, ≥99,0%, ACS Reagent) et l'éthanol absolu (Prolabo, Normapur) comme solvant. La purification des poudres a été réalisée par traitement sous H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> à 1000°C pendant 8 heures

### III.3.2.2. Analyses des poudres (DRX, FTIR)

#### III.3.2.2.1. Diffraction des Rayons X

La Figure III-25 présente les diffractogrammes RX-types des poudres d'oxysulfure de lutécium dopées, obtenus avant et après traitement sous H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> à 1000°C pendant 8 heures. Ces diffractogrammes sont comparables à ceux obtenus précédemment avec La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Les phases

intermédiaires indésirables d'oxyde et d'oxysulfate de lutécium disparaissent après sulfuration. Nous obtenons ainsi des phases pures  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$ .

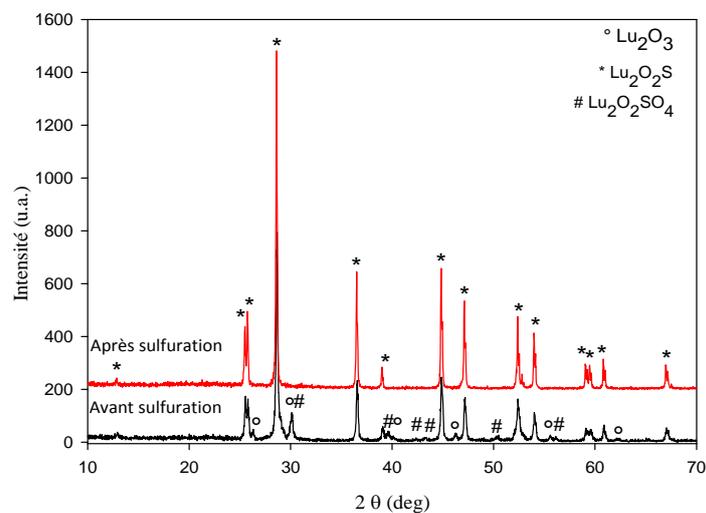


Figure III-25 Diffractogrammes RX-types des poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  avant et après sulfuration

### III.3.2.2.2. Etude de la pureté des poudres par FTIR

Les spectres de transmission IR caractéristiques des poudres avant et après sulfuration sont présentés sur la Figure III-26.

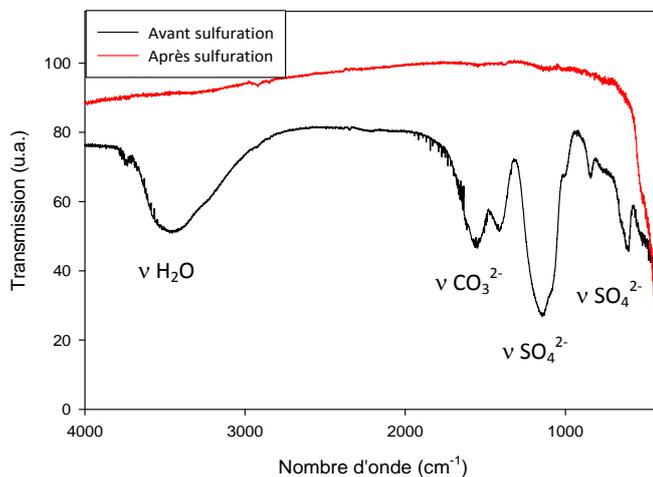


Figure III-26 Spectres de transmission IR de  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  avant et après sulfuration

On observe que les pics d'absorption relatifs aux groupes carbonate, sulfate et eau sont plus intenses et plus larges que dans le cas des oxysulfures de lanthane. Cette différence explique la nécessité de sulfurer ces échantillons pendant une durée plus longue (8h au lieu de 4h pour  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ). Le spectre de la poudre sulfurée montre une grande pureté et une transmission élevée attestant ainsi l'efficacité du traitement.

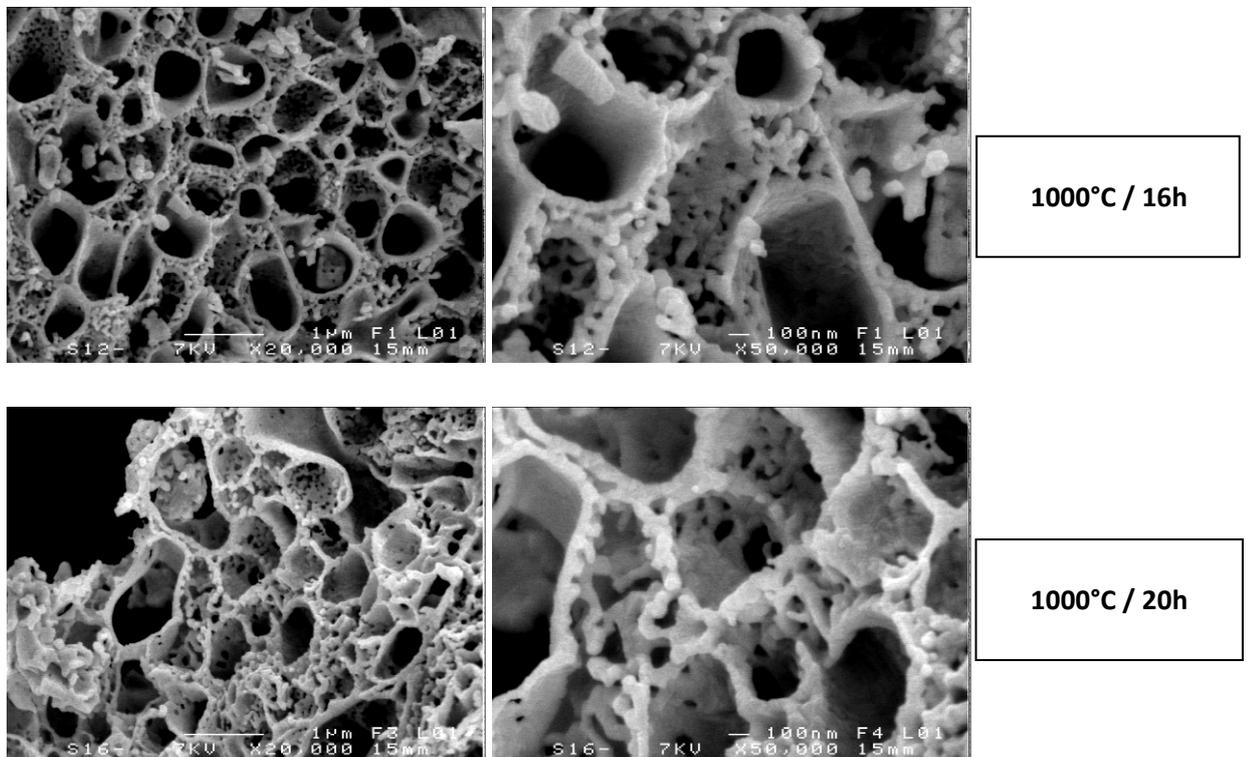
### III.3.2.3. Etude de l'effet laser

Les premiers essais ont montré que, dans la gamme de concentrations étudiée, les composés ne présentent aucune émission stimulée. Nous pensons que l'absence de l'effet laser peut être liée à la morphologie des particules, en particulier la densité des grains qui peut influencer l'absorption de la lumière et par conséquent le seuil laser si celle-ci n'est pas suffisamment importante [51].

### III.3.2.4. Analyse des poudres (MEB, surface spécifique)

#### III.3.2.4.1. MEB

L'analyse MEB montre une morphologie très différente de celle des poudres  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  obtenues par le même procédé de synthèse. Les poudres forment ici un réseau tridimensionnel de canaux poreux dont les parois sont constituées de grains de taille nanométrique. Afin de modifier cette microstructure peu dense et peu efficace, nous avons augmenté les temps de traitements thermiques, à  $1000^\circ\text{C}$ , sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  de trois échantillons de  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$  dopés avec 6% en mole  $\text{Nd}^{3+}$ . Un quatrième échantillon a été sulfuré à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 20 heures. La Figure III-27 regroupe les clichés MEB de ces nouveaux échantillons.



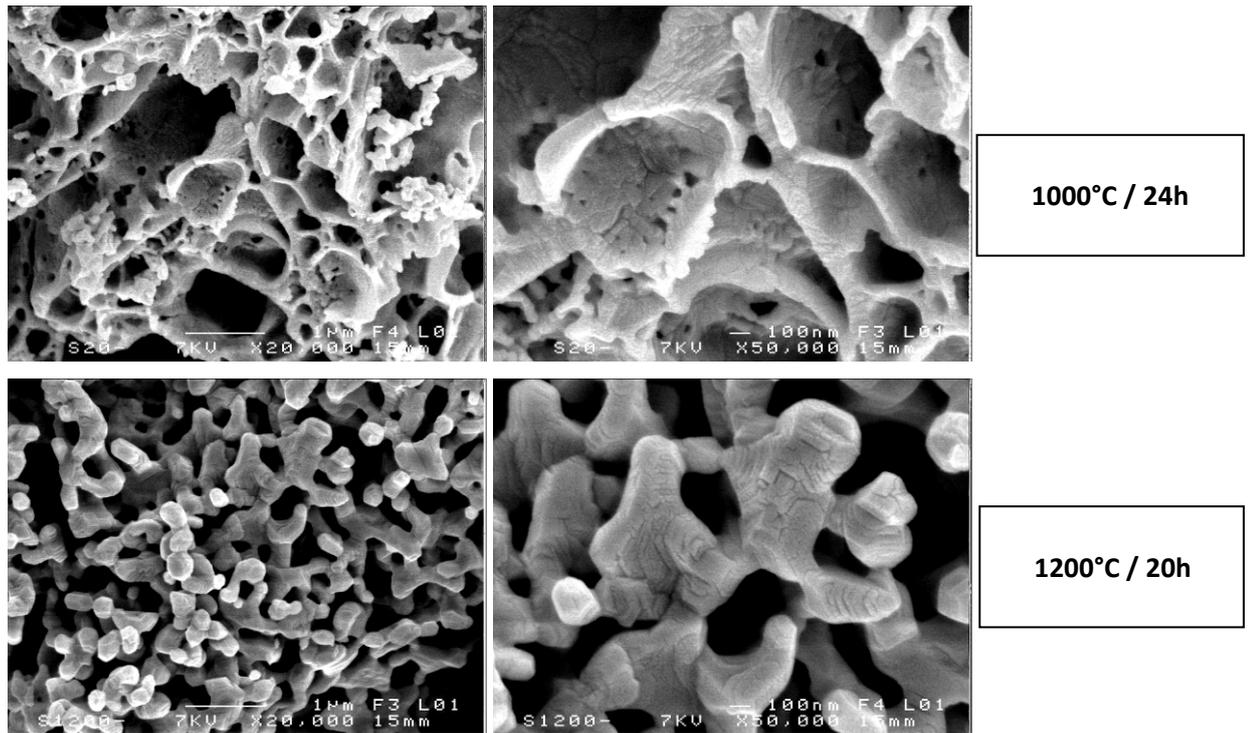


Figure III-27 Clichés MEB de la poudre  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{S}$  dopée 6% en  $\text{Nd}^{3+}$  après traitements prolongés sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$

On observe que le réseau tridimensionnel n'est pas significativement modifié avec la durée de traitement à  $1000^\circ\text{C}$  : on conserve la structure en canaux ; on note cependant un meilleur frittage des grains au bout de 24h. En revanche, la poudre sulfurée à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 20 heures possède une morphologie différente provenant de la destruction, à cette température, du réseau de canaux poreux. La poudre est alors constituée d'agglomérats, formés de particules aplaties, plus ou moins soudés sous l'effet de la température.

#### III.3.2.4.2. Surface spécifique

En complément des observations MEB, nous avons effectué des mesures de surface spécifique par méthode BET et estimé la taille des particules ( $d_{\text{BET}}$ ). La densité de  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{S}$  utilisée pour le calcul de  $d_{\text{BET}}$  est égale à  $8.90 \text{ g/cm}^3$  [56]. Le tableau ci-dessous présente les résultats de ces mesures.

Conditions de sulfuration	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_{\text{BET}}$ (nm)
1000°C / <b>16h</b>	6.84	99
1000°C / <b>20h</b>	6.63	102
1000°C / <b>24h</b>	6.50	104
<b>1200°C</b> / 20h	4.27	158

Tableau III-5 Surface spécifique et taille des particules ( $d_{\text{BET}}$ ) des poudres  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  6% après traitements prolongés sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  à 1000°C et 1200°C

Nous constatons que l'augmentation de la durée de sulfuration à 1000°C n'a pas d'effet significatif sur la taille des particules. Par contre, la sulfuration à 1200°C pendant 20 heures produit des particules sensiblement plus grosses. Ce résultat est conforme aux observations MEB. Notons que les tailles obtenues restent inférieures à celles obtenues avec  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  (environ 250nm). Nous pensons, également, à ce stade, que la compacité de la poudre ou son état d'agglomération peut jouer un rôle majeur sur l'observation de l'effet laser puisque la densité de grains détermine l'intensité de l'absorption et donc le seuil laser.

Les mesures de l'effet laser sur ces nouvelles poudres sont actuellement en cours de réalisation au département de physique appliquée de l'université de Bilbao. Nous verrons si le changement de morphologie opéré par les traitements, en particulier celui à 1200°C, permettra l'observation d'un effet laser.

### III.4. Conclusion

Des poudres nanométriques de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ont été obtenues, pour la première fois, par un procédé de combustion. Les résultats DRX et FTIR attestent la formation de poudres de haute pureté et bien cristallisées à l'issue du traitement des poudres brutes sous un flux de  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  (10/90) pendant 2 heures à  $1000^\circ\text{C}$ . L'analyse MEB prouve l'obtention de particules de taille nanométrique (de l'ordre de 50-200nm). L'analyse cristallographique révèle également, pour le domaine de concentrations étudiées, la formation d'une solution solide continue, confirmant l'insertion des dopants  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ , par substitution des ions  $\text{La}^{3+}$ , au sein de la structure de la matrice hôte  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Les spectres d'émission montrent des émissions vertes intenses correspondant aux transitions ( $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$ )  $\rightarrow$   $^4\text{I}_{15/2}$  et une émission dans le rouge correspondant à la transition  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$   $^4\text{I}_{15/2}$ . En outre, l'augmentation de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$  conduit à une luminescence nettement plus intense, grâce à l'absence de l'effet de concentration quenching et de rétro-transfert d'énergie. Enfin, il est démontré que le traitement sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  conduit à une amélioration considérable de l'efficacité de luminescence, grâce à la suppression des relaxations non radiatives et l'amélioration de la cristallinité.

Nous avons également montré que des poudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  (9%), préparées par combustion, présentent un effet laser avec une énergie émise de 2,5 mJ et un rendement supérieur à 15 %. Les résultats de l'émission stimulée montrent que l'efficacité reste essentiellement constante par rapport aux densités de puissance de pompage, et tend à croître lorsque la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  augmente. De plus, l'énergie seuil, pour un effet laser, de la pompe par unité de surface reste également constante en fonction de la taille du faisceau de pompage pour des diamètres supérieurs à 0,8mm. Enfin, une étude comparative a été menée sur des poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  préparées selon la même voie de synthèse, présentant cependant une morphologie très différente, notamment une très faible compacité. Les premiers résultats ne montrent aucun effet laser sur ces poudres. Nous pensons, à ce stade, que la poudre doit être la plus dense possible pour obtenir une absorption homogène et par conséquent pour observer une émission stimulée. Des expérimentations complémentaires sont actuellement en cours de réalisation.

## Références

---

- [1] F. Zhao, M. Yuan, W. Zhang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 11758-11759.
- [2] S. H. Yu, Z. H. Han, J. Yang, H. Q. Zhao, R. Y. Yang, Y. Xie, Y. T. Qian, Y.H. Zhang, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 192.
- [3] M. Machida, K. Kawamura, K. Ito, K. Ikeue, *Chem. Mater.*, (2005) 17 1487.
- [4] H. Toki, S. Ito, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 08 64, 147.
- [5] D. Cavouras, I. Kandarakis, T. Maris, G. S. Panayiotakis, C. D. Nomicos, *Eur. J. Radio.*, 35 (2000) 70.
- [6] L. D. da Vila, E. B. Stucchi, M. R. J. Davolos, *Mater. Chem.*, 7 (1997) 2113.
- [7] K. A. Wickersheim, R. A. Buchanan, US patent n° 3833862 (1974).
- [8] B.J. Tsay and L.H. Wang, *Mat. Lett.* 34, 3-6 (1998) 180-183.
- [9] W. H. Zachariasen, *Acta Crysta.* 2, 1 (1949) 60-62.
- [10] B. Morosin, *Acta Crysta. B* 29, 11 (1973) 2647-2648.
- [11] A. F. Wells, *Struct. inorg. chem.* (1984), Oxford: Oxford University Press.
- [12] B. Fan, Thèse de doctorat, Verres et céramiques luminescents pour améliorer le rendement des cellules solaires PV, Université de Rennes 1 (2012.)
- [13] G.F.J. Garlick, C.L. Richards, *J. Lumin.*, 9 (5) (1974) 432-439.
- [14] C. de M. Donegá, A. Meijerink, and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 673-685.
- [15] J. X. Ma, M. Fang, N.T Lau, *J. catal.* 158 (1996) 251-259
- [16] J.J. Oh, B.K. Jin, W.J. Chung, D. W. Shin, Y.G. Choi, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) S15.
- [17] Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, M.V. Polyachenkova, P.P. Fedorov, O.K. Alimov, E.I. Gorokhova, V.A. Demidenko, O.A. Khristich, R.M. Zakalyukin, *J. Lumin.* 125 (2007) 201-215.
- [18] G. A. Kumar, M. Pokhrel, A. Martinez, D. K. Sardar, *Sci. Adv. Mate.* 4 (2012) 623-630.

- [19] M. Kottaisamy, R. Jagannathan, R.P. Rao, M. Avudaithai, L.K. Srinivasan, L.K.Sundaram, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3205-3209.
- [20] M. Kottaisamy, K. Horikawa, H. Kominami, T. Aoki, N. Azuma, T. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1612-1616.
- [21] Luuji Ozawa, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 413-417.
- [22] K. Ikeue, T. Kawano, M. Eto, D. Zhang, M. Machida, J. Alloys Compd. 451 (2008) 338–340.
- [23] M. Pham-Thi, A. Morell, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1100-1103.
- [24] J. J. Pitha, A. L. Smith, and R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947), 1870-1871.
- [25] J.W. Haynes, J.J. Brown, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 1060-1066.
- [26] A.M. Pires, O.A. Serra, M.R. Davolos, J. Alloys Compd. 374 (2004) 181-184.
- [27] S.-H. Yu, Z.-H. Han, J. Yang, H.-Q. Zhao, R.-Y. Yang, Y. Xie, Y.-T. Qian, Y.-H. Zhang, *Chem. Mater.* 11 (1999) 192-194.
- [28] Z. Liu, X. Sun, S. Xu, J. Lian, X. Li, Z. Xiu, Q. Li, D. Huo, J.-G. Li, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2353-2358.
- [29] J. Dhanaraj, M. Geethalakshmi, R. Jagannathan, T.R.N. Kutty, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 23-28.
- [30] H. Peng, S. Huang, F. You, J. Chang, S. Lu, L. Cao, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 5774-5778.
- [31] J. Dhanaraj, R. Jagannathan, T. R. N. Kutty, Chung-Hsin Lu, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11098-11105.
- [32] X. Luo, W. Cao, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 529-534.
- [33] L.R. Pederson, J.J. Kingsley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 296 (1993) 361-366.
- [34] J. Bang, M. Abboudi, B. Abrams, P.H. Holloway, *J. Lumin.* 106 (2004) 177-185.
- [35] T. Xia, W.-H. Cao, X.X. Luo, Y. Tian, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 2274-2278.
- [36] L. Ozawa, P.M. Jaffe, *J. Electrochem.Soc.* 117 (1970) 1297-1301.
- [37] H.Q. Liu, L.L. Wang, S.Q. Chen, B. Zou, *J. Luminesc.* 126 (2007) 459.
- [38] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.

- [39] A. Janca, K. Tereszchuk, P.F. Bernath, N.F. Zobov, S.V. Shirin, O.L. Polyansky, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* 219 (2003) 132-135.
- [40] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 225 (2004) 73-92.
- [41] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, C. Putzig, A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic Press:San Diego, CA, 1996.
- [42] J.A. Capobianco, F. Vetrone, T. D'Alesio, G. Tessari, A. Speghini, M. Bettinelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3203-3207.
- [43] B. Fan, C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, X. Zhang, X. Fan, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 11652-11657.
- [44] X.-X Luo, W.-H. Cao, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 529-534.
- [45] S. Buddhudu, F.J. Bryant, *J. Less-Common Met.* 147 (1989) 213-225.
- [46] F. Auzel, *Proc. IEEE* 61 (1966) 758.
- [47] C. De Mello Donega, A. Meijerink, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 673-685.
- [48] L. Aarts, B.M. van der Ende, A. Meijerink, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 023522.
- [49] S. Takeda, M. Obara, *Random microresonators enable localized-mode tuning*, *Spie Newsroom*, (2009).
- [50] I. Iparraguirre, J. Azkargorta, O. Merdrignac-Conanec, M. Al-Saleh, C. Chlique, X. Zhang, R. Balda, J. Fernández, *Opt. Exp.*, 20(21) (2012) 23690-23699.
- [51] M. A. Noginov, *Solid-State Random Lasers*, Springer (2005) Berlin.
- [52] M. A. Noginov, M. Bahoura, N. Noginova, and V. P. Drachev, *Appl. Opt.* 43(21) (2004) 4237-4243.
- [53] M. A. Illarramendi, I. Aramburu, J. Fernández, R. Balda, S. N. Williams, J. A. Adegoke, and M. A. Noginov, *J. Opt. Soc. Am. B* 24(1) (2007) 443-448.
- [54] M. A. Noginov, N. E. Noginova, S. U. Egarievwe, H. J. Caulfield, P. Venkateswarlu, A. Williams, and S. B. Mirov, *J. Opt. Soc. Am. B* 14(8) (1997) 2153-2160.

- [55] M. A. Noginov, S. U. Egarievwe, N. Noginova, H. J. Caulfield, and J. C. Wang, *Opt. Mater.* 12(1) (1999) 127-134.
- [56] Jun-Jing Zhao et al, *J. Alloys Compd.*, 436(1-2) (2007) 174-177.



## ***Chapitre IV***

### ***Elaboration de céramiques transparentes de ZnS***



## IV. Elaboration de céramiques transparentes de ZnS

---

La seconde guerre mondiale a encouragé le développement de nouveaux matériaux dans le domaine du militaire dont les céramiques techniques (voir chapitre I). Des matériaux de haute dureté, robustes et transparents en infrarouge ont été recherchés pour des applications bien précises (dômes de missiles...). Des céramiques transparentes sont ainsi apparues pour différentes fenêtres du domaine infrarouge. Des céramiques à base d'oxydes ou de fluorures ont ainsi été développées pour des applications dans le proche (1-3 $\mu$ m) ou le moyen infrarouge (3-5 $\mu$ m) alors que des céramiques à base de chalcogénures ont trouvé leur utilité dans l'infrarouge lointain (8-14 $\mu$ m). Les optiques les plus répandues pour le proche ou le moyen infrarouge sont ainsi  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaF_2$  ou  $MgF_2$ . Pour des applications dans l'infrarouge lointain, les matériaux actuellement présents sur le marché sont ZnS et ZnSe [1,2]. Cependant, ces produits sont fabriqués par méthode CVD (Chemical Vapor Deposition), procédé long et complexe qui conduit à des optiques onéreuses, limitant de ce fait leurs applications [2].

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de céramiques transparentes de ZnS en utilisant le procédé de frittage des poudres. Ce dernier offre, par rapport aux techniques conventionnelles, de nombreux avantages, notamment de mise en forme, de production à grande échelle, d'économie en temps, qui conduisent à une réduction notable des coûts de fabrication.

La synthèse des poudres est l'étape clef du procédé d'élaboration de céramiques par frittage. La poudre de départ doit répondre à certaines exigences et posséder des caractéristiques bien spécifiques. En effet, la taille, la morphologie et l'état d'agglomération des particules influent de manière importante sur la densité et la microstructure du matériau fritté. La pureté détermine également le degré de transparence de la céramique après frittage. Dans ce travail, nous avons étudié trois différentes voies de synthèse de poudres précurseurs ZnS (précipitation, synthèse par combustion et réaction en bain de sel fondu) ainsi que leur densification -directe ou après pré-frittage naturel- par Hot Pressing (ou pressage à chaud). Après un rappel des caractéristiques physico-chimiques, cristallographiques et optiques du composé ZnS, nous présenterons les voies de synthèse et les caractéristiques des poudres obtenues. Puis la réactivité au frittage des différentes poudres sera étudiée et mise en relation avec leurs caractéristiques morphologiques, elles-mêmes conditionnées par le mode de synthèse utilisé, et comparée en fonction de son impact sur la transparence finale des matériaux.

## IV.1. Propriétés physico-chimiques et structurales

### IV.1.1. Propriétés physico-chimiques

Le sulfure de zinc est le matériau optique infrarouge le plus important produit par la technique CVD. Il présente une bonne transmission jusqu'à 12  $\mu\text{m}$ , ainsi qu'une bonne résistance aux chocs thermiques. Quelques propriétés physiques de ce matériau sont regroupées dans le tableau IV-1 [2].

	Dureté Knoop	Coeff. de dilatation thermique	Module de Young	Conductivité thermique	Coeff. de Poisson	Contrainte mécanique
	HK ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	E (GPa)	k (W/m.K)	N sans unité	S (MPa)
<b>ZnS</b>	178	1,9 (à 80 K) 6,7 (à 300 K)	66,14	27 (à 300 K)	0,29	60

Tabelau IV-1 Quelques propriétés physiques de ZnS

Outre ces propriétés, ZnS se caractérise par une très faible solubilité dans l'eau et par un point de fusion relativement élevé (1700-2100°C) [3-6].

### IV.1.2. Données cristallographiques

Le sulfure de zinc se présente à l'état solide sous deux structures cristallines différentes représentées sur la Figure IV-1 : une structure cubique à faces centrées de type sphalérite ( $\beta$ -ZnS) et une structure hexagonale compacte de type wurtzite ( $\alpha$ -ZnS). Toutes les deux se caractérisent par un environnement tétraédrique des atomes.

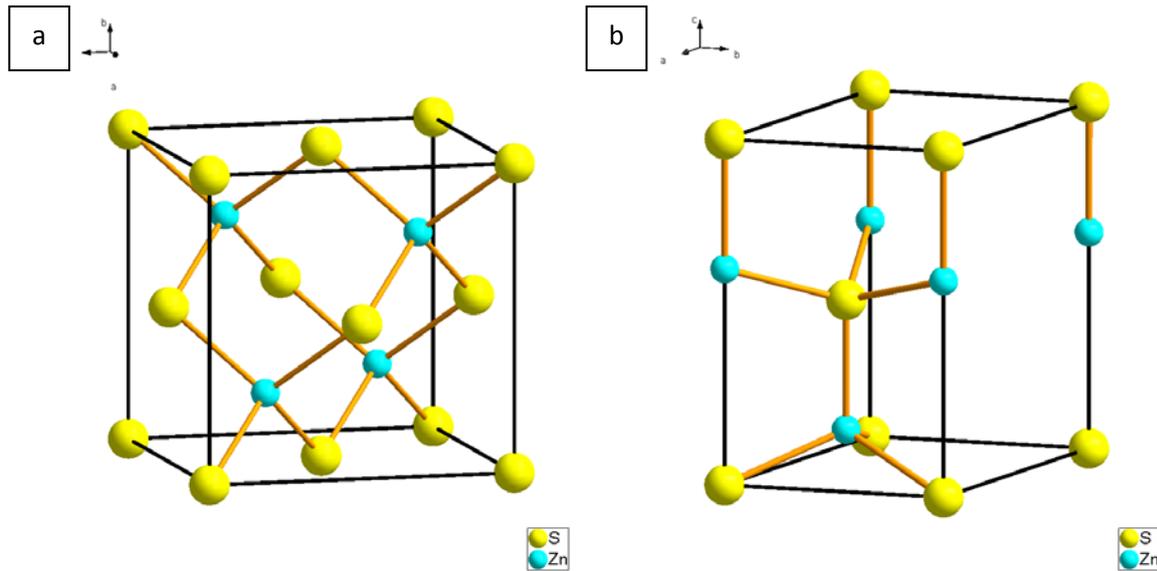


Figure IV-1 Maille élémentaire des structures cristallines (a) sphalérite et (b) wurtzite de ZnS

Dans le système cubique, les ions  $S^{2-}$  occupent les positions d'un réseau C.F.C., tandis que les ions  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des 8 sites tétraédriques de façon à respecter la neutralité électrique.

La structure wurtzite est basée sur un empilement hexagonal compact d'ions soufre, les ions  $Zn^{2+}$  occupant la moitié des sites tétraédriques de cet empilement. De même, la structure peut être décrite comme un réseau hexagonal compact d'ions  $Zn^{2+}$ , les ions  $S^{2-}$  occupant la moitié des sites tétraédriques. Les deux sous-réseaux (en S ou en Zn) sont décalés de  $3/8$ , l'un par rapport à l'autre, selon le paramètre c.

Le Tableau IV-2 regroupe les données cristallographiques des structures sphalérite et wurtzite de ZnS [7-9].

	Sphalérite	Wurtzite
<b>Groupe d'espace</b>	F -43m	P6 <sub>3</sub> mc
<b>Paramètres de maille</b>	a=5,41 Å	a=3,82 Å c=6,25 Å
<b>Coordonnées des atomes</b>	S (0, 0, 0) Zn (1/4, 1/4, 1/4)	S: (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2) Zn: (0, 0, 3/8) (2/3, 1/3, 1/8)

Tableau IV-2 Données cristallographiques des structures sphalérite et wurtzite de ZnS

La variété sphalérite est la forme stable du sulfure de zinc à basse température et la wurtzite est la variété stable à haute température. La température de transformation de phase est 1020°C.

### IV.1.3. Données optiques

Dans la structure cristalline cubique, les trois axes cristallographiques  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont équivalents, et leurs propriétés optiques sont isotropes. Ainsi,  $\beta$ -ZnS possède un indice de réfraction unique. A l'inverse,  $\alpha$ -ZnS, de structure hexagonale, anisotrope, possède deux indices de réfraction qui lui confèrent un caractère biréfringent [10].

Le Tableau IV-3 rassemble quelques valeurs d'indices de réfraction de ZnS, déterminées pour différentes longueurs d'onde [11-13].

	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	0,50	0,90	1,4
<b>Sphalérite <math>\beta</math>-ZnS</b>	<b><math>n</math></b>	2,414	2,306	2,280
<b>Wurtzite <math>\alpha</math>-ZnS</b>	<b><math>n_0</math></b> (indice ordinaire)	2,421	2,310	2,285
	<b><math>n_E</math></b> (indice extraordinaire)	2,425	2,315	2,288

Tableau IV-3 Indices de réfraction des structures sphalérite et wurtzite de ZnS à différentes longueurs d'onde

L'indice de réfraction ainsi déterminé permet de remonter à la transmission du matériau étudié en utilisant la relation de Fresnel (Eq. IV-1) [2].

$$T_{\max} = \frac{2 n_1 n_2}{(n_1^2 + n_2^2)} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Celle-ci est établie pour un échantillon à faces parallèles, éclairé en incidence normale en l'absence de tout phénomène d'absorption, en fonction de l'indice optique du milieu, et en considérant les seules réflexions sur les surfaces externes de l'échantillon. Dans notre cas, le milieu 1 est l'air ( $n_1=1$ ) et le milieu 2 est le matériau céramique ZnS dont les valeurs des indices de réfraction ( $n_2$ ) ont été déterminées préalablement pour les différentes longueurs d'onde. A 10  $\mu\text{m}$ , l'indice de réfraction  $n_2$  est égal à 2,2; ainsi la transmission maximale qui peut être atteinte par ce composé sans traitement antireflet est de l'ordre de 75% à cette longueur d'onde.

## IV.2. Synthèse des poudres

### IV.2.1. Littérature

La synthèse de la poudre précurseur est une étape primordiale dans la fabrication des céramiques. Les caractéristiques de la poudre dépendent fortement de la méthode de synthèse utilisée, et celles-ci, à leur tour, influencent la réactivité au frittage. Ainsi la taille des grains, la distribution de taille des grains, la forme des grains, l'état d'agglomération peuvent fortement conditionner les étapes de mise en forme et de frittage. La composition et la pureté chimiques, ainsi que la porosité résiduelle, conditionnent, au final, les propriétés optiques des matériaux frittés.

De nombreuses méthodes sont reportées dans la littérature sur la synthèse de poudres céramiques. Celles-ci vont des méthodes mécaniques impliquant principalement le broyage, aux méthodes chimiques impliquant des réactions chimiques dans des conditions soigneusement contrôlées. Ces méthodes chimiques, bien que souvent plus coûteuses que les méthodes mécaniques, offrent un contrôle sans précédent des propriétés de la poudre. Le Tableau IV-4 rassemble les principales méthodes de préparation de poudres céramiques [14] en incluant des références propres à la préparation de poudres ZnS.

Les méthodes mécaniques et voie céramique traditionnelle (réaction à l'état solide) présentent certaines limites par rapport aux caractéristiques requises, notamment en terme de pureté et d'homogénéité chimique. En revanche, les méthodes utilisant la voie liquide satisfont ces critères et permettent, de plus, un meilleur contrôle des caractéristiques morphologiques. Elles permettent, en outre, la préparation de grandes quantités de poudre afin de satisfaire une éventuelle production industrielle de céramiques de grande taille.

Méthodes de préparation	Avantages	Inconvénients
<b>Mécanique</b>		
<b>Broyage</b>	faible coût, large applicabilité	Pureté limitée, homogénéité limitée, particules de grandes tailles
<b>Mécanosynthèse</b>	Taille des particules fine, adaptée aux non-oxydes, basse température	Pureté limitée, homogénéité limitée
<b>Chimique</b>		
<b>Réaction à l'état solide [4, 15-17]</b>	Equipement simple, peu coûteuse	Poudre agglomérée, homogénéité limitée pour les poudres à plusieurs composants
<b>Voie liquide [18-34]</b>		
<i>Précipitation ou Co-précipitation; Evaporation du solvant (pulvérisation, pyrolyse, lyophilisation); Sol-Gel (Pechini, citrate, glycine, nitrate)</i>	Haute pureté, faible granulométrie, contrôle de la composition, homogénéité chimique	Coût élevé, poudre agglomérée
<b>Réaction en phase vapeur [4, 35-39]</b>		
<b>Réaction gaz-solide</b>	Généralement peu coûteuse pour la préparation de particules de grande taille	Faible pureté, coûteuse pour les poudres fines
<b>Réaction gaz-liquide</b>	Pureté élevée, faible granulométrie	Coût élevé, applicabilité limitée
<b>Réaction gaz-gaz</b>	Haute pureté, faible granulométrie, très bas coût pour les oxydes	coût élevé pour les non-oxydes, poudre très agglomérée

Tableau IV-4 Principales méthodes de préparation de poudres céramiques

### IV.2.2. Voies de synthèse utilisées

Trois voies de synthèse ont été explorées: précipitation, synthèse par combustion et réaction en bain de sel fondu. Dans cette partie, nous décrirons successivement ces différentes méthodes ainsi que les caractéristiques des poudres obtenues.

### IV.2.2.1. Précipitation

La précipitation est l'une des méthodes de synthèse les plus simples à mettre en œuvre. Cependant, aussi simple soit-elle, les conditions de la synthèse peuvent avoir un grand effet sur le précipité obtenu, en particulier sur la taille et la morphologie des particules souvent cruciales pour l'étape de densification. Le principe de cette méthode consiste à mettre en solution des sels ou précurseurs adéquats, qui, dans des conditions bien déterminées (pH, concentrations, température...), réagissent entre eux pour former le composé désiré sous forme solide.

Le sulfure de zinc sera produit par précipitation homogène, par opposition à la précipitation classique ou hétérogène qui consiste à injecter directement les réactifs dans la solution, générant ainsi de fortes sursaturations locales dans la zone du jet. On éliminera ainsi les problèmes dûs à l'hétérogénéité du champ de sursaturation. Cette méthode de précipitation, basée sur la libération lente et progressive des réactifs par augmentation de la température au cours de la réaction, a l'avantage de permettre un meilleur contrôle de la morphologie et de la taille des grains, ainsi que de la reproductibilité de la réaction [40-43].

Le protocole expérimental mis au point associe, plus précisément, les conditions de la précipitation homogène, par décomposition progressive du thioacétamide qui est l'agent sulfurant, et d'une précipitation rapide en milieu basique, limitant la superposition des phases de nucléation et de croissance. Ces conditions permettent généralement d'obtenir des particules de taille homogène.

Les réactifs, chlorure de zinc  $ZnCl_2$  anhydre (Alfa Aesar, 99,99 %) et thioacétamide (TAA)  $CH_3CSNH_2$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$ , ACS Reagent), sont dissous séparément dans de l'eau distillée, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (Prolabo, 37 %, AnalaR Normapur) pour faciliter la dissolution de  $ZnCl_2$ . Les deux solutions sont chauffées à la même température  $\sim 70^\circ C$ . Après dissolution complète des réactifs, on mélange les solutions homogènes incolores obtenues. On ajoute alors rapidement au mélange une solution d'ammoniaque concentrée  $NH_3, H_2O$  (Carlo Erba, 30%) jusqu'à obtention d'un pH basique voisin de 11, induisant la précipitation de particules blanches de sulfure de zinc. Le précipité est ensuite séparé de la solution par centrifugation, puis lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis avec de l'éthanol absolu (Prolabo, Normapur), et enfin séché à l'étuve à  $70^\circ C$  pendant 30 min [18,44].

#### IV.2.2.2. Combustion

Le protocole expérimental est analogue à celui utilisé pour la préparation des oxysulfures (voir Chapitre III, partie I.1.2.2). Les réactifs de départ sont le nitrate de zinc hexahydraté  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Alfa Aesar, 99,998%), le thioacétamide (TAA)  $CH_3CSNH_2$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$ , ACS Reagent) et l'eau distillée comme solvant. Comme nous l'avons reporté précédemment, cette méthode offre, notamment, l'avantage d'être économique en temps (30min pour la poudre brute) et en équipement et est ainsi facilement transposable pour une production à grande échelle.

#### IV.2.2.3. Réaction en bain de sel fondu

La méthode de synthèse en bain de sel fondu consiste en une décomposition, par traitement thermique, d'un mélange constitué de précurseur(s) oxyde(s) métallique(s) et d'un ou plusieurs sels. Cette méthode, réputée comme appartenant au domaine de la chimie douce, présente l'avantage de pouvoir travailler à des températures très inférieures à celles nécessaires aux réactions par voie solide.

Dans le milieu sel fondu, les réactions sont basées sur un échange d'ions. Dans le but de préparer le sulfure de zinc, nous avons choisi le thiocyanate de potassium (KSCN) comme solvant ionique et comme précurseur de soufre. L'intérêt d'utiliser ce sel réside dans le fait qu'il possède une faible température de fusion ( $T_f=173^\circ C$ ) [45-49]. Le thiocyanate de potassium se dissocie totalement, par chauffage, pour donner les ions  $K^+$  et  $SCN^-$ . Différents mécanismes de formation des sulfures métalliques dans le milieu KSCN fondu ont été proposés dans la littérature [49,50].

L'équation de la réaction globale de synthèse peut s'écrire :



Le cyanate de potassium KOCN est ensuite éliminé par lavage à l'eau.

La préparation de ZnS en bain de KSCN fondu est réalisée selon le protocole expérimental développé au sein de notre laboratoire [47,48]. Un mélange homogène des réactifs, ZnO (Sigma Aldrich, Puriss,  $\geq 99\%$ , ACS Reagent) et KSCN (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$ , Reagent Plus) en large excès, est chauffé progressivement jusqu'à  $350^\circ C$  dans un four à moufle, et maintenu à cette température

pendant 10 heures. Après refroidissement, le solide récupéré est lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol absolu (Prolabo, Normapur), avant d'être séché à l'étuve à 100°C pendant 2 heures.

#### IV.2.2.4. Conditions de traitement sous $H_2S/N_2$

Nous verrons par la suite que, comme pour les poudres oxysulfures, la purification des poudres brutes ZnS obtenues par précipitation et combustion nécessite un post-traitement sous  $H_2S/N_2$  (10/90). Les poudres, placées dans une nacelle en silice, sont introduites dans la zone isotherme d'un four tubulaire horizontal. Le tube réactionnel est d'abord purgé sous azote pendant 15 minutes, puis amené à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'azote est ensuite remplacé par un fort débit du mélange gazeux  $H_2S/N_2$ . Le traitement thermique à 600°C est réalisé pendant 2 heures. Le refroidissement jusqu'à température ambiante est réalisé sous azote (Figure IV-2).

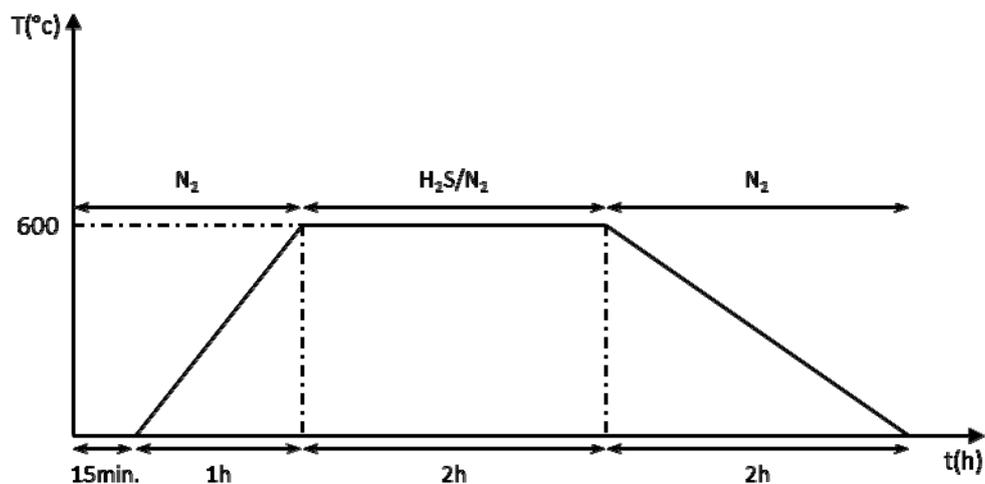


Figure IV-2 Profil thermique du procédé de sulfuration des poudres de ZnS

### IV.3. Analyses des poudres

Cette partie présente et compare les résultats obtenus sur la caractérisation des poudres, réalisée à l'aide des techniques d'analyse suivantes: diffraction des Rayons X, spectrométrie IR à Transformée de Fourier (FTIR), Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et mesure de surface spécifique.

#### IV.3.1. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des poudres brutes préparées selon les trois méthodes sont très peu semblables.

La Figure IV-3 présente le diffractogramme RX de la poudre brute précipitée de ZnS. Les larges raies de diffraction révèlent la présence de cristallites de très petite taille. La recherche de phases indique que ces raies coïncident avec celles de la structure ZnS de type sphalerite (COD ID 96-900-0107). Cependant leur largeur ne permet pas d'exclure la présence de la structure wurtzite (COD ID 96-901-3412) comme phase minoritaire ou celle d'impuretés, comme par exemple des phases oxydes, que nous mettrons en évidence par la suite.

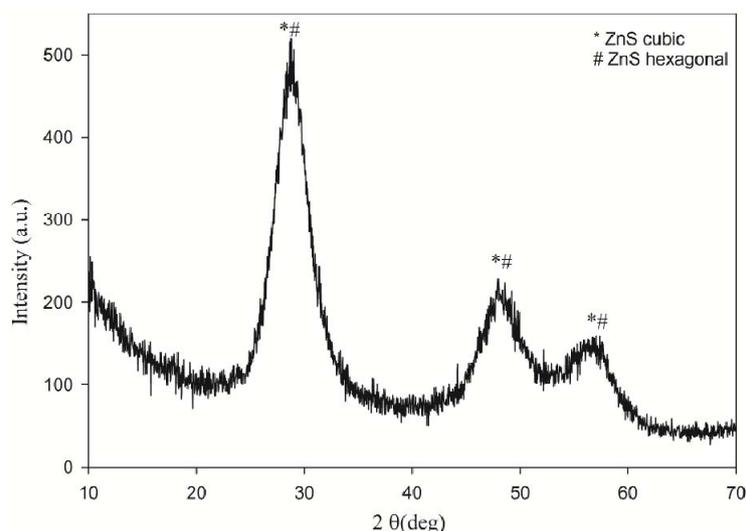


Figure IV-3 Diffractogramme RX de la poudre brute de ZnS obtenue par précipitation

Le diffractogramme de la poudre brute obtenue par synthèse par combustion présente des raies beaucoup plus fines et plus intenses caractérisant un produit beaucoup mieux cristallisé (Figure IV-4). Ce résultat s'explique par l'existence d'une température élevée atteinte au cours de la

combustion. Nous pouvons identifier la présence conjointe de la phase cubique majoritaire et de la phase hexagonale en plus faible quantité, ainsi que la présence d'impuretés que le logiciel d'analyse HighScore Plus identifie à des phases de type  $S_{12}O_{36}$  (COD n° 96-901-1063) et  $C_{10}O_8$  (COD n° 96-590-0023). Sans pouvoir authentifier ces composés, nous verrons, par spectroscopie IR, que nos poudres brutes comportent effectivement des sous-produits contenant de l'oxygène.

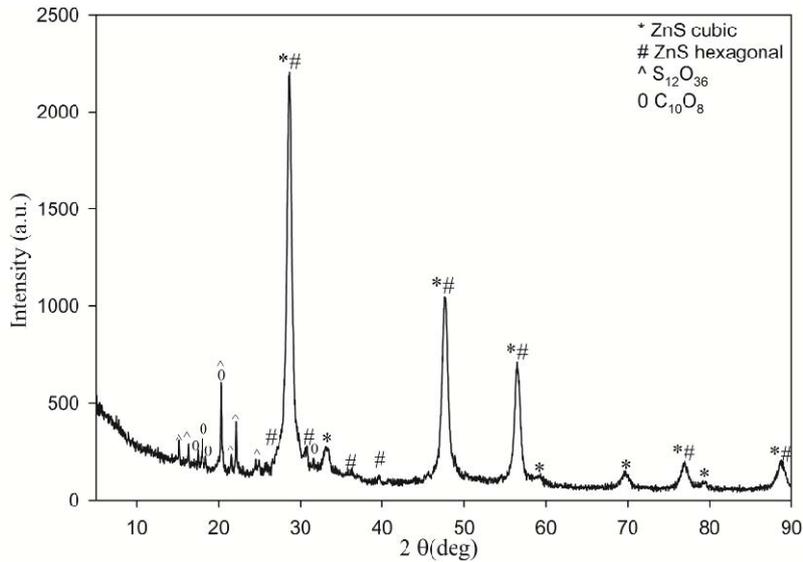


Figure IV-4 Diffractogramme RX de la poudre brute de ZnS préparée par synthèse par combustion

Comme évoqué précédemment, la réaction en bain de sel fondu permet, contrairement aux deux autres voies, d'obtenir directement une poudre bien cristallisée, dépourvue de phases indésirables. Nous pouvons en effet constater sur la Figure IV-5 l'unique présence des raies de diffraction du composé ZnS, dans ses deux variétés cristallines, la variété cubique constituant la phase majoritaire.

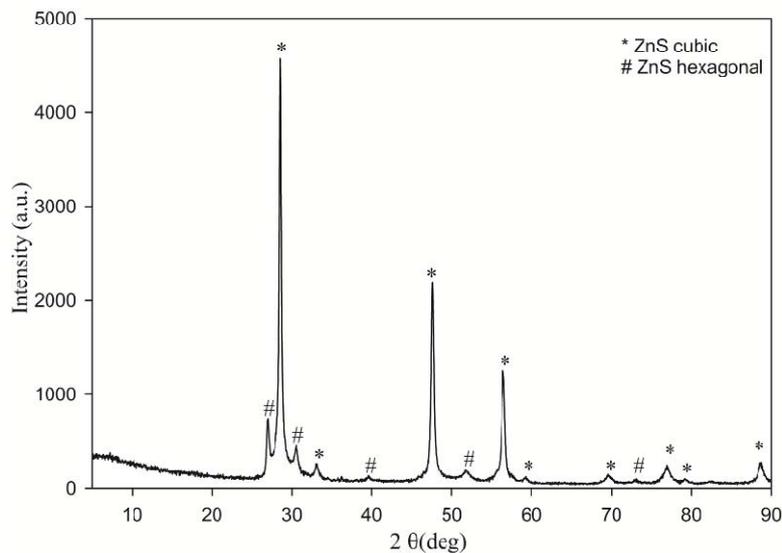


Figure IV-5 Diffractogramme RX de la poudre brute de ZnS synthétisée par la méthode du sel fondu

Le post-traitement des poudres brutes (précipitation et combustion) sous  $H_2S/N_2$  (10/90) à  $600^\circ C$  pendant 2 heures permet d'obtenir des poudres pures de ZnS, comme en atteste la Figure IV-6. Les diagrammes DRX obtenus selon les trois méthodes sont ainsi tout à fait comparables.

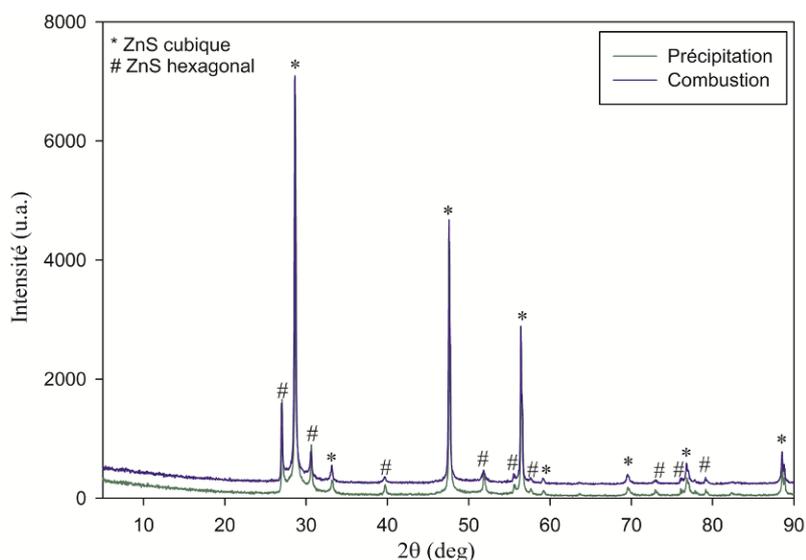


Figure IV-6 Diffractogrammes RX des poudres ZnS préparées par précipitation et par combustion et sulfurées sous  $H_2S/N_2$

Ainsi, à l'analyse DRX, on peut dire que les poudres obtenues selon les trois voies de synthèse sont équivalentes en termes de pureté chimique et composition cristallographique.

### IV.3.2. Etude de la pureté des poudres par FTIR

Nous avons également caractérisé le niveau de pureté de nos poudres en utilisant la spectroscopie FTIR qui est une technique plus sensible que la diffraction des RX pour détecter la présence d'impuretés.

Les spectres des poudres brutes -précipitée et préparée par combustion- présentent plusieurs pics d'absorption entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Celui de la poudre précipitée (Figure IV-7) montre de fortes bandes d'absorption à  $3300-3610\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ , qui sont les signatures des vibrations d'élongation symétrique et de déformation de la molécule d'eau [51-54]. La large bande à  $400-900\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que celles observées à  $980$ ,  $1200$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , sont attribuées respectivement à la vibration de la liaison Zn-O [55,56] et aux vibrations S-O [57,58]. Ce dernier pic de faible intensité situé à  $1400\text{ cm}^{-1}$  peut également résulter d'un chevauchement entre un pic d'absorption dû aux liaisons S-O et un pic supplémentaire corrélé aux liaisons C-H et/ou C-O provenant du produit de départ TAA [55,59,60]. Cette analyse IR se révèle particulièrement utile, dans le cas de cette poudre, pour identifier des impuretés qui n'avaient pu l'être par analyse DRX.

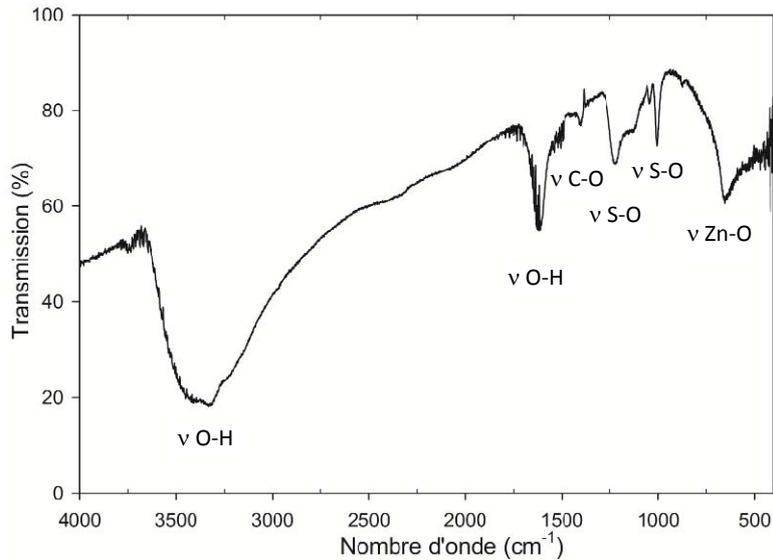


Figure IV-7 Spectre IR de la poudre brute de ZnS obtenue par précipitation

Le spectre IR relatif à la poudre brute de ZnS préparée par synthèse par combustion présente un profil similaire à celui de la poudre précipitée (Figure IV-8). On y retrouve en effet les mêmes bandes d'absorption avec cependant une différence au niveau de leurs intensités. Il convient de noter que la présence de bandes caractéristiques de liaisons C-O et S-O confirme celle de sous-produits oxygénés, préalablement mise en évidence par analyse DRX.

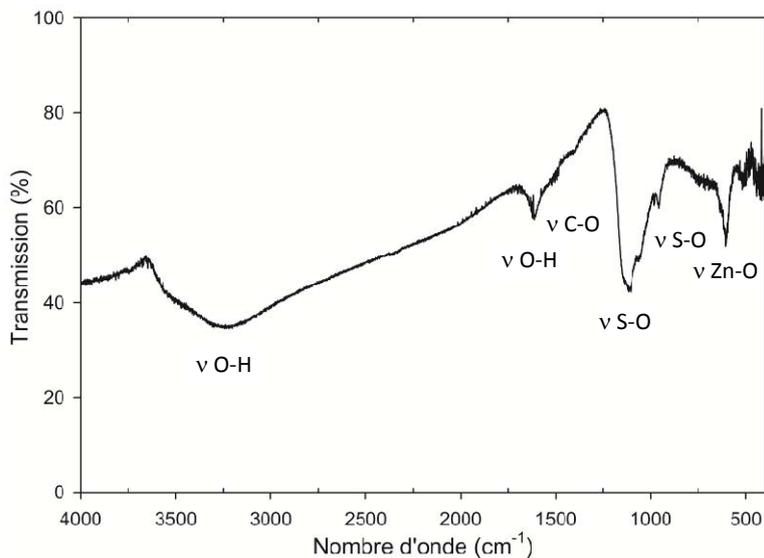


Figure IV-8 Spectre IR de la poudre brute de ZnS préparée par synthèse par combustion

Le spectre IR de la poudre brute de ZnS synthétisée par la méthode du sel fondu ne comporte, en revanche, aucun pic d'absorption (Figure IV-9). La méthode du sel fondu permet ainsi l'obtention directe de poudres pures. Elle présente donc un avantage considérable sur ses concurrentes en supprimant, par rapport à celles-ci, une étape dans le procédé de synthèse.

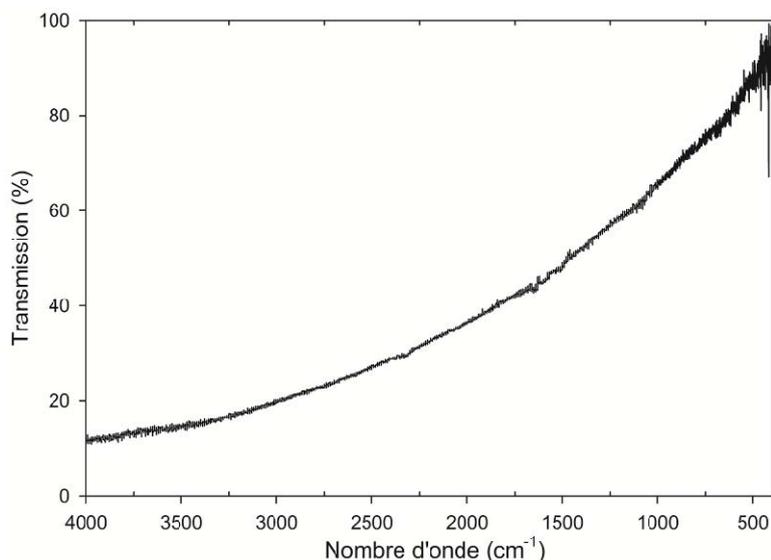


Figure IV-9 Spectre IR de la poudre brute de ZnS synthétisée par la méthode du sel fondu

Après traitement sous  $H_2S/N_2$  à  $600^\circ C$ , les poudres préparées par précipitation et combustion présentent des spectres IR ne comportant plus de bandes d'absorption (Figure IV-10) et comparables à celui de la poudre-méthode du sel fondu (Figure IV-9). Ces spectres confirment donc l'efficacité du protocole de post-sulfuration réalisé sur ces poudres.

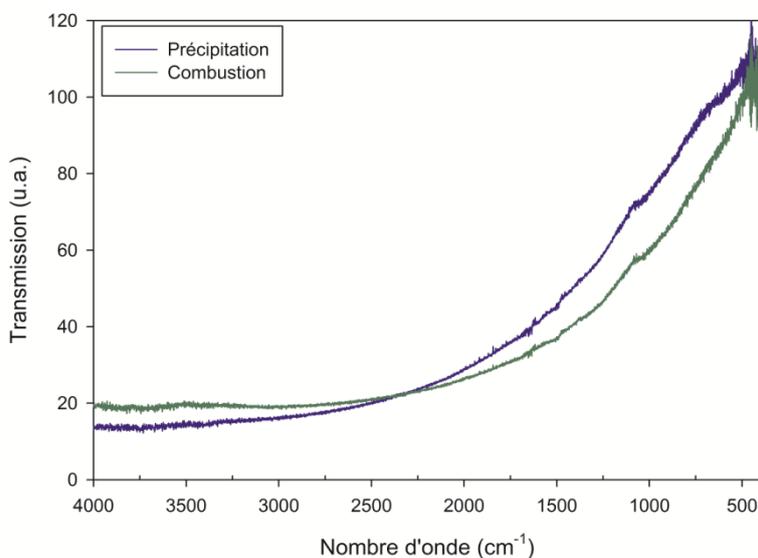


Figure IV-10 Spectres IR des poudres ZnS préparées par précipitation et par combustion après traitement sous  $H_2S/N_2$

### IV.3.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Nous venons de démontrer que les poudres obtenues sont toutes de grande pureté chimique et de même composition cristallographique. Cependant, leurs morphologies, inhérentes au mode de synthèse considéré, sont assez différentes.

La Figure IV-11 regroupe les clichés MEB des poudres pures de ZnS préparées selon les trois voies de synthèse étudiées.

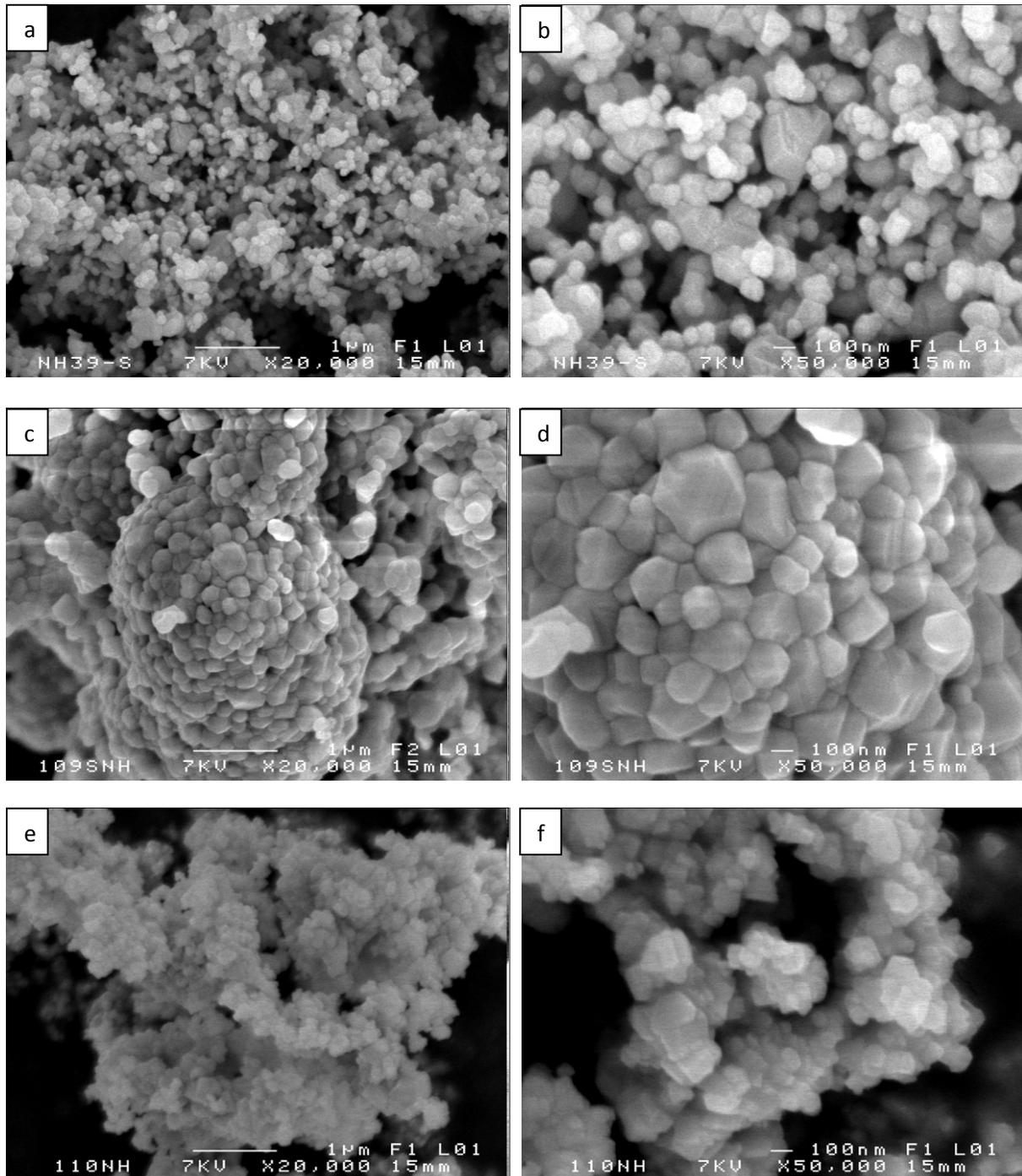


Figure IV-11 Clichés MEB des poudres pures de ZnS synthétisées par (a), (b) précipitation, (c), (d) combustion et (e), (f) sel fondu

Les clichés "a" et "b" de la poudre de ZnS préparée par précipitation montrent des particules individuelles de géométrie sphérique et des agglomérats. On peut voir à fort grossissement (x50 000) que ces particules sont de taille relativement homogène, avec un diamètre voisin de 100 nm.

Les clichés "c" et "d" relatifs à la poudre obtenue par combustion indiquent une importante agglomération des particules, voire un certain degré de frittage produit par une température de flamme élevée au cours de la réaction de combustion. Ces agglomérats sont constitués de particules de forme polyédrique et de taille comprise entre 100 et 400 nm.

Les clichés "e" et "f" de la poudre préparée en bain de sel fondu mettent en évidence de petites particules, de taille homogène voisine de 100 nm, faiblement liées, formant des agglomérats doux.

Toutes ces observations montrent l'influence du procédé de synthèse sur la morphologie des poudres qui s'explique en effet par les conditions expérimentales propres à chacune des méthodes (température, milieu, réactifs...). Nous verrons dans la partie IV.5 à quel point ces caractéristiques morphologiques sont un critère décisif pour l'obtention de céramiques transparentes.

#### IV.3.4. Surface spécifique

Enfin, nous avons complété notre étude de caractérisation en réalisant des mesures de surface spécifique à laquelle est corrélée la réactivité de la poudre c'est-à-dire son énergie de surface. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par adsorption d'azote puis traitement par la méthode dite BET (Brunauer, Emmett et Teller) selon le protocole décrit au Chapitre II. Les valeurs mesurées sur les poudres préparées selon les trois voies de synthèse sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Méthode de synthèse	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des particules d <sub>BET</sub> (nm)
Précipitation	15	98
Combustion	12	120
Sel fondu	17	86

Tableau IV-5 Surface spécifique et taille des particules des poudres pures de ZnS synthétisées par précipitation, combustion et sel fondu

On observe que les valeurs de surface spécifique des trois poudres sont du même ordre de grandeur. On note cependant que la poudre-méthode du sel fondu, la plus fine et la plus homogène, présente la valeur la plus élevée et que la poudre-méthode combustion, la plus fortement agglomérée, possède la plus faible surface. Les tailles moyennes des particules, estimées par cette méthode, sont en bon accord avec les tailles de particules observées par MEB.

## IV.4. Etude de la densification des poudres

### IV.4.1. Etude du frittage par Hot Pressing

Cette partie du travail, destinée à évaluer l'aptitude au frittage de nos poudres et les performances optiques ultérieures de nos céramiques, a nécessité un nombre considérable de manipulations qu'il nous est impossible de rapporter en totalité. Nous présenterons de manière synthétique les principaux résultats.

Pour cette étude, nous avons principalement utilisé la technique conventionnelle de frittage sous charge uniaxiale (ou pressage à chaud ou Hot Pressing (HP)). Les résultats des nombreux essais réalisés ont permis d'identifier les paramètres ayant une influence radicale sur la densification et la transparence. Nous avons ainsi étudié l'influence de paramètres tels que "mode de synthèse de la poudre précurseur, temps de palier à la température de frittage, atmosphère de frittage, pression appliquée et pré-frittage naturel" sur la cristallographie, la densité, la microstructure et la transmission IR des céramiques frittées.

Les conditions de frittage des essais préliminaires réalisés sont représentées sur le schéma suivant :

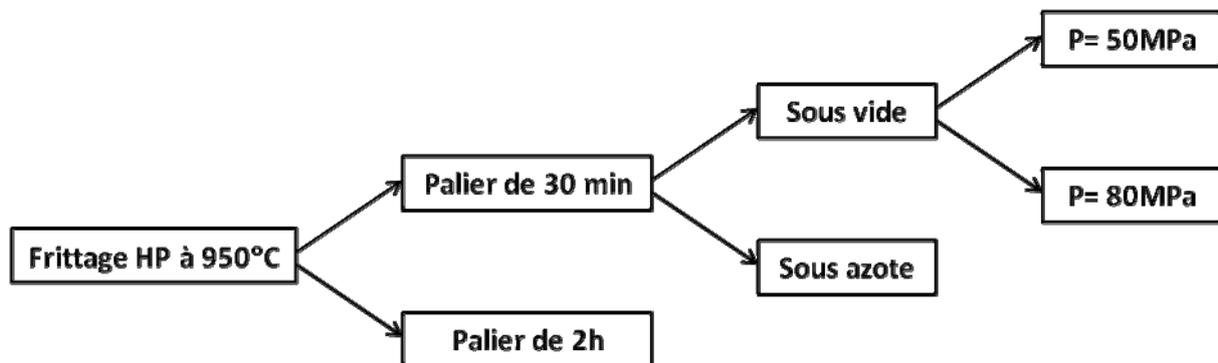


Figure IV-12 Schéma représentatif des essais de frittage réalisés dans différentes conditions

En premier lieu, la température de frittage a été fixée à 950°C afin d'éviter la transition de phase sphalérite → wurtzite s'effectuant à 1020°C. Par ailleurs, de nombreux essais ayant conduit à l'obtention de céramiques noires, nous suspectons une contamination des céramiques par du carbone, provenant de la matrice en graphite et/ou de l'enceinte du four HP, au cours du frittage. Plusieurs solutions ont été envisagées dans le but de limiter cette diffusion, comme l'utilisation d'une matrice en carbure de tungstène ou d'un chemisage du corps de matrice à l'aide de feuilles d'alumine, de molybdène ou de tantale, mais hélas sans aucun succès. Seule l'utilisation de nitrure de bore (BN) a donné les meilleurs résultats. Les essais préliminaires ont également permis de déterminer la meilleure atmosphère de frittage (vide ou azote). Le frittage sous azote a permis

d'obtenir des céramiques bien densifiées, mais qui ne transmettent pas dans l'infrarouge contrairement à celles frittées sous vide. Enfin, différentes pressions ont été testées. Nous avons constaté que plus la charge est élevée, plus la coloration noire des céramiques peut s'avérer importante.

Suite à ces différents essais, nous avons pu fixer les paramètres de frittage suivants. Les poudres sont frittées sous vide ( $10^{-1}$  mbar) à 950°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Une pression de 50 MPa est appliquée à la température de frittage, puis relâchée lors du refroidissement. Une quantité typique de 4 g de poudre de ZnS est placée au sein d'une matrice en graphite de 20 mm de diamètre, entre deux fines couches de nitrure de bore (Alfa Aesar, metal basis, 99,5%), afin de limiter la diffusion du carbone et de faciliter le démoulage. Après frittage, les céramiques sont démoulées à température ambiante puis polies à l'aide de papiers abrasifs SiC (Struers) et de disques micro-abrasifs MDI (ESCIL) en utilisant des aérosols diamantés (ESCIL) pour être ensuite analysées.

#### **IV.4.2. Influence de la méthode de synthèse sur la morphologie et la densification des poudres**

Dans cette partie, nous aborderons les résultats des différentes caractérisations des céramiques obtenues par frittage HP à partir des poudres préparées selon les trois voies de synthèse. Le frittage a été réalisé dans les mêmes conditions (950°C, 50MPa, 30 min), sans mise en forme préalable de la poudre, et selon le protocole décrit auparavant.

##### **IV.4.2.1. Diffraction des Rayons X**

La Figure IV-13 regroupe les diffractogrammes RX des céramiques obtenues par frittage des poudres préparées selon les trois voies de synthèse étudiées (précipitation, combustion, bain de sel fondu). Par comparaison aux diffractogrammes des poudres pures (Figure IV-5 et 6), nous pouvons remarquer, selon le rapport des intensités des raies les plus intenses, que la quantité de phase hexagonale a diminué après frittage, jusqu'à disparaître presque complètement dans le cas de la poudre précipitée. Ceci peut être expliqué par le fait que l'application de la pression favorise la transformation vers la variété cubique stable à basse température. Cet effet de la pression sur la transformation de phase a déjà été observé sur des céramiques ZnS et reporté par L. A. A. Xue, et R. Raj [61].

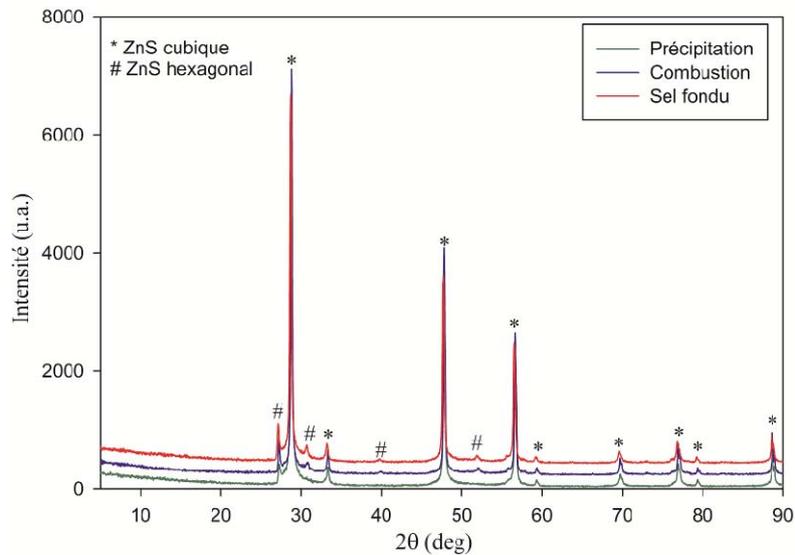


Figure IV-13 Diffractogrammes RX des céramiques obtenues par frittage HP des poudres ZnS préparées selon les 3 méthodes de synthèse

#### IV.4.2.2. Densité et aspect des échantillons

Le taux de densification,  $\tau$ , également appelé densité relative, est défini comme le rapport entre densité expérimentale ( $d_{exp}$ ) et densité théorique ( $d_{th}$ ).  $d_{exp}$  est mesuré par la méthode de la poussée d'Archimède décrite au chapitre II. Pour  $d_{th}$ , nous avons utilisé la valeur 4,09, calculée à partir du paramètre de maille cubique de ZnS ( $a=5,409 \text{ \AA}$  (COD ID 96-900-0107)). L'incertitude relative sur la mesure de la densité expérimentale s'élevant à 1%, on ne peut donner avec précision la densité d'une céramique lorsque celle-ci est densifiée à plus de 99%.

Les densités relatives et des photographies permettant de visualiser l'impact du taux de densification sur l'aspect (transparence, translucidité ou opacité) de nos échantillons sont présentées sur la Figure IV-14.

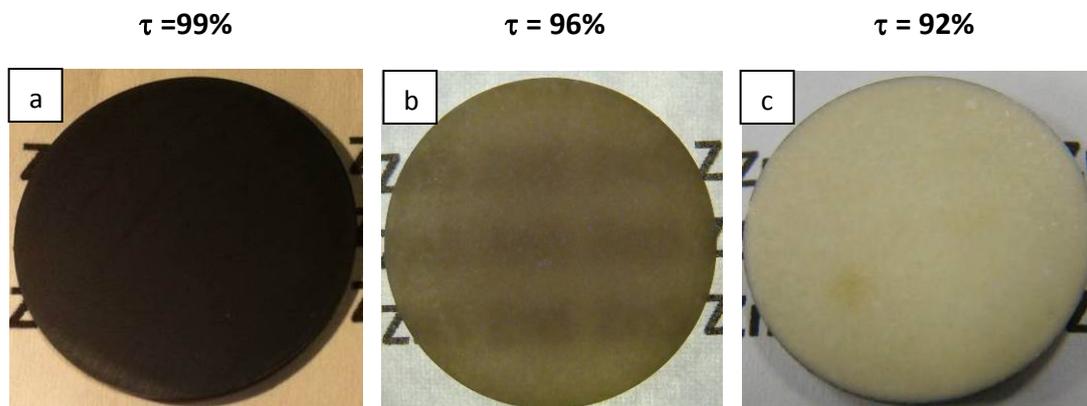


Figure IV-14 Densités relatives et photographies des céramiques ZnS obtenues par frittage HP de poudres synthétisées par (a) précipitation, (b) combustion et (c) sel fondu

Dans le cas du frittage de la poudre précipitée, nous obtenons une céramique densifiée à plus de 99%, mais qui présente une couleur noire pouvant être due à une contamination par le carbone graphite du four et/ou de la matrice de frittage [20,44].

La poudre obtenue par synthèse par combustion est moins densifiée (96%). Elle apparaît cependant moins sensible à la contamination par le carbone, si notre hypothèse s'avère juste, et par conséquent, est plus translucide.

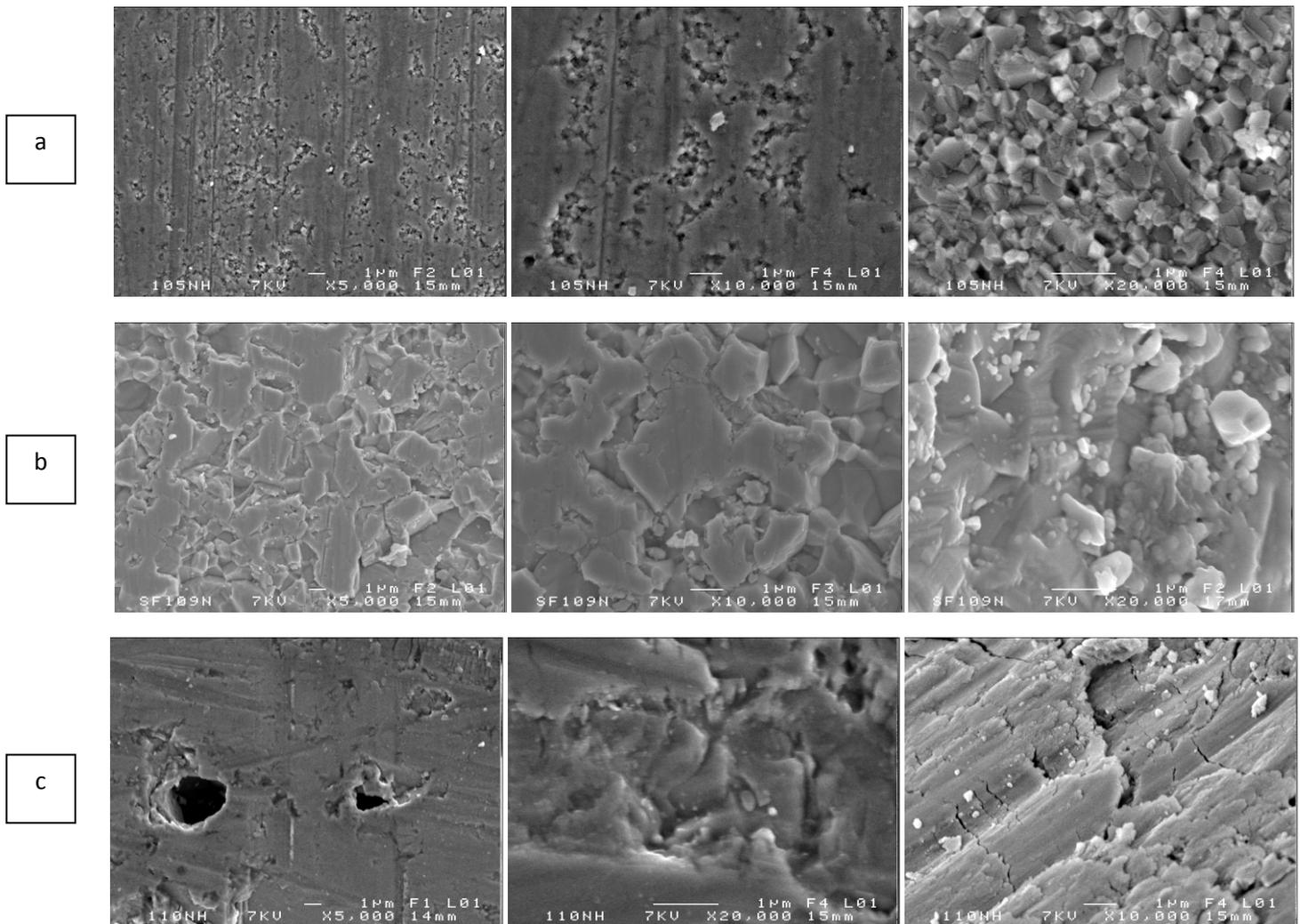
La céramique obtenue à partir de la poudre préparée en bain de sel fondu possède la densité relative la plus faible. Son opacité et sa couleur blanche sont en accord avec sa densité relative, puisque avec une telle valeur il est impossible d'obtenir une transparence.

La probabilité de contamination des céramiques par le carbone peut être reliée à la morphologie de la poudre de départ, plus particulièrement, à son état d'agglomération. En effet, la différence majeure que l'on peut mettre en évidence entre la poudre précipitée et les deux autres poudres réside dans le fait que la première est nettement moins agglomérée que ses concurrentes et est, de ce fait, plus sensible à la diffusion du carbone. En revanche, l'agglomération des grains dans le cas des poudres produites par combustion et par sel fondu les « protégerait » considérablement vis-à-vis de ce phénomène (Figure IV-11).

Nous pouvons également émettre, pour expliquer la coloration des céramiques, l'hypothèse d'une volatilisation de zinc et/ou de soufre au cours du frittage réalisé sous vide primaire [62]. Comme pour expliquer la plus ou moins grande tendance à la contamination par le carbone, la plus ou moins grande propension des poudres, en cours du frittage, à perdre du soufre serait reliée à leur niveau d'agglomération. Ainsi la poudre précipitée, la moins agglomérée, serait la plus sujette à la volatilisation de soufre.

#### **IV.4.2.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)**

Des clichés MEB ont été réalisés sur des surfaces polies des céramiques ainsi que sur des fractures. Ces derniers clichés nous renseignent sur l'organisation, à cœur, des grains et de la porosité (Figure IV-15).



**Figure IV-15** Micrographies MEB de surfaces polies (clichés de gauche et centre) et de fractures (clichés de droite) de céramiques ZnS obtenues par frittage HP de poudres synthétisées par (a) précipitation, (b) combustion et (c) sel fondu

On constate que les morphologies des céramiques frittées sont très différentes, ce qui explique la différence de leur aspect.

Les poudres préparées par précipitation conduisent à l'obtention d'une microstructure dense (Figure IV-15a). On observe, sur la fracture, une microstructure régulière formée de grains polyédriques de taille assez inhomogène, les plus gros ne dépassant pas les 500nm.

La céramique frittée à partir de la poudre synthétisée par combustion ne présente aucune cavité poreuse apparente (Figure IV-15b). Cet échantillon présente une microstructure assez différente de l'échantillon précédent dans laquelle les grains présentent une bonne cohésion et semblent avoir coalescé, par endroits, en formant des plaquettes. La faible densité (96%) pourrait provenir d'une porosité fermée et/ou localisée à l'interface entre les différents grains ou plaquettes.

Les grains que l'on peut identifier à grossissement intermédiaire ( $\times 10\ 000$ ) ont une taille moyenne d'environ 2-3  $\mu\text{m}$ .

La céramique de la Figure IV-15c possède une microstructure très peu dense. L'opacité provient d'une porosité résiduelle très importante comme le met en évidence le cliché MEB réalisé à faible grossissement ( $\times 5\ 000$ ). De plus, la micrographie à grossissement intermédiaire ( $\times 10\ 000$ ) montre la formation de plans ou plaquettes résultant d'une coalescence incomplète des grains. Celle-ci laisse apparaître une porosité importante, résultant de l'arrangement de ces plans, au niveau de leurs interfaces ou au niveau de fractures.

Toutes ces observations microstructurales sont en accord avec les valeurs du taux de densification obtenues précédemment et avec l'aspect macroscopique (opacité et transparence) des échantillons.

#### IV.4.2.4. Transmission infrarouge

La qualité optique des céramiques élaborées est fondée principalement sur leur transparence. La Figure IV-16 présente les spectres de transmission infrarouge dans la fenêtre 3-15  $\mu\text{m}$  des céramiques obtenues par frittage des poudres préparées par précipitation (rouge), par combustion (bleu) et par la méthode en bain de sel fondu (vert).

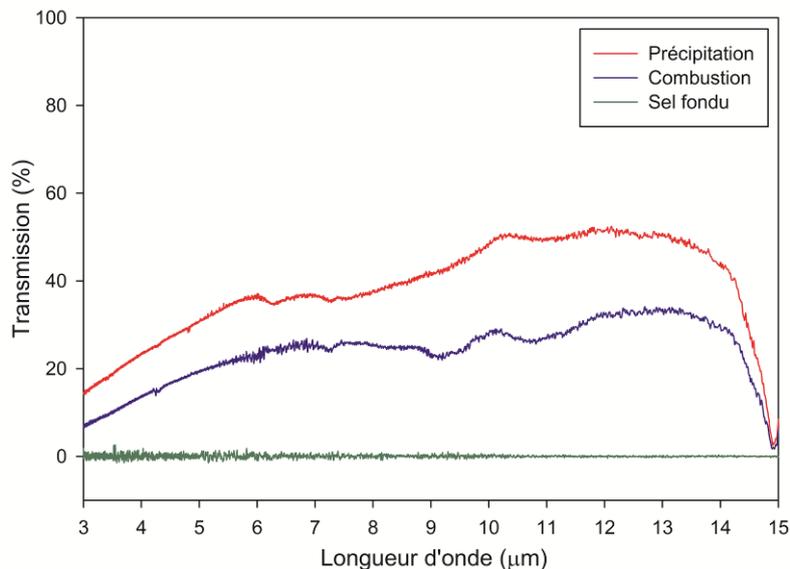


Figure IV-16 Spectres IR des céramiques ZnS élaborées par frittage HP de poudres préparées par les trois méthodes de synthèse (épaisseur des céramiques : 1mm)

Comme attendu, la céramique frittée à partir de la poudre synthétisée en bain de sel fondu, à cause de sa faible densité ( $\tau=92\%$ ), ne présente aucune transmission dans l'infrarouge. Les deux autres échantillons, plus denses, présentent une transmission plus ou moins importante.

La céramique préparée à partir de la poudre précipitée ( $\tau=99\%$ ) possède la transmission la plus élevée. On note la présence de faibles pics d'absorption autour de  $6-7\ \mu\text{m}$  caractéristiques d'espèces carbonates [55,60]. Une transmission supérieure à  $50\%$  est atteinte aux longueurs d'onde les plus élevées.

La céramique obtenue à partir de la poudre synthétisée par combustion possède une transmission inférieure, ce qui est en accord avec son taux de densification plus faible ( $\tau=96\%$ ). Une absorption aux environs de  $9\ \mu\text{m}$  pouvant être attribuée à l'élément carbone [20,44] vient conforter notre hypothèse. Cependant cette absorption ne peut être identifiée sur le spectre de la céramique préparée à partir de la poudre précipitée.

On observe des pertes optiques importantes aux petites longueurs d'onde, dues au phénomène de diffusion. Nous pouvons attribuer cette diffusion principalement à la porosité résiduelle et à la biréfringence (coexistence des phases hexagonale et cubique (Figure IV-13)), surtout dans le cas de la poudre préparée par combustion qui contient plus de phase hexagonale que la poudre préparée par précipitation.

#### IV.4.2.5. Imagerie infrarouge

La Figure IV-17 présente une image thermique, enregistrée à l'aide d'une caméra thermique FLIR, du rayonnement IR émis par les doigts d'une main passant au travers de la céramique frittée à partir de la poudre précipitée. Malgré la couleur noire de cette céramique, nous pouvons voir très nettement les doigts de la main à travers celle-ci. La transparence de cette céramique est bien en accord avec le résultat obtenu précédemment par transmission IR.



Figure IV-17 Photographie d'une céramique ZnS préparée par frittage HP d'une poudre précipitée (a) et Image IR au travers de celle-ci (b)

### **IV.4.3. Etude de l'influence de la durée du palier de frittage**

Dans le but d'augmenter les taux de densification des céramiques obtenues à partir des poudres synthétisées par combustion et en milieu sel fondu, nous avons réalisé des frittages pendant des temps plus longs (2h et 6h). La température de frittage et la pression appliquée ont été respectivement maintenues à 950°C et 50 MPa.

Dans le cas des poudres synthétisées par combustion, on obtient des céramiques parfois grises, comme celle de la Figure IV-14 b, mais jamais opaques. Nous verrons à la suite que le frittage prolongé améliore considérablement les propriétés des céramiques.

La méthode du sel fondu permet l'obtention de poudres insensibles à la diffusion du carbone ou au départ de zinc/soufre, au cours du frittage HP, comme l'atteste la Figure IV-14c montrant une céramique blanche. Les frittages prolongés n'ont cependant eu aucun effet, ni sur le taux de densification, ni sur la transmission IR qui est restée nulle. Des frittages encore plus longs (8h) ont été tentés mais sans aucun succès.

Notons que ces expériences, permettant à la diffusion de carbone et/ou la volatilisation de se produire pendant un temps plus long, ont conduit, après 2h de frittage, pour la poudre précipitée, à des céramiques totalement opaques et noires, qui ne transmettent plus dans l'infrarouge.

Ainsi, à ce stade de l'étude, seules les céramiques obtenues à partir des poudres synthétisées par combustion ont fait l'objet de caractérisations complémentaires.

#### **IV.4.3.1. Diffraction des Rayons X**

La Figure IV-18 présente les diffractogrammes RX des céramiques obtenues par frittage à 950°C de la poudre synthétisée par combustion avec des durées de palier de 30 minutes, 2 heures et 6 heures.

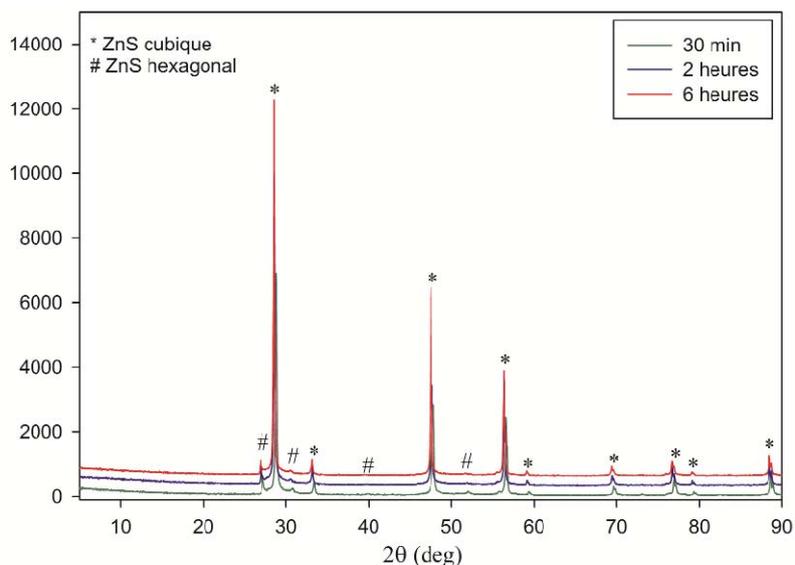


Figure IV-18 Diffractogrammes RX des céramiques ZnS obtenues par frittage HP pendant 30min, 2h et 6h de la poudre préparée par combustion

Ces diagrammes montrent la diminution de la quantité de la phase hexagonale avec l'augmentation de la durée de frittage. Ceci est confirmé en comparant les rapports des intensités des raies les plus intenses des variétés cubique et hexagonale. Nous avons déjà démontré que l'application d'une pression durant le frittage favorisait la transformation vers la variété cubique (Voir paragraphe III.1.1.1). Ainsi, logiquement, l'application de la pression pendant un temps plus long favorise encore cette transformation vers la variété cubique.

#### IV.4.3.2. Densité et aspect des échantillons

La Figure IV-19 montre l'évolution de la densité relative et de l'aspect des céramiques en fonction de la durée de frittage. Malgré la très faible augmentation de la densité relative (1%) après 2 heures de frittage, la céramique apparaît plus translucide. En revanche, le frittage de 6 heures a permis d'obtenir une céramique transparente avec un taux de densification maximal supérieur à 99%.

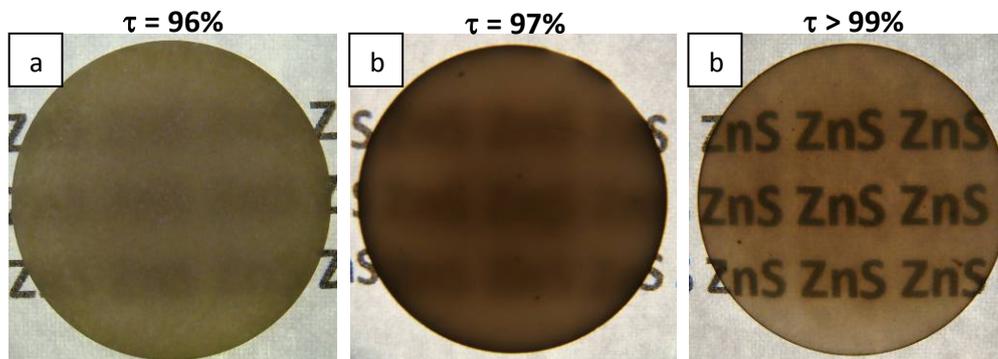


Figure IV-19 Densités relatives et photographies des céramiques ZnS élaborées par frittage HP pendant (a) 30min (b) 2h et (c) 6h de la poudre synthétisée par combustion

### IV.4.3.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les micrographies MEB présentées sur la Figure IV-20 montrent une microstructure semblable à celle obtenue sur la céramique frittée pendant 30 min (Figure IV-15b). Il est à noter que la différence d'aspect entre ces clichés provient de la différence de polissage réalisé sur les céramiques. On retrouve néanmoins la même organisation/cohésion des grains et l'absence de porosité. Les clichés (a) de la céramique frittée pendant 2 heures montrent un certain degré de coalescence des grains, qui se traduit par la formation de cristaux de taille plus grande, pouvant excéder plusieurs microns. Nous ne pouvons pas voir ce détail sur les clichés (b) puisque la céramique a été polie au moyen de papiers abrasifs plus fins.

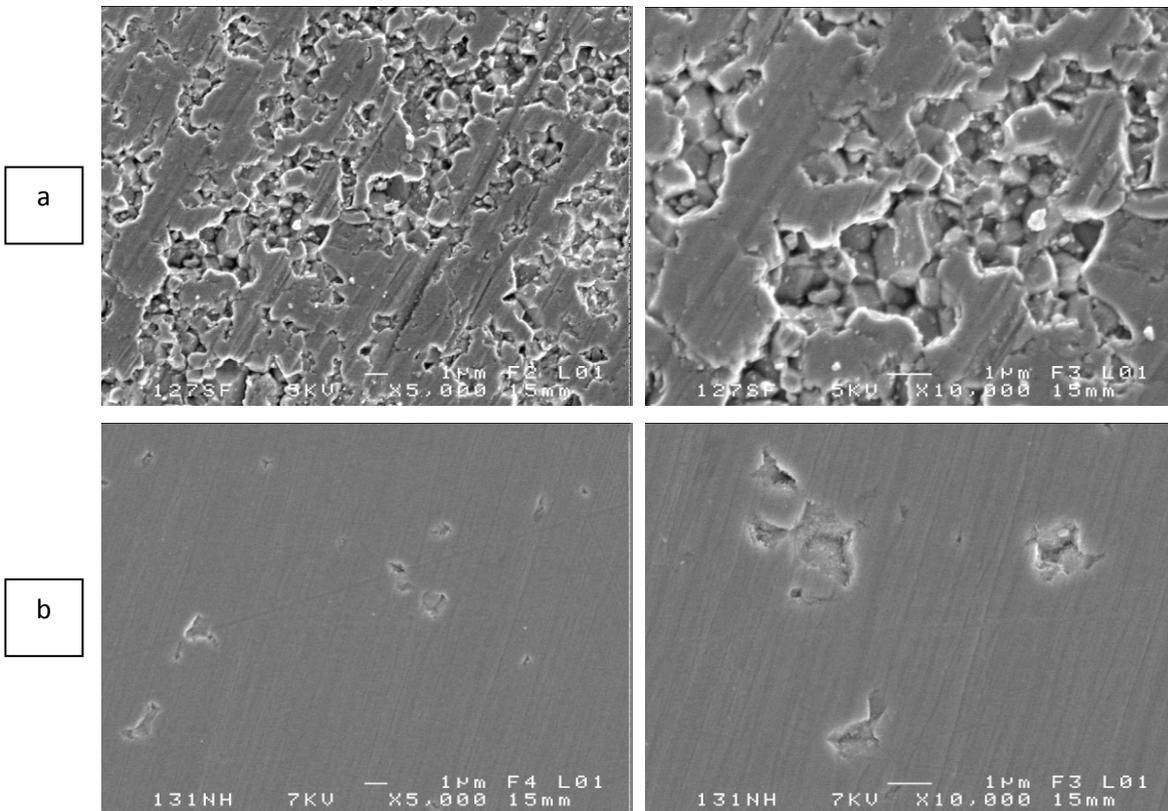


Figure IV-20 Clichés MEB de surfaces polies de céramiques ZnS obtenues par frittage HP pendant (a) 2h et (b) 6h de la poudre synthétisée par combustion

### IV.4.3.4. Transmission infrarouge

Les spectres de transmission IR des céramiques présentés sur la Figure IV-21 montrent une amélioration remarquable de la transmission. Une transmission supérieure à 75 % est ainsi atteinte après 2 heures. Après 6h de frittage, la transmission se trouve encore améliorée notamment aux faibles longueurs d'onde. Il convient de noter qu'il s'agit de la transmission maximale que ce

matériau peut atteindre. La céramique après 2 heures de frittage présente une assez forte déviation de la ligne de base aux faibles longueurs d'onde qui peut s'expliquer par un phénomène de biréfringence résultant de la présence des deux phases hexagonale et cubique, démontrée par analyse DRX, mais également par la porosité résiduelle, mise en évidence sur les clichés MEB et par un taux de densification de seulement 97%. Après 6 heures de frittage, la phase hexagonale a quasiment disparu, rendant la structure des céramiques plus isotrope; la porosité est également quasiment éliminée. Ces éléments concourent à l'obtention d'une transmission maximale.

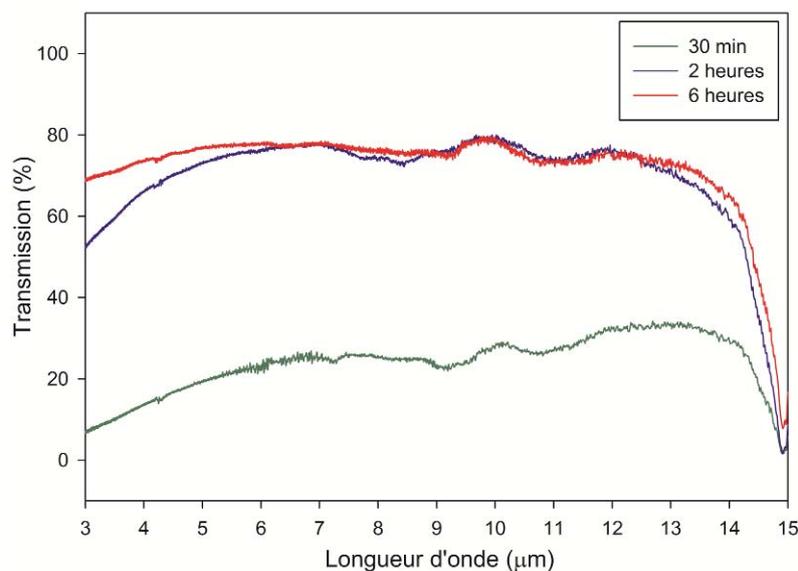


Figure IV-21 Spectres de transmission IR des céramiques ZnS élaborées par frittage HP pendant 30min, 2h et 6h de la poudre synthétisée par combustion

#### IV.4.4. Etude de l'influence d'un pré-frittage naturel

Suite à notre supposition que des poudres agglomérées présenteraient moins de risque de contamination par le carbone ou de volatilisation (de soufre et/ou de zinc) que des poudres divisées (voir paragraphe III.1.2), nous avons réalisé des pré-frittages naturels (sans contrainte mécanique) sous atmosphère contrôlée de nos poudres afin de modifier leur morphologie. Nous avons réalisé ensuite un post-traitement Hot Pressing des compacts pré-frittés.

La mise en forme des poudres de ZnS sous forme de pastilles est effectuée par pressage uniaxial dans un moule en acier de 13 mm. La pression appliquée dépend du risque de délaminage du compact après démoulage et reste inférieure à 1 tonne. Les pastilles sont ensuite pré-frittées naturellement sous un flux de  $N_2$  à 1000°C pendant 2 heures. Les compacts pré-frittés sont alors placés dans une matrice en graphite de 20 mm dans un lit d'une poudre pure de ZnS préparée selon

la même voie, servant de « bogue » de protection. Les post-traitements HP ont été réalisés à 950°C pendant 30 minutes sous une pression de 50 MPa.

Ce procédé n'a pas permis d'améliorer les propriétés optiques des céramiques obtenues à partir des poudres préparées par méthode sel fondu. Toutes les tentatives de frittage de cette poudre ont été vaines : les céramiques obtenues restaient opaques et ne présentaient aucune transmission.

#### IV.4.4.1. Aspect des échantillons

La Figure IV-22 montre la photographie du compact après pré-frittage naturel de ZnS préparé par précipitation et par synthèse par combustion ainsi que celles des céramiques obtenues par HP pendant 30 min des compacts pré-frittés.

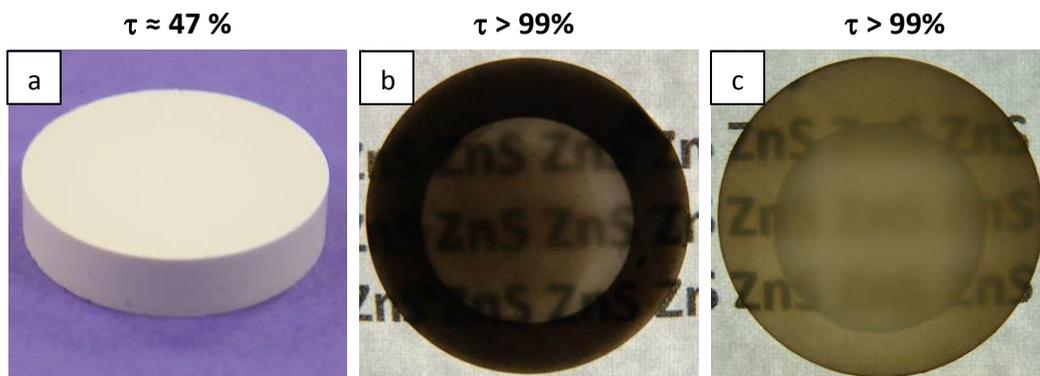


Figure IV-22 Photographies des céramiques ZnS élaborées par frittage (a) naturel suivi de HP à partir de la poudre (b) précipitée et (c) synthétisée par combustion

Par comparaison avec la Figure IV-14a, l'image (b) montre une céramique beaucoup moins noire. Les taux de densification étant identiques, l'augmentation de la transparence ne peut s'expliquer que par une moindre diffusion du carbone et/ou une moindre volatilisation du composé.

La céramique de l'image (c) apparaît plus translucide que celle directement frittée par HP possédant un taux de densification de 92% (Figure IV-14b). Cette dernière céramique possède en effet un taux de densification supérieur à 99%.

A ce stade, il est difficile d'apporter une réponse tranchée pour expliquer l'augmentation de la transparence de nos échantillons. Les spectres de transmission IR (Figure IV-24) nous sont utiles ici pour apporter d'autres éléments d'information. Le spectre de la céramique frittée à partir de la poudre synthétisée par combustion fait apparaître nettement la bande caractéristique du carbone.

Puisque ce pic existe, il se produit vraisemblablement de la diffusion du carbone à partir du four et/ou de la matrice.

Pour la poudre précipitée, puisque la présence de carbone n'est pas clairement avérée sur le spectre IR (cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas un peu de diffusion), il est plus que vraisemblable que se produit également une volatilisation au cours du frittage. Ce phénomène est le plus significatif pour la poudre précipitée, la plus réactive, comme évoqué au paragraphe IV.4.2.2, et contre lequel le pré-frittage est bénéfique. Cette volatilisation a bien également lieu dans la poudre ZnS servant de bogue, qui devient noire.

#### IV.4.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure IV-23 présente les clichés MEB des céramiques obtenues par pré-frittage naturel et post-HP à partir des poudres précipitée et synthétisée par combustion.

Par rapport aux céramiques frittées directement par HP (Figure IV-15a et b), on observe globalement une augmentation de la taille des grains, essentiellement provoquée par le pré-frittage naturel à 1000°C pendant 2h. Cette croissance granulaire est particulièrement marquée dans le cas de la céramique élaborée à partir de la poudre préparée par précipitation.

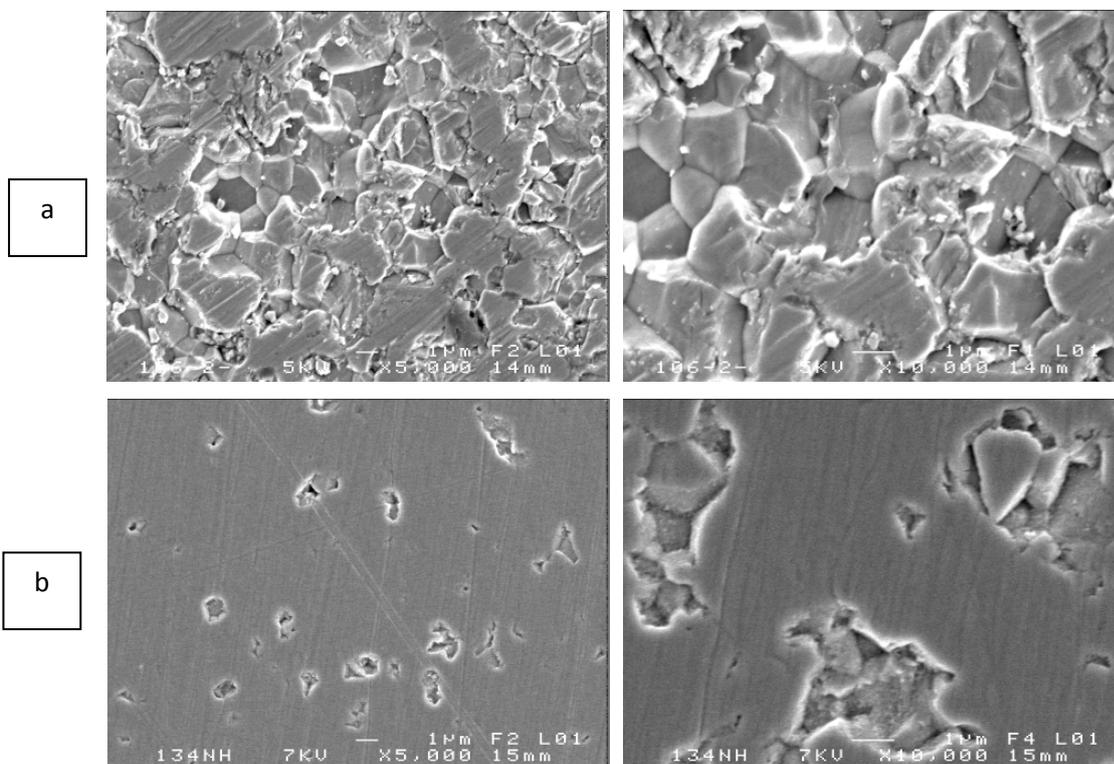


Figure IV-23 Clichés MEB des céramiques ZnS obtenues par frittage naturel suivi de HP de la poudre (a) précipitée et (b) synthétisée par combustion

#### IV.4.4.3. Transmission infrarouge

La Figure IV-24 présente les spectres de transmission IR des deux céramiques élaborées par pré-frittage naturel suivi de HP.

Le spectre de la céramique frittée à partir de la poudre précipitée montre un pourcentage de transmission un peu plus élevé que celui de la céramique élaborée à partir de poudre synthétisée par combustion. Il est notamment nettement supérieur à celui de la céramique obtenue par frittage direct de la poudre (Figure IV-16). Une transmission supérieure à 73 % est atteinte entre 10  $\mu\text{m}$  et 13  $\mu\text{m}$ .

La céramique élaborée à partir de la poudre synthétisée par combustion présente également une amélioration remarquable de la transmission par rapport à la céramique frittée directement par HP pendant 30 min (Figure IV-16). Une bande d'absorption attribuée au carbone est observée aux environs de 9  $\mu\text{m}$  [55,60].

On observe, de plus, que les deux céramiques présentent la même diminution de transmission aux faibles longueurs d'onde due à la diffusion.

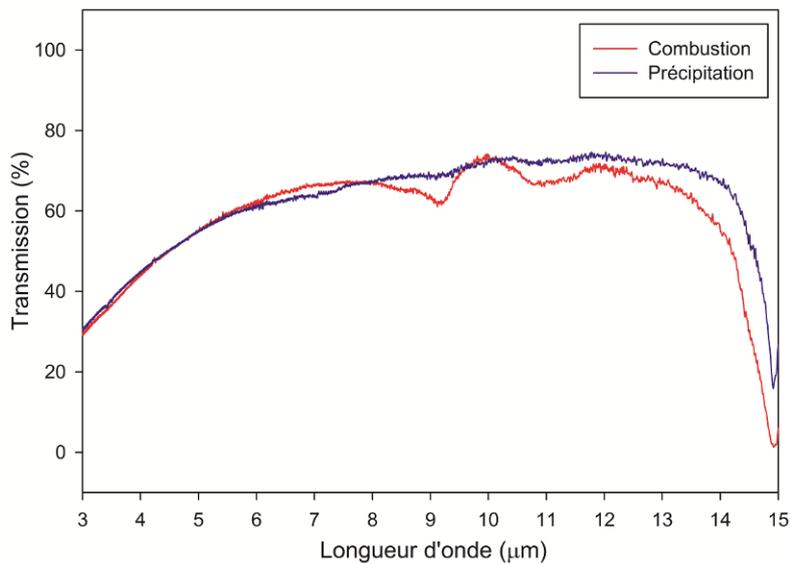


Figure IV-24 Spectres de transmission IR des céramiques ZnS élaborées par frittage naturel suivi de HP pendant 30 min

## IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la densification de poudres de ZnS préparées selon trois voies de synthèse : précipitation, synthèse par combustion et réaction en bain de sel fondu. Une étape de sulfuration a été ajoutée aux procédés de précipitation et de combustion, afin de purifier les poudres obtenues par ces méthodes. Les poudres synthétisées sont de tailles nanométriques et présentent une grande pureté.

Différents essais de frittage ont été réalisés dans le but de déterminer les conditions d'obtention de céramiques transparentes, mais également de comparer la réactivité au frittage des différentes poudres en relation avec leurs caractéristiques morphologiques.

Les poudres préparées par précipitation possèdent la meilleure réactivité au frittage. Les poudres synthétisées par combustion présentent une plus faible réactivité à la densification. Les poudres préparées par la méthode en bain de sel fondu n'ont quant à elles jamais pu produire de céramiques transparentes. On a montré, qu'au cours du frittage, ces poudres pouvaient être différemment affectées par la diffusion du carbone provenant du four et/ou de la matrice et par la volatilisation du zinc/soufre. Les résultats s'expliquent par un état plus ou moins divisé de la poudre (ou plus ou moins aggloméré). Le taux de densification et donc la transmission IR sont directement reliés aux caractéristiques morphologiques de la poudre, étant elles-mêmes conditionnées par son mode de synthèse. Les hypothèses fournies ne sont cependant pas tout à fait complètes car elles ne permettent pas de comprendre les résultats obtenus avec la poudre préparée en bain de sel fondu.

Un résultat important de cette étude a été aussi de mettre en évidence l'existence du phénomène de diffusion du carbone, souvent controversé. On a montré en outre l'effet bénéfique d'un pré-frittage naturel sur la densification finale des céramiques.

Enfin, le tableau ci-dessous regroupe les conditions d'élaboration des céramiques ZnS les plus performantes obtenues au cours de cette étude.

Synthèse précurseur	Technique frittage	T (°C)	P(MPa)	Durée (h)	Transmission (%)
Précipitation	Pré-frittage naturel sous N <sub>2</sub>	1000		2	Plus de 73% (à 12µm)
	+ Post-HP (en bogue)	950	50	0,5	
Combustion	HP direct	950	50	6	75 (à 10 µm)

## Références

---

- [1] D. C. Harris, Multi-Spectral Transparent Materials Technologies, Am. Cer. Soc. (2010) Baltimore.
- [2] D. C. Harris, Materials for Infrared Windows and Domes, Properties and Performance, Spie Press, USA.
- [3] P. Klocek, handbook of infrared optical materials (1991) 406-419.
- [4] P. Pascal, Zinc - Cadmium - Mercure, Nouveau Traité de Chimie Minérale V (1962) 219.
- [5] K. Friedrieb, Métallurgie 5 (1908) 114.
- [6] E. Tiede, A. Schleede, Ber. 53 B (1920) 1717.
- [7] E. Parthé, Cristalochimie des structures tétraédriques, Gordon & Breach (1972) 250.
- [8] Wyckoff, Crystal structures, Volume 1, second edition, Interscience Publishers (1963) 108.
- [9] L.G.P. Champion, P. Poupeau, Diagrammes de phases des matériaux cristallins, Masson second edition (1981) 156.
- [10] M. Fox, Optical properties of solid, second edition (2010) Oxford University Press.
- [11] S. J. Czyzak, W. M. Baker, R. C. Crane, J. B. Howe, J. opt. Soc. Am. 47 (1957) 240.
- [12] T. M. Bieniewski, S. J. Czyzak, J. opt. Soc. Am. 53 (1963) 496.
- [13] High Frequency Properties of Dielectric Crystals, Piezooptic and Electrooptic Constants, Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Springer-Verlag III/30A (1996) Berlin.
- [14] M. N. Rahaman, Ceramic processing and sintering, second edition (2003) 49-120.
- [15] T. Sidot, Recherches sur la cristallisation de quelques sulfures métalliques, C R Académie des Sciences de Paris 62 (1866) 999.
- [16] Rose, Pogg. Ann., 110 (1860) 120.
- [17] L.P. Wang and G.Y. Hong, Mat. Res. Bull., 35 (5) (2000) 695-701.

- [18] Z. Shizen, M. Hongli, J. Rocherullé, O. Merdrignac-Conanec, J.-I. Adam, J. Lucas, Z. Xianghua, *Optoelec. adv. mat.*, 1 (12) (2007) 667-671
- [19] A. Celikkaya, M. Akinc, *J. Am. Cer. Soc.*, 73 (2) (1990) 245-250.
- [20] A. Eshuis, G.R.A. van Elderen, C.A.J. Koning, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151 (3) (1999) 505-512.
- [21] E.T. Alle, J.L. Crenshaw, *Am J Sci*, s4-38, 227 (1914) 393-431.
- [22] Guntz, C.R., (1948) 226.
- [23] A.S.A.H.L. Vishwakarma, *Inter. J. nanotech. App.*, 3 (2) (2009) 77-81.
- [24] M.K. Mekki Berrada, F. Gruy, M. Cournil, *J. Crys. Growth*, 311 (8) (2009) 2459-2465.
- [25] D.M. Wilhelmy and E. Matijevic, *J. Chem. Soc.*, 80 (3) (1984) 563-570.
- [26] D.F. Bowersox, D.M. Smith and E.H. Swift, *Talanta*, 3 (3) (1960) 282-295.
- [27] R. Williams, P.N. Yocom, F.S. Stofko, *J. Coll. Int. Sci.*, 106 (2) (1985) 388-398.
- [28] T.H. Muster, G. Toikka, R.A. Hayes, C.A. Prestidge, J. Ralston, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 106 (2-3) (1996) 203-211.
- [29] R. Vacassy, S.M. Scholz, J. Dutta, C.J.G. Plummer, R. Houriet, H. Hofmann, *J. Am. Cer. Soc.*, 81 (10) (1998) 2699-2705.
- [30] Baubigny, C.R., 107 (1888) 1148.
- [31] Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 5 (1875) 201.
- [32] Y. Li, X. He, M. Cao, *Mat. Res. Bull.*, 43 (11) (2008) 3100-3110.
- [33] C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, W. Yu, Y. Qian, *Mat. Chem. Phys.*, 103 (1) (2007) 24-27.
- [34] V. Stanic, T. H. Etsell, A. C. Pierre, R. J. Mikula, *Mat. Lett.*, 31 (1-2) (1997) 35-38.
- [35] Frankel, *Met.*, 6 (1909) 683.
- [36] Frémy, *Ann. Chim. Phys.*, 3 (38) (1853) 327.
- [37] Durocher, C.R., 136 (1851) 823.
- [38] Schuler, *Liebigs Ann.*, 87 (1853) 34.
- [39] Viard, C.R., 136 (1903) 892.

- [40] A. Eshuis, G.R.A. van Elderen, C.A.J. Koning, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151 (3) (1999) 505-512.
- [41] R. Williams, P.N. Yocom and F.S. Stofko, *J. Coll. Inter. Sci.*, 106(2) (1985) 388-398.
- [42] Y.D. Kim, K. Sonezaki, H. Maeda, A. Kato, *J. Mat. Sci.*, 32 (19) (1997) 5101-5106.
- [43] M.K.M. BERRADA, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2007) 18.
- [44] C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, N. Hakmeh, X.H. Zhang, Jean-Luc Adam, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (2013) 3070–3074.
- [45] D. H. Kerridge, *plenum press*, 3 (1975) 249.
- [46] D. H. Kerridge, *academic press*, 5 (1978) 269.
- [47] F. Tessier, R. Marchand, Y. Laurent, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1825-1829.
- [48] R. Marchand, F. Tessier and F.J. DiSalvo, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 297-304.
- [49] A. Eluard, B. Tremillon, *J. Electroanalytical Chem.*, 13 (1967) 208.
- [50] S. Collado, A. Laca, M. Diaz, *J. Hazardous Mater.*, 177 (2010) 183.
- [51] I. N. Bhattacharya, P. K. Gochhayat, P. S. Mukherjee, S. Paul, P. K. Mitra, *Mater. Chem. Phys.*, 88 (1) (2004) 32–40.
- [52] P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien, M. Mortier, *Opt. Mater.*, 31 (5) (2009) 750–753.
- [53] A. Janca, K. Tereszchuk, P.F. Bernath, N.F. Zobov, S.V. Shirin, O.L. Polyansky, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* 219 (2003) 132–135.
- [54] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 225 (2004) 73–92.
- [55] A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H. R. Zargar, M. R. Bayati, S. K. Sadrnezhad, *J. Alloy. Compd.*, 497 (1–2) (2010) 325–9.
- [56] S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, *J. Cryst. Growth*, 289 (1) (2006) 102–6.
- [57] R. Kugel and H. Taube, *J. Phys. Chem.*, 79 (20) (1975) 2130–5.

- [58] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, C. Putzig, A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic Press:San Diego, CA, 1996.
- [59] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"; Academic Press, 3<sup>rd</sup> Edition, chapter 9 (1990) 319.
- [60] J.A. Capobianco, F. Vetrone, T. D'Alesio, G. Tessari, A. Speghini, M. Bettinelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 3203–3207.
- [61] L. A. A. Xue, R. Raj, *App. Phys. Lett.*, 58 (5) (1991) 441–443.
- [62] J. C. Lee, D. H. Park, *Mat. Lett.*, 57 (2003) 2872–2878.



## ***Chapitre V***

***Elaboration de céramiques transparentes  
de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et étude de la luminescence de  
l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$***



## V. Elaboration de céramiques transparentes de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ et étude de la luminescence de l'ion $\text{Nd}^{3+}$ dans $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

---

Au fil des années, les scientifiques et les ingénieurs ont tenté de supplanter les céramiques  $\text{ZnS}$  et  $\text{ZnSe}$  préparées par dépôt en phase vapeur (CVD) par des matériaux plus performants et moins coûteux pour des applications en tant que dômes ou fenêtres pour l'infrarouge lointain [1,2]. Mais jusqu'à aujourd'hui,  $\text{ZnS}$  s'est imposé comme le matériau de référence de la fenêtre 8-12  $\mu\text{m}$  du fait de sa stabilité thermique et de sa résistance mécanique [3].  $\text{ZnSe}$  transmet plus loin que  $\text{ZnS}$  dans l'infrarouge lointain (jusqu'à 14  $\mu\text{m}$ ) mais c'est un matériau tendre avec une très mauvaise résistance à l'érosion ainsi qu'aux chocs thermiques. Les principaux critères d'amélioration à considérer dans la recherche de nouveaux matériaux optiques transparents dans l'IR sont l'augmentation de la transparence, la baisse du prix de production et surtout l'amélioration des propriétés mécaniques et thermomécaniques (dureté, ténacité, résistance à la rupture) qui conditionne leur utilisation dans des conditions environnementales sévères.

Le diamant et le sulfure de calcium et lanthane  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  furent envisagés pour remplacer les céramiques  $\text{ZnS}$ -CVD. Le diamant est le matériau presque parfait du point de vue des propriétés mécaniques et thermiques mais présente hélas une bande d'absorption dans le moyen infrarouge qui rend impossible son utilisation comme optique multispectrale [4]. De plus, son coût élevé et sa fabrication complexe l'excluent définitivement. Le sulfure  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  a été sérieusement envisagé dans les années 1980 du fait de sa dureté élevée et d'une transmission en infrarouge supérieure à celle de  $\text{ZnS}$  [5-8]. Son développement n'a cependant jamais atteint le stade de l'application car la reproductibilité des résultats obtenus n'a jamais été totalement maîtrisée.

En outre, possédant une faible énergie de phonon de l'ordre de 300-450 $\text{cm}^{-1}$  [9] et n'ayant jamais fait l'objet d'étude antérieure comme matériau pour l'optique active,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  a suscité notre intérêt en tant que matériau de matrice. Diverses applications peuvent être envisagées, soit sous forme massive, soit à l'état de poudres.

Ce chapitre se divise donc en deux parties ; la première partie décrit les premiers essais réalisés sur l'élaboration de céramiques  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  par pressage à chaud à partir de poudres synthétisées. Dans une seconde partie, nous présentons les premières études sur la préparation et la luminescence de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopées par du néodyme.

## V.1. Présentation du composé $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

### V.1.1. Propriétés physico-chimiques et structurales

#### V.1.1.1. Propriétés physico-chimiques

Le Tableau V-1 répertorie des valeurs de quelques propriétés physiques des principaux matériaux pour l'IR lointain dont  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Un haut point de fusion, de bonnes performances mécaniques, en particulier une dureté très élevée, et une meilleure transmission infrarouge que ZnS [10-12] font de ce composé un candidat prometteur comme matériau de blindage ou fenêtre IR [13-16]. Il possède un coefficient de dilatation thermique assez élevé et une faible conductivité thermique, le rendant moins résistant aux chocs thermiques, mais offre, du fait de ses propriétés mécaniques, de bonnes potentialités à températures modérées.

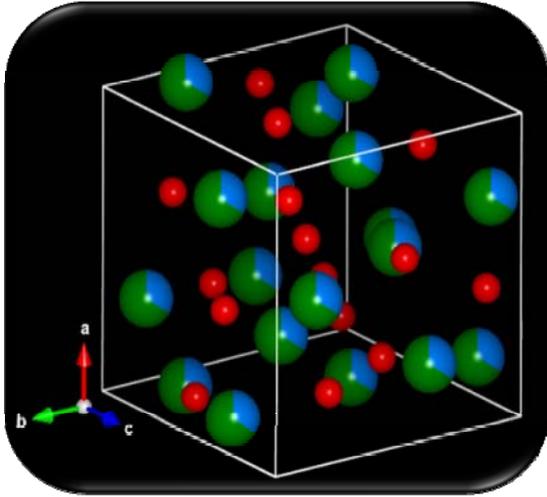
	<b>Dureté Knoop</b>	<b>Coeff. de dilatation thermique</b>	<b>Module de Young</b>	<b>Conductivité thermique</b>	<b>Contrainte mécanique</b>
	HK	$\alpha$	E	k	S
	(kg/mm <sup>2</sup> )	(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	(GPa)	(W/m.K)	(MPa)
<b><math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math></b>	570	14,6	96	1,7	106
<b>ZnS (Multispectral)</b>	160	7	88	27	70
<b>ZnSe</b>	105	7,6	70	16	50
<b>Diamant [face (111)]</b>	9000	0,8	1143	2000	200

Tableau V-1 Propriétés physiques de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , ZnS, ZnSe et diamant [1, 3, 15-17]

#### V.1.1.2. Données cristallographiques

$\text{CaLa}_2\text{S}_4$  est l'un des composés de la famille des sulfures ternaires de formule générale  $\text{AB}_2\text{S}_4$ , dans laquelle A et B sont respectivement des cations bivalent et trivalent.  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  cristallise dans une maille cubique type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , de paramètre de maille égal à 8,685 Å (ICSD-604491) et appartenant au groupe d'espace I-43d. La structure cristalline et les données cristallographiques présentées sur la

Figure V-1 montrent que les atomes de calcium et de lanthane occupent les mêmes sites de coordination 8, avec des taux d'occupation respectifs de 1/3 et 2/3 [14, 14, 18, 19].



<i>Positions Atomes</i>	X	Y	Z	Occ.
<b>Ca</b>	0,375	0,0	0,25	<b>0,33</b>
<b>La</b>	0,375	0,0	0,25	<b>0,67</b>
<b>S</b>	0,08333	0,08333	0,08333	1

Figure V-1 Structure cristalline de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et positions atomiques du La (vert), Ca (bleu) et S (rouge)

### V.1.1.3. Données optiques

La structure cristalline cubique confère au composé  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  des propriétés optiques isotropes ; par conséquent, il possède un indice de réfraction unique d'environ 2,4 entre 4 et 10  $\mu\text{m}$ . Selon la relation de Fresnel décrite au chapitre IV (Eq. IV-1), la transmission maximale qui peut être atteinte par ce composé, sans traitement antireflet, est de 71% dans le domaine de l'infrarouge [5, 16].

## V.2. Synthèse et caractérisations

### V.2.1. Voies de synthèse répertoriées dans la littérature

Différentes méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Ces méthodes utilisent soit la voie céramique traditionnelle (réaction solide-solide), soit elles comportent une étape de préparation de précurseurs (oxydes, le plus souvent) suivie d'un traitement gazeux sulfurant. Les méthodes les plus courantes sont ainsi:

- i. la synthèse par voie solide qui consiste à traiter, pendant quelques jours à haute température des mélanges des sulfures binaires en ampoule scellée ou bien des mélanges de carbonate de calcium et d'hydroxyde ou oxyde de lanthane sous flux d' $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{CS}_2$  [10, 14, 20].
- ii. la méthode des alcoxydes qui est basée sur la préparation de poudres d'oxydes de calcium et de lanthane via la précipitation et le traitement thermique d'alcoxydes. [21-24].
- iii. la méthode dénommée "Evaporative Decomposition of Solution (EDS)" qui permet l'obtention d'une poudre d'oxydes par évaporation à  $1000^\circ\text{C}$  d'une solution contenant les réactifs de départ, nitrate de lanthane et nitrate de calcium [6, 15, 25-27].
- iv. le procédé de co-précipitation qui consiste à faire précipiter des carbonates à partir d'une solution de nitrates de calcium et de lanthane par ajout de carbonate d'ammonium [16, 28, 29].

Le traitement thermique des précurseurs est généralement réalisé sous  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{CS}_2$ , et permet d'obtenir, après plusieurs heures et à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ , le sulfure ternaire pur.

Nous avons vu que la réactivité au frittage d'une poudre est directement liée à la taille des particules la constituant et qu'elle est d'autant plus élevée que les poudres sont fines. Cette réactivité accrue permettant une meilleure densification nous a conduits, pour la préparation du précurseur, à privilégier les méthodes « basse température », généralement connues pour produire les poudres les plus divisées. Une autre raison qui a motivé ce choix est la possibilité de pouvoir réaliser les traitements thermiques ultérieurs, dont le frittage, à des températures plus basses et ainsi limiter la croissance granulaire ou éviter des pertes éventuelles de soufre [30]. Parmi ces méthodes, nous avons choisi la méthode de synthèse par combustion qui, comme nous l'avons précédemment décrit (voir chapitre III, paragraphe III.2) offre la possibilité de produire des poudres fines à basses températures et en un temps beaucoup plus court que celui requis par les méthodes

décrites précédemment. Par ailleurs, les travaux de thèse de Christophe Chlique, précédemment menés au laboratoire, avaient identifié cette méthode, parmi d'autres (carbonates, oxalates, hydroxydes, citrates), comme celle ayant donné les meilleurs résultats, avec des poudres comportant toutefois des phases supplémentaires en faible quantité [31].

### V.2.1.1. Synthèse par combustion

Les réactifs de départ, nitrate de lanthane hexahydraté  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,99%, REO) et nitrate de calcium hydraté  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.995 %, Puratronic), sont dissous dans de l'éthanol absolu (Prolabo). On ajoute à cette solution du thioacétamide (Sigma Aldrich,  $\geq 99,0\%$ , ACS Reagent). Le mélange est ensuite introduit dans un four à moufle préchauffé à  $500^\circ\text{C}$ , et conservé 30 minutes à cette température. Le solide recueilli est broyé puis traité sous un mélange hydrogène sulfuré (10%)/azote (90%).

### V.2.1.2. Analyse des poudres

#### V.2.1.2.1. Diffraction des Rayons X

La Figure V-2 présente les diagrammes de diffraction des RX de la poudre brute et de celle obtenue après traitement sous un flux d'un mélange  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  (10/90) à  $1100^\circ\text{C}$  pendant quatre heures. Le diagramme de la poudre brute montre la présence d'oxyde et d'oxysulfure de lanthane comme phases majoritaires et celle de sulfure de calcium et de lanthane en faible quantité. On constate que les conditions de sulfuration permettent d'augmenter significativement la quantité de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  formé mais il subsiste encore des quantités importantes d'oxysulfure de lanthane et de sulfure de calcium.

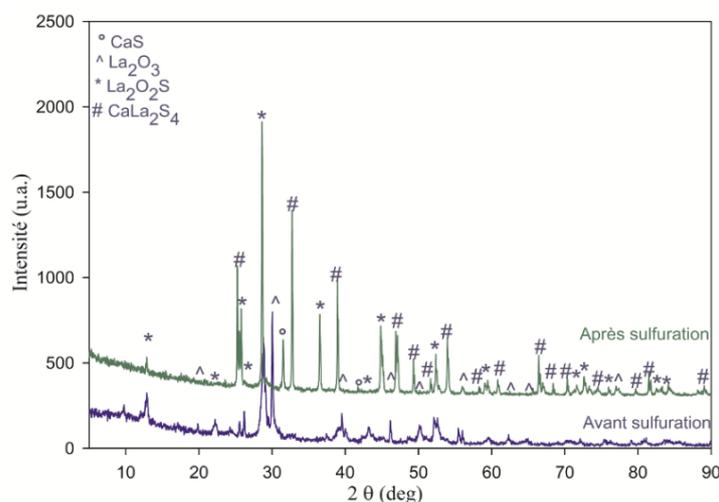


Figure V-2 Diffractogrammes RX de la poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  avant et après traitement sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  (10/90) à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4h

### V.2.1.2.1.1. Influence de la durée de sulfuration

Dans le but de déterminer les conditions d'obtention d'une phase pure, nous avons réalisé des traitements plus longs (10h, 16h et 24h) sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ . La température du traitement est maintenue à  $1100^\circ\text{C}$ . Les diagrammes de diffraction des RX des poudres obtenues sont présentés sur la Figure V-3.

On observe qu'en augmentant la durée de traitement sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ , on augmente effectivement la quantité de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  formé et on diminue celles de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaS}$ . Néanmoins, la poudre obtenue après 24 heures de sulfuration contient encore de faibles quantités de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{CaS}$ . Pour éviter le grossissement des grains, inhérent à tout traitement thermique à haute température, nous avons décidé de ne pas poursuivre ces essais avec des traitements encore plus longs (>24h) et de privilégier des traitements de courte durée, en modifiant d'autres paramètres de synthèse.

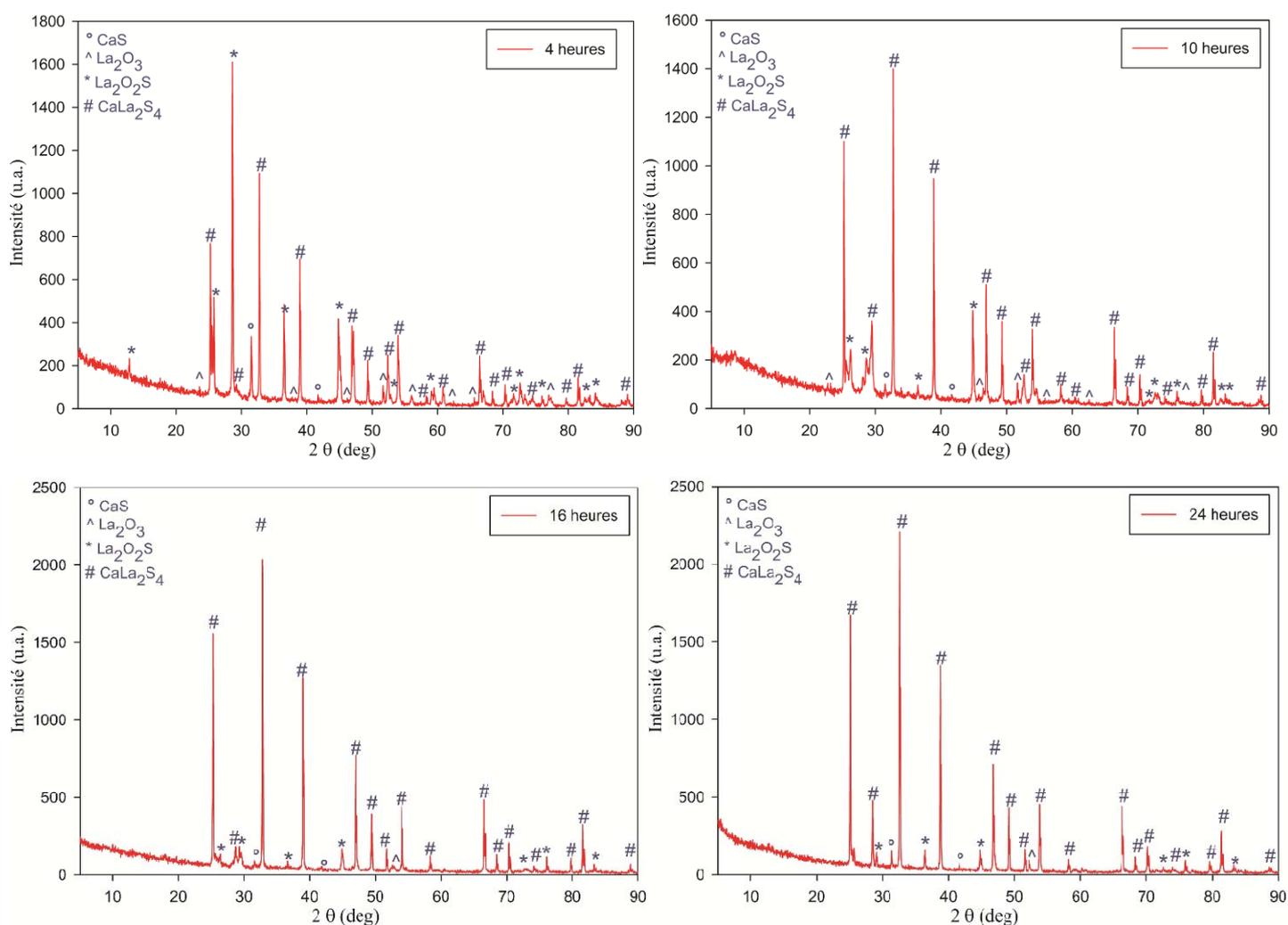


Figure V-3 Diagrammes RX de poudres précurseurs de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  préparées par synthèse par combustion et sulfurées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4, 10 16 et 24h

### V.2.1.2.1.2. Effet du ratio La/Ca sur l'obtention de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

Ne pouvant agir sur la température de traitement (déjà élevée) au risque de faire évoluer la poudre vers des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire, et au vu des résultats DRX et de la littérature [12], nous avons modifié notre mode opératoire en faisant varier le ratio La/Ca dans nos mélanges de réactifs. Ainsi, différents ratios La/Ca (2, 2.3, 2.5 et 2.7) ont été étudiés. La Figure V-4 présente les résultats DRX des poudres préparées et sulfurées sous un flux de  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

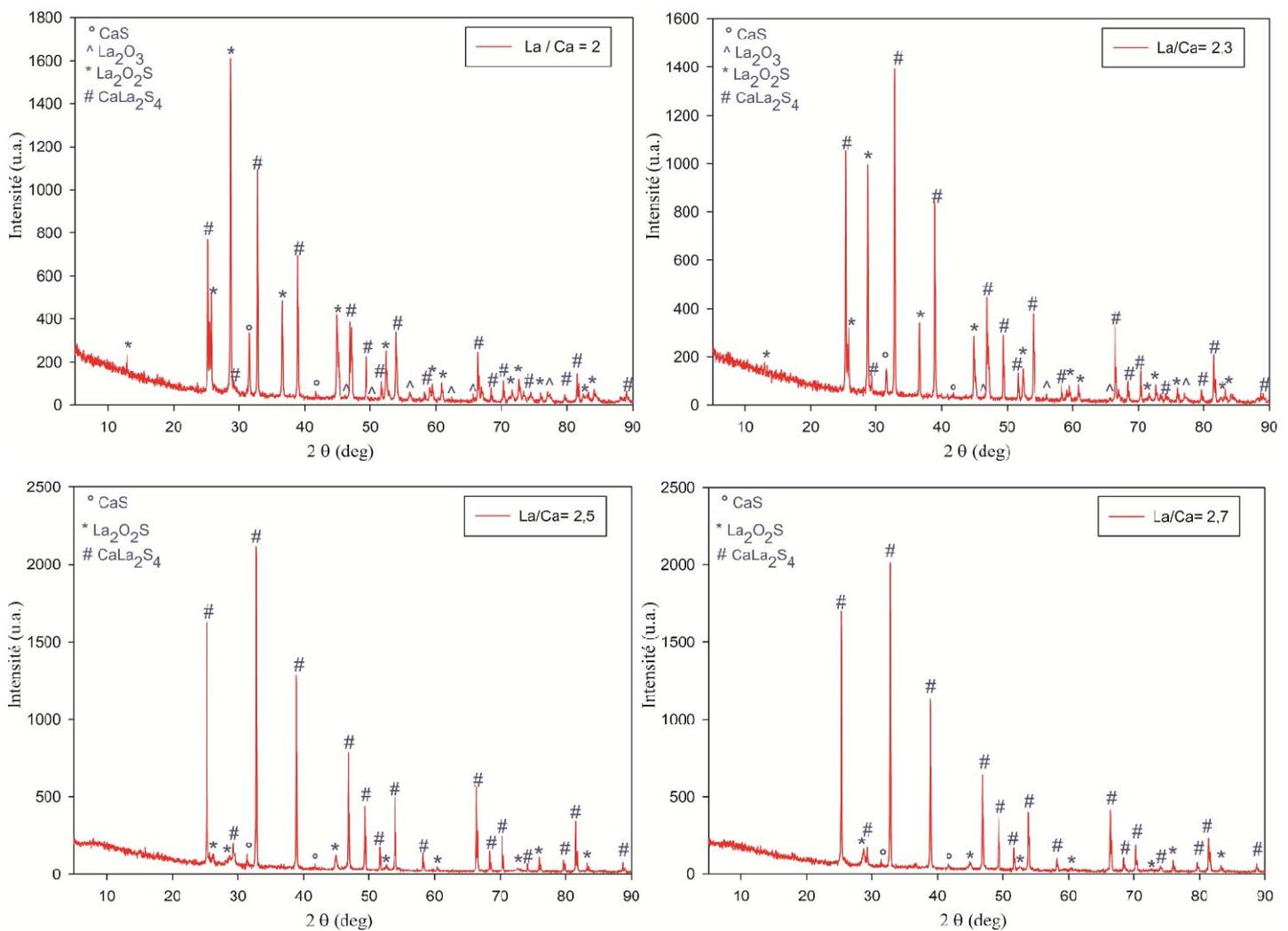


Figure V-4 Diagrammes DRX de poudres précurseurs de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  synthétisées par combustion à partir de différents ratios La/Ca et sulfurées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4h

Ces diagrammes montrent une évolution très nette de la composition des poudres en fonction du rapport La/Ca. En effet, en augmentant ce rapport,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  devient la phase majoritaire et  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{CaS}$  se retrouvent en quantités nettement plus faibles. On note la disparition totale de

l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , dès la valeur  $\text{La}/\text{Ca}=2,3$ . Puisque le ratio  $\text{La}/\text{Ca}=2,7$  permet d'obtenir une poudre quasiment pure, celui-ci sera utilisé pour les synthèses ultérieures.

### V.2.1.2.1.3. Influence de l'agent sulfurant sur la pureté des poudres

Nous avons également étudié l'influence du traitement de la poudre par un agent plus sulfurant en substituant le mélange  $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{N}_2(90\%)$  par du  $\text{CS}_2$  pur. La Figure V-5 compare les diagrammes DRX de la poudre préparée à partir d'un ratio  $\text{La}/\text{Ca}=2,7$  et sulfurée sous des flux de  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  et de  $\text{CS}_2$  pendant 4 heures à  $1100^\circ\text{C}$ .

Nous remarquons la disparition de tous les pics de diffraction des phases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{CaS}$  après sulfuration sous  $\text{CS}_2$  pur, ainsi que l'intensification de ceux de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Ainsi, des poudres pures et bien cristallisées de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  sont obtenues après seulement 4 heures de sulfuration sous  $\text{CS}_2$  à  $1100^\circ\text{C}$ . L'utilisation d'un agent très sulfurant permet de réduire la durée de traitement et ainsi de limiter l'augmentation de la taille des grains de la poudre.

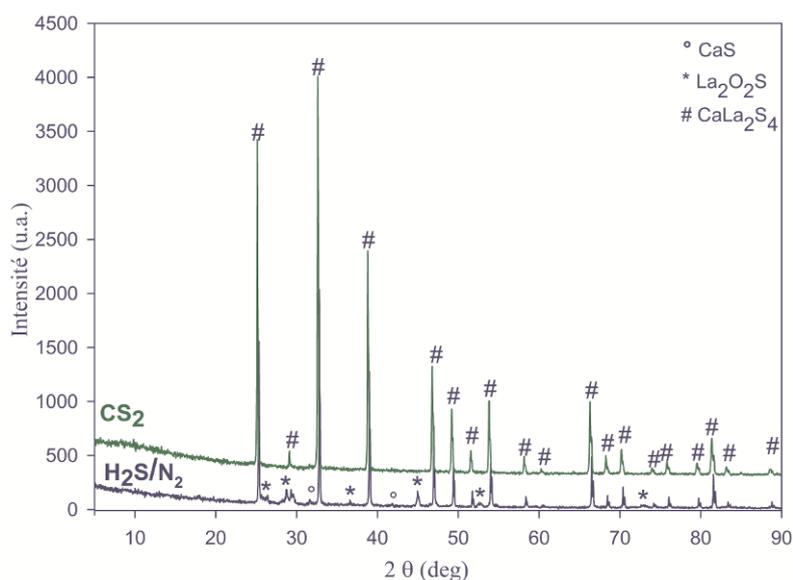


Figure V-5 Diffractogrammes RX d'une même poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  sulfurée sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  ou  $\text{CS}_2$  pendant 4 heures à  $1100^\circ\text{C}$

Afin de vérifier l'absence de contamination des poudres sulfurées par du carbone pouvant provenir du gaz sulfurant  $\text{CS}_2$  [24], nous avons réalisé une analyse ICP-OES, les microanalyses EDS n'ayant pu permettre, à cause de la superposition des pics du calcium et du carbone, aux alentours de  $0,25\text{keV}$ , de conclure quant à la présence de ce dernier (Figure V-6).

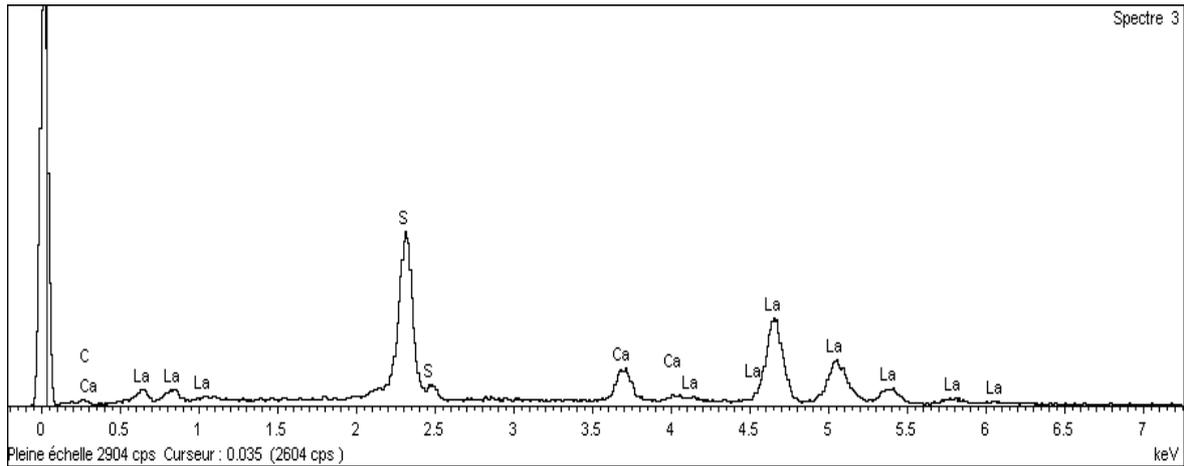


Figure V-6 Analyse EDS de la poudre de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  sulfurée sous  $\text{CS}_2$  pur

Cette analyse a confirmé la présence de traces de carbone. Pour éviter cette contamination qui affecte la transparence des céramiques (voir chapitre IV), nous avons remplacé  $\text{CS}_2$  par  $\text{H}_2\text{S}$  pur (100%) et réalisé des traitements à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Dans les deux cas, les poudres obtenues présentent des diagrammes DRX confirmant la formation de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  pur (Figure V-7).

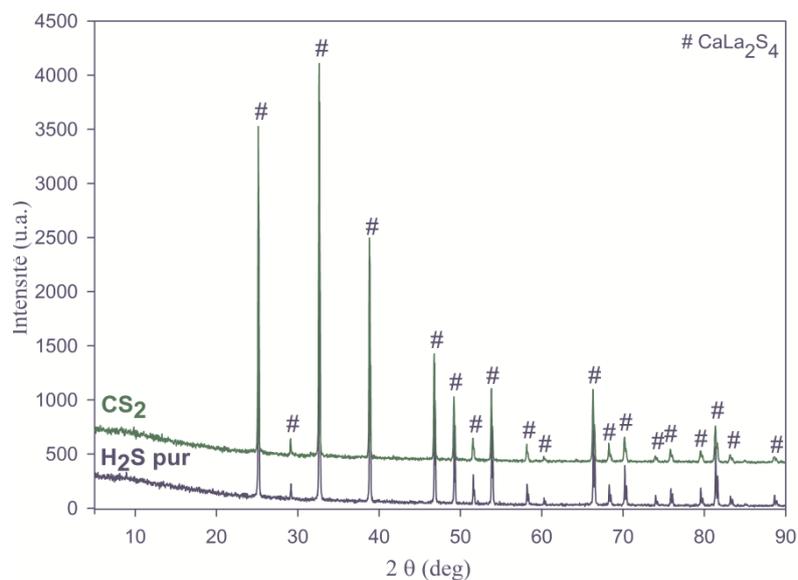


Figure V-7 Diffractogrammes DRX d'une même poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  sulfurée sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur ou  $\text{CS}_2$  pur

Les conditions de traitement des poudres brutes (ou précurseurs de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ ) permettant l'obtention de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  pur sont ainsi définies comme suit :

- $\text{H}_2\text{S}$  pur comme gaz sulfurant
- Température de traitement :  $1000^\circ\text{C}$
- Durée de traitement : 4 heures

#### V.2.1.2.1.4. Etude de la pureté des poudres par FTIR

L'étude de la pureté des échantillons a été complétée par analyse FTIR suite à l'enregistrement des spectres de transmission IR dans la gamme de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Figure V-8).

Le spectre de la poudre précurseur préparée par combustion montre de fortes bandes d'absorption à  $3300\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de la molécule d'eau [32,33]. Les pics observés à  $560\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration de la liaison S-O de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , préalablement identifié par DRX [34]. Enfin, le pic d'absorption intense entre  $1350\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  est la signature du groupement carbonate [35,36]. Cette bande d'absorption s'explique par la présence de  $\text{CO}_2$  adsorbé à la surface des particules suite à la réaction de décomposition du thioacétamide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) qui génère des produits gazeux dont le  $\text{CO}_2$ .

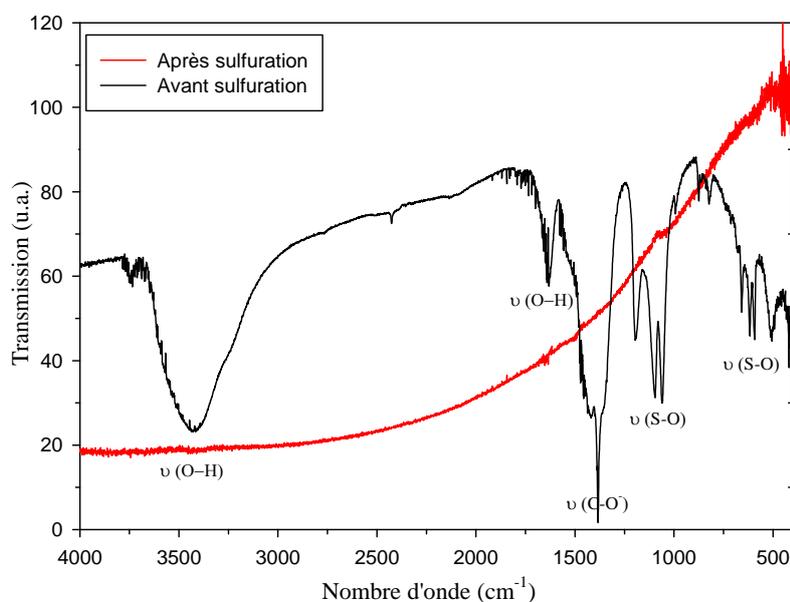


Figure V-8 Spectres FTIR de la poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  avant et après sulfuration sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur ( $1000^\circ\text{C}$ , 4h)

Après sulfuration, les bandes initialement présentes ont complètement disparu. Ce résultat démontre que le procédé de sulfuration mis au point est efficace. Ainsi, le traitement de la poudre brute, à  $1000^\circ\text{C}$ , pendant 4 heures, sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur, permet l'obtention de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  de très grande pureté.

#### V.2.1.2.1.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Figure V-9 rassemble des clichés MEB obtenus, à différents grossissements, sur la poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Celle-ci possède une structure particulière en forme de feuillets ou plaquettes formant des agglomérats enchevêtrés.

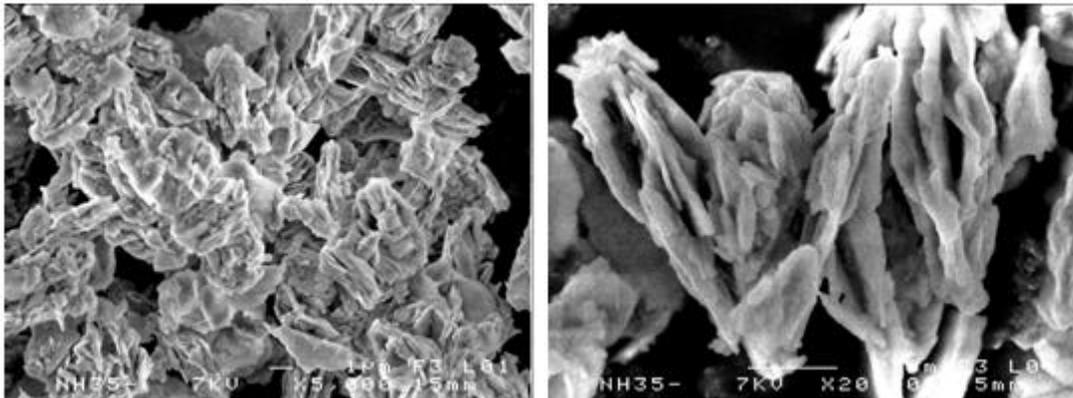


Figure V-9 Micrographies MEB de la poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  préparée avec la méthode de combustion

La Figure V-10 présente les clichés MEB de la poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  après traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 4 heures (poudre pure de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ ). Un début de frittage est observé; les plaquettes ont fusionné les unes avec les autres pour former des agglomérats durs constitués de grains à surfaces lisses, de taille pouvant dépasser le micron.

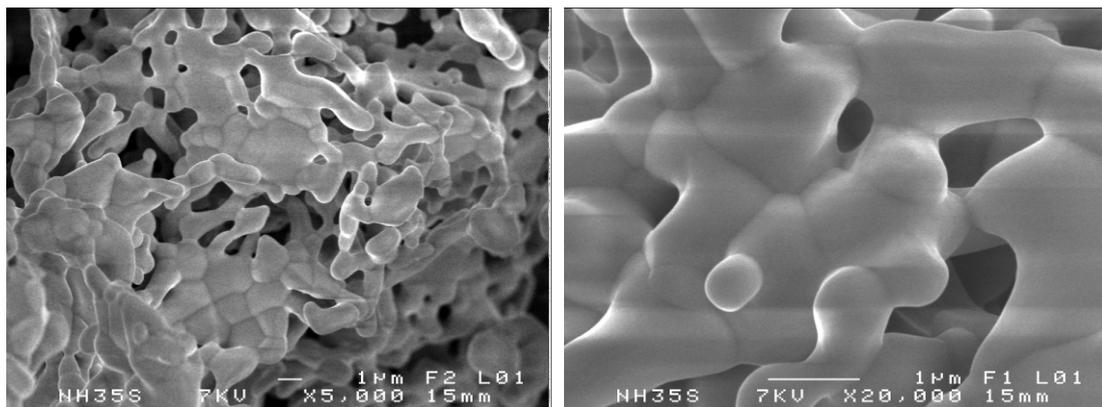


Figure V-10 Clichés MEB de la poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  synthétisée par combustion puis traitée sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur ( $1000^\circ\text{C}$ , 4h)

## V.3. Etude de la densification des poudres de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

### V.3.1. Hot Pressing (ou pressage à chaud)

Pour la détermination des paramètres de frittage, nous nous sommes inspirés des conditions de frittage répertoriées dans la littérature [30,37]. Ainsi, les premiers essais ont été effectués sous vide ( $10^{-2}$  mbar) à  $1100^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . La vitesse de montée en température a été fixée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Une pression de 50 MPa est appliquée pendant un palier de deux heures à la température de frittage, puis relâchée lors du refroidissement. La poudre est placée au sein d'une matrice en graphite entre deux couches fines de nitrure de bore (Alfa Aesar, metals basis, 99,5%), afin de limiter la diffusion du carbone et faciliter le démoulage. Après frittage, les céramiques sont démoulées à température ambiante puis polies à l'aide de papiers abrasifs SiC (Struers) et de disques micro-abrasifs MDI (ESCIL) en utilisant des aérosols diamantés (ESCIL) pour être ensuite analysées.

Les céramiques obtenues ont été caractérisées par diffraction des Rayons X, mesure de densité, microscopie électronique à balayage et transmission infrarouge.

#### V.3.1.1. Diffraction des Rayons X

La Figure V-11 présente un diffractogramme RX représentatif des céramiques frittées à  $1100^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . Ce diagramme indique la présence d'une seule phase  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  pour toutes les céramiques élaborées.

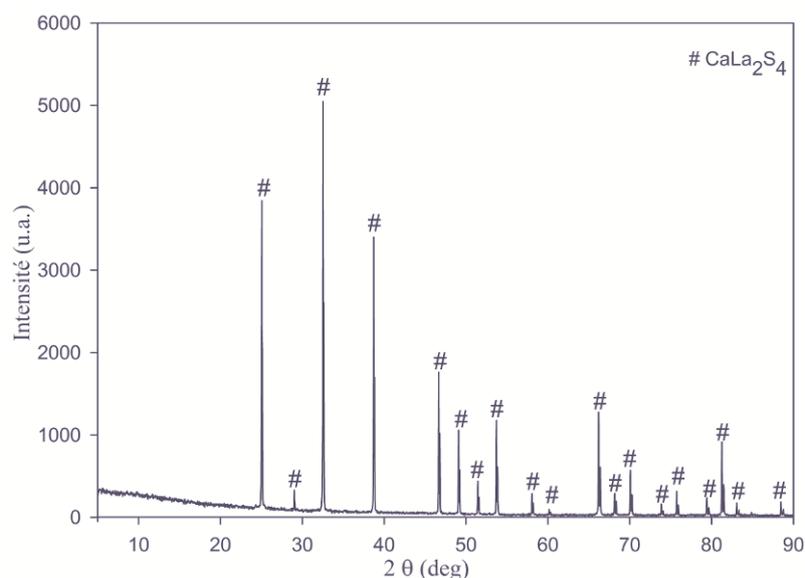


Figure V-11 Diagramme DRX représentatif des céramiques de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  obtenues par pressage à chaud à  $1100^\circ\text{C}$  ou  $1200^\circ\text{C}$

### V.3.1.2. Densité et aspect des échantillons

La densité expérimentale des céramiques a été mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède. Pour la densité théorique, nous avons utilisé la valeur 4,61 [16].

Les céramiques frittées à 1100°C et 1200°C présentent le même aspect et des taux de densification ( $\tau$ ) supérieurs à 99% (Figure V-12). Leur couleur noire peut être due à une contamination par le carbone provenant de la matrice en graphite et/ou de l'enceinte du dispositif HP ou provenir d'une perte de soufre. Ces causes sont plus accentuées que dans le cas de ZnS car la température de frittage est plus élevée. Nous présenterons par la suite les essais réalisés pour tenter de résoudre ce problème.

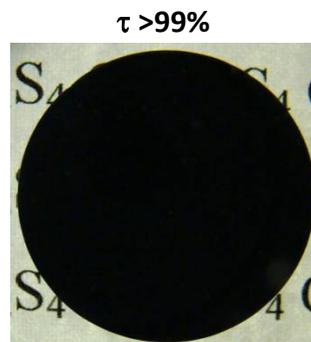


Figure V-12 Densité relative et photographie d'une céramique  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  obtenue par frittage HP (1100°C ou 1200°C, 2h, 50MPa) de poudres synthétisées par combustion

### V.3.1.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les clichés MEB de la surface polie des céramiques, frittées à 1100°C et 1200°C, montrent une microstructure dense (Figure V-13). Nous observons une coalescence des grains qui empêche une estimation fiable de la taille de ces derniers. Ces observations sont en bon accord avec le taux de densification qui est supérieur à 99%.

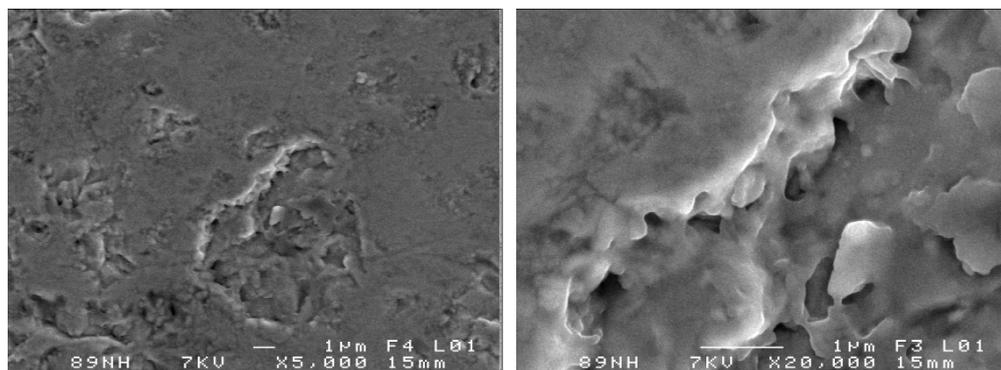


Figure V-13 Micrographies MEB d'une céramique  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  obtenue par frittage HP (1100°C ou 1200°C, 2h, 50MPa)

#### V.3.1.4. Transmission infrarouge

La transparence des céramiques a été mesurée par enregistrement des spectres de transmission infrarouge entre 3 et 15  $\mu\text{m}$  (Figure IV-14).

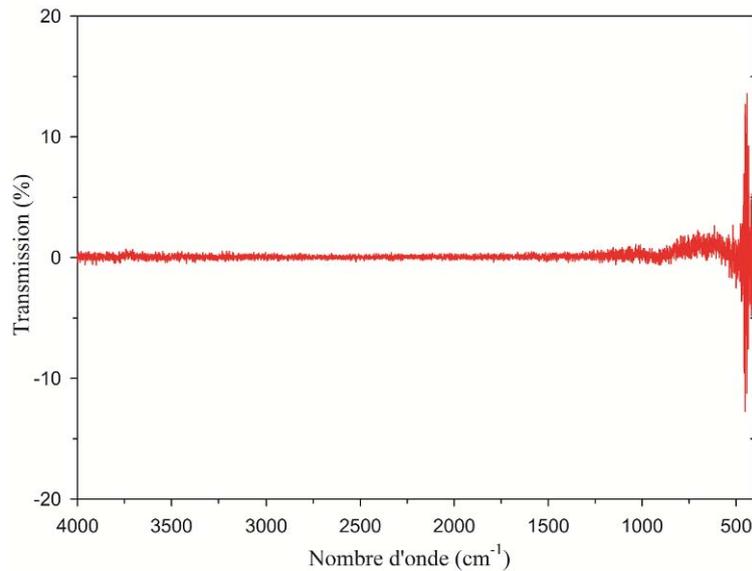


Figure V-14 Spectre IR d'une céramique  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  obtenue par frittage HP (1100°C ou 1200°C, 2h, 50MPa) (épaisseur de la céramique: 1mm)

Aucune transparence n'est obtenue avec ces céramiques pourtant densifiées à plus de 99%. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de carbone comme impureté mais aussi par la présence de défauts pouvant provenir de la volatilisation du soufre, surtout à ces températures relativement élevées, créant des porteurs mobiles pouvant altérer la transparence.

#### V.3.2. Frittage naturel suivi de Hot Pressing

Dans le but de limiter la contamination supposée par le carbone, nous avons effectué des pré-frittages naturels sous un flux de  $\text{N}_2$ , suivis par un pressage à chaud. La mise en forme des pastilles de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  est effectuée par pressage uniaxial à froid dans un moule en acier de 13 mm. Les pastilles sont alors frittées sous un flux de  $\text{N}_2$  à 1250°C pendant six heures. Puis les compacts pré-frittés sont placés dans une matrice en graphite de 20 mm, soit dans un lit de nitrure de bore, soit dans un lit constitué de poudre pure de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Les échantillons sont ensuite frittés par pressage à chaud dans différentes conditions. Nous avons fait varier la température de frittage (1100°C, 1200°C

et  $1300^\circ\text{C}$ ), les durées de traitement à la température de frittage (30 minutes et 2 heures) ainsi que la pression appliquée en palier (30 MPa et 50 MPa).

### V.3.2.1. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes RX des céramiques élaborées dans les différentes conditions, citées ci-dessus, présentent le même profil que celui de la Figure V-11, indiquant que les céramiques obtenues sont toutes des céramiques pures de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Cependant, nous allons voir que tous ces essais ont conduit, comme précédemment, à des céramiques noires.

### V.3.2.2. Densité et aspect des échantillons

Les céramiques obtenues sous une pression de 50 MPa ont été densifiées à plus de 99%, comme dans le cas des céramiques directement obtenues par HP. Celles frittées sous 30 MPa présentent un taux de densification plus faible (~96%).

La Figure V-15 présente la céramique obtenue par pré-frittage naturel suivi du pressage à chaud du compact pré-fritté dans un lit de nitrure de bore. Le résultat est identique dans le cas du frittage dans un lit de poudre de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Les céramiques présentent le même aspect (couleur noire) que celles directement frittées par HP. Par conséquent, elles sont opaques et ne transmettent pas dans l'infrarouge.

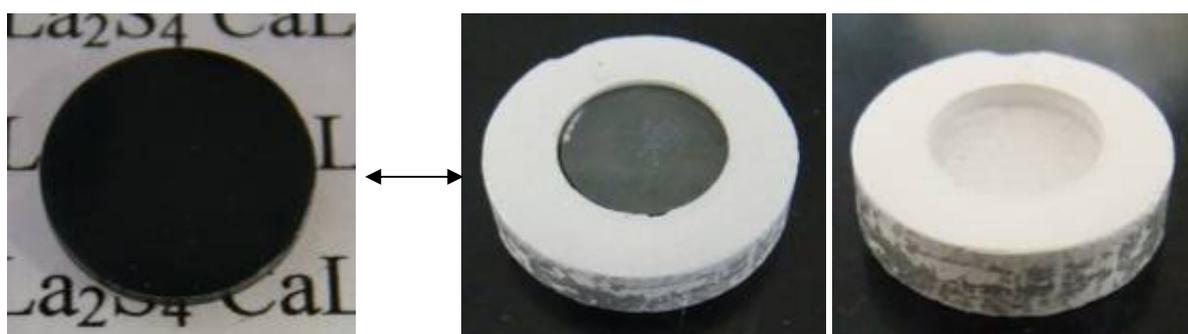


Figure V-15 Photographies d'une céramique  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  obtenue par pré-frittage naturel suivi d'un pressage à chaud dans un lit de nitrure de bore (à droite) Un résultat identique est obtenu pour la céramique frittée en lit de poudre de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

Le frittage en « bogue » ne s'est pas avéré efficace pour limiter la supposée pollution par le carbone. Ce résultat fragilise donc la validité de cette hypothèse. En revanche, la possibilité d'une perte en soufre du composé à ces températures de frittage élevées ( $1100^\circ\text{C}$  à  $1300^\circ\text{C}$ ) est plus que plausible. Cette perte en soufre a déjà en effet été reportée dans la littérature, pour ce composé,

pour des températures de frittage par HP supérieures à  $1100^\circ\text{C}$  [38]. Selon Chess et al. [39], la couleur noire provient d'une perte de soufre résultant de la réaction entre le graphite et le sulfure avec formation de  $\text{CS}_2$ . Des études de pressage à chaud à plus basse température et par frittage flash (SPS) sont actuellement en cours pour essayer d'apporter des éléments de compréhension.

### V.3.2.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Figure V-16 présente les micrographies de la surface d'une céramique obtenue par pré-frittage naturel suivi d'un pressage à chaud à  $1300^\circ\text{C}$  dans un lit de nitrure de bore sous une pression de 50 MPa.

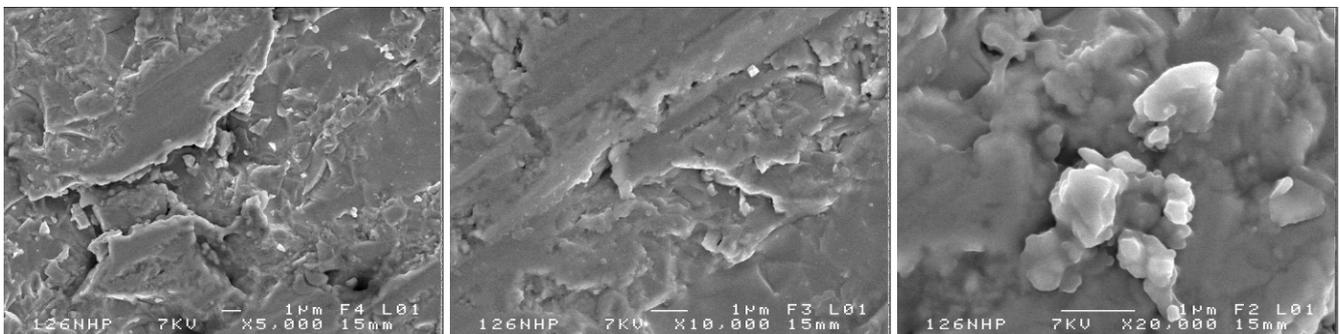


Figure V-16 Clichés MEB d'une céramique  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  obtenue par pré-frittage naturel suivi d'un pressage à chaud à  $1300^\circ\text{C}$  sous 50 MPa

La céramique présente la même microstructure que celle des céramiques directement frittées par hot pressing. Les agglomérats durs de la poudre de départ ont fritté pour former une masse dense, en accord avec la densité ( $\tau > 99\%$ ). Cette microstructure, caractérisée par une absence de porosité, ne peut donc être à l'origine de l'opacité des céramiques. Ce résultat renforce l'hypothèse d'une contamination par le carbone ou plus vraisemblablement celle d'un départ de soufre au cours du frittage.

## V.4. Etude de la luminescence de l'ion $\text{Nd}^{3+}$ dans $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

Etant donné les bonnes propriétés physico-chimiques du matériau  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et notre maîtrise des conditions d'élaboration de poudres de grande pureté, nous avons entrepris l'étude de ce composé comme nouveau matériau de matrice-hôte d'ions luminescents. Aucune étude n'est en effet répertoriée dans la littérature sur ce matériau pour la préparation de luminophores. Le néodyme a été choisi comme ion dopant parce qu'il est l'un des meilleurs candidats pour l'effet laser en raison de son faible seuil et de sa grande efficacité dans presque toutes les matrices hôtes. De plus, il possède un grand nombre de niveaux énergétiques qui peuvent donner lieu à différentes transitions laser.

Les propriétés spectroscopiques des poudres  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopées  $\text{Nd}^{3+}$  ont été réalisées au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP) de l'université de Caen, en collaboration avec Dr A. Braud et Dr J.-L. Doualan<sup>3</sup>. Nous présentons les résultats préliminaires de l'étude.

### V.4.1. Synthèse et caractérisations

Les poudres  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopées néodyme ont été préparées selon la méthode de combustion décrite en début de chapitre. Les produits de départ utilisés sont le nitrate de lanthane hexahydraté  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,99%, REO), le nitrate de calcium hydraté  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,995 %, Puratronic), le nitrate de néodyme hydraté  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, REacton<sup>®</sup>, 99,99%) et le thioacétamide  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99,0\%$ , ACS Reagent).

Dans le but de trouver le meilleur taux de dopage pour l'effet laser, nous avons choisi d'étudier des taux allant de 0,5 à 30% molaires en néodyme. Une attention particulière doit être portée au taux de dopage maximal accessible et à l'homogénéité de la répartition de l'ion dopant. Les compositions étudiées sont répertoriées dans le Tableau V-2.

---

Echantillon	Nd (% molaire)
$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}_{0,005}$	0,5

---

<sup>3</sup> Je remercie vivement Dr J.-L. Doualan et Dr A. Braud pour la réalisation et l'analyse des mesures spectroscopiques.

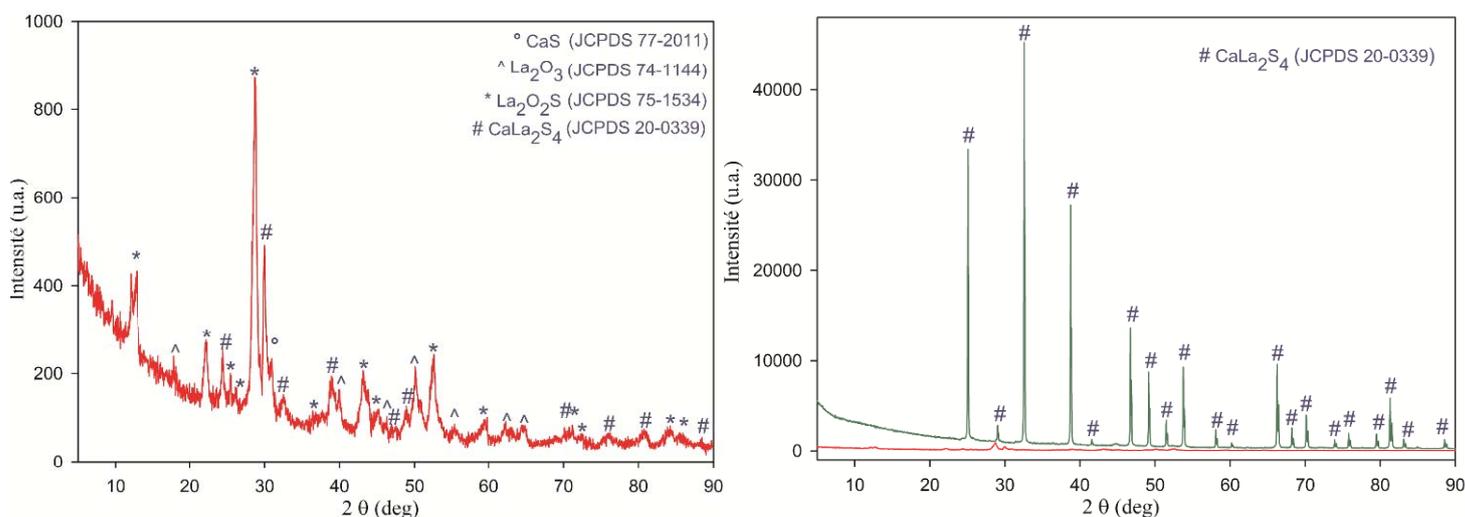
$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}_{0,01}$	1
$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}_{0,03}$	3
$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}_{0,05}$	5
$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}_{0,1}$	10
$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}_{0,2}$	20
$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}_{0,3}$	30

Tableau V-2 Compositions des poudres  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopées néodyme

Comme précédemment rapporté, la purification des poudres nécessite un traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur à  $1000^\circ\text{C}$ . Nous avons constaté que, dans le cas des poudres fortement dopées, un traitement de 6 heures est nécessaire pour obtenir des phases pures. Dans le but de pouvoir comparer les échantillons entre eux, ils ont tous été sulfurés durant 6 heures. De plus, afin d'étudier l'influence de la durée de traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  sur les propriétés de luminescence, nous avons réalisé, sur la poudre dopée à 1% en  $\text{Nd}^{3+}$ , des sulfurations plus longues (9h et 12h).

#### V.4.1.1. Diffraction des Rayons X

La Figure V-17 présente les diagrammes DRX de la poudre précurseur de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$  1% avant et après traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 6h. Ces diagrammes montrent l'obtention, dans ces conditions, d'une phase pure et bien cristallisée de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Toutes les poudres dopées (0,5 à 30 mol%) présentent un diagramme identique à celui-ci.



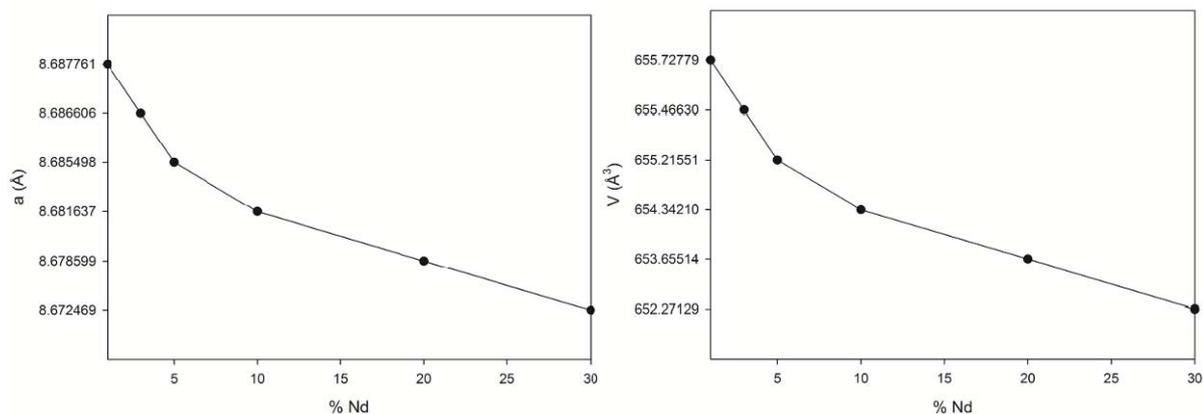
#### V.4.1.1.1. Evolution de la maille cristalline de $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ en fonction du taux de dopage

Dans le but de vérifier l'insertion du  $\text{Nd}^{3+}$  dans la matrice de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , nous avons étudié l'évolution du paramètre et du volume de la maille en fonction du taux de dopage, par affinement du profil du diagramme calculé (Lebail fit). Le tableau V-3 regroupe les données obtenues.

Nd (%molaire)	1	3	5	10	20	30
a (Å)	8.687761	8.686606	8.685498	8.681637	8.678599	8.672469
V (Å <sup>3</sup> )	655.72779	655.46630	655.21551	654.34210	653.65514	652.27129

Tableau V-3 Données issues de l'affinement des diagrammes DRX de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4 : \text{Nd}$  en utilisant une fonction de profil (Lebail)

La Figure V-18 présente l'évolution du paramètre de maille (a) et du volume (V) en fonction du pourcentage molaire en néodyme.



On observe une évolution linéaire du paramètre de la maille cubique (et donc du volume) en fonction du taux de néodyme introduit jusqu'à 5% en mole. Cette évolution est attendue au regard des tailles respectives du La ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$ ) et du Nd ( $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,11 \text{ \AA}$ ) et confirme l'insertion de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  au sein de la matrice  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  [40]. On observe un changement de pente pour les concentrations plus élevées qui reste encore à interpréter. En effet, l'analyse DRX a montré que, pour toutes les concentrations étudiées, les poudres présentent le même diagramme, caractérisant la formation d'un composé pur, sans aucune phase secondaire. De plus, nous verrons par la suite que la forme des spectres de fluorescence reste inchangée avec la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  ce qui laisse supposer que ce dernier est bien en insertion dans la matrice.

#### V.4.1.2. Etude de la pureté des poudres par transmission IR

La Figure V-19 est représentative des spectres obtenus en transmission dans l'IR sur des pastilles de KBr contenant les divers échantillons  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Le profil de ces spectres est analogue à ceux obtenus pour les poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  non dopées.

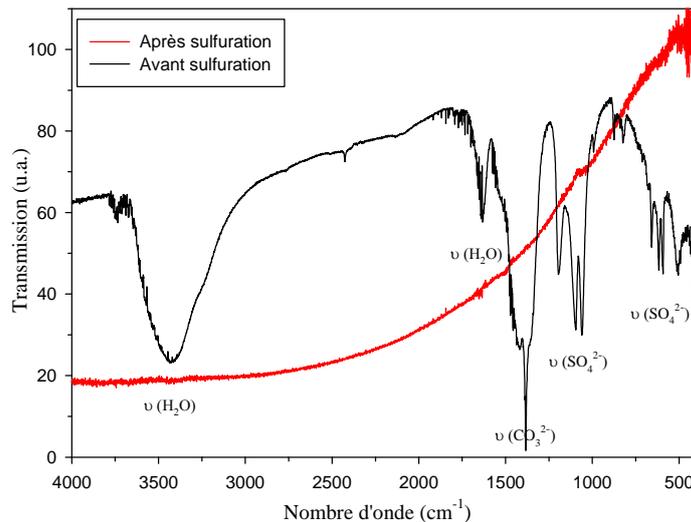


Figure V-19 Spectres FTIR des poudres précurseurs de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$  avant et après sulfuration

Nous vérifions que les poudres sont totalement pures, après 6 heures de traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  à  $1000^\circ\text{C}$  puisque toutes les bandes d'absorption dues aux liaisons O-H, S-O et C-O, initialement présentes sur les spectres de la poudre précurseur, décrites dans la partie précédente (V.3.1.3.5), ont totalement disparu.

#### V.4.1.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les figures suivantes montrent les micrographies MEB des échantillons de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$  traités sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur pendant 6 heures, à différents grossissements. Ces clichés ressemblent à ceux obtenus dans le cas des poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  non dopées (Figure V-9). Nous observons la même morphologie c'est-à-dire une poudre fortement agglomérée due à un début de frittage des grains avec une taille comparable de ces derniers, voisine du micron.

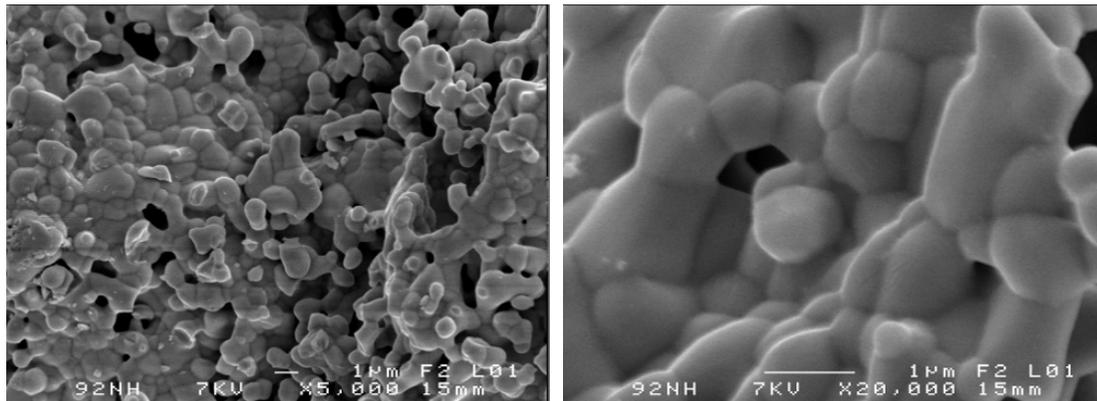


Figure V-20 Micrographies MEB représentatives des poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$  sulfurées pendant 6 heures

## V.4.2. Influence du taux de dopage sur la luminescence

### V.4.2.1. Spectres de luminescence

La Figure V-21 regroupe les spectres de luminescence des poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopées par 0.5, 1, 3, 5, 10, 20 et 30% en néodyme. Les poudres compactées ont été excitées dans le proche infrarouge à 815nm par un laser Ti-saphir avec une puissance de 150mW.

Nous observons trois bandes d'émission à 900 nm, 1060 nm et 1350 nm, qui correspondent aux transitions de désexcitations radiatives du niveau d'énergie  $^4\text{F}_{3/2}$ .

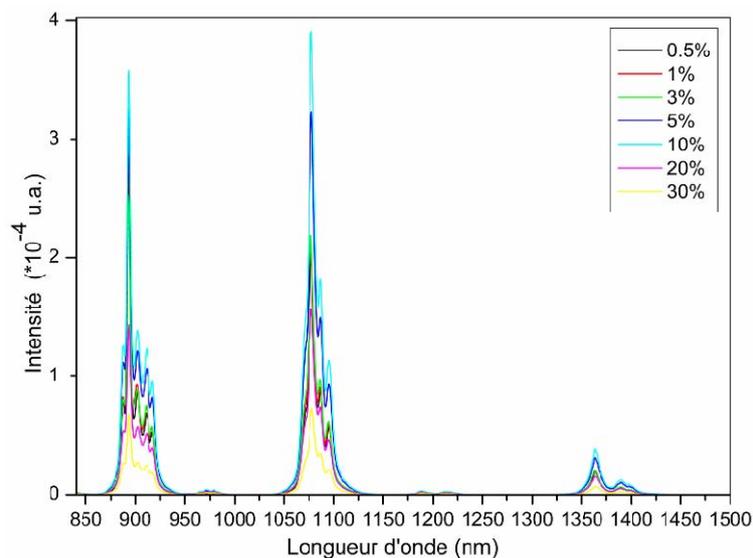


Figure V-21 Spectres de luminescence des poudres sulfurées de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$

L'ion néodyme possède une multitude de niveaux qui peuvent donner lieu à différentes transitions laser. Pour mieux comprendre le mécanisme de luminescence dans nos échantillons, nous présentons sur la Figure V-22 le diagramme des niveaux d'énergie du néodyme, qui schématise les transitions observées sur les spectres de luminescence.

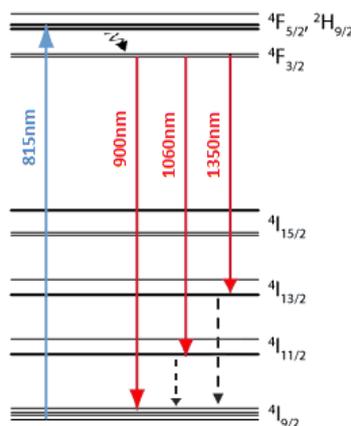


Figure V-22 Diagramme des niveaux d'énergie du  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

Un rayonnement proche infrarouge de 815 nm est absorbé par l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , et permet d'élever ce dernier du niveau  $^4I_{9/2}$  au niveau  $^4F_{5/2}$ . Puis, l'ion se désexcite rapidement de manière non radiative jusqu'au niveau  $^4F_{3/2}$ , à partir duquel se produit une intense émission à 900 nm, correspondant à la transition  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . La seconde émission à 1060 nm est due à la transition jusqu'au niveau  $^4I_{11/2}$ , à partir duquel l'ion se désexcite de manière non radiative jusqu'à son niveau fondamental. Enfin, une troisième émission moins intense se produit à 1350 nm et correspond à la transition entre les niveaux  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ . La faible intensité de cette dernière émission peut être attribuée à la fois au grand écart entre les niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{9/2}$  et à la faible énergie de phonon de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (de l'ordre de  $300\text{-}450\text{cm}^{-1}$ ) [9] qui diminue significativement les relaxations non radiatives du niveau  $^4I_{13/2}$ .

Nous pouvons observer sur la Figure V-21 l'influence de la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  sur l'intensité des émissions. Nous remarquons que l'intensité de luminescence augmente avec la concentration en néodyme jusqu'à un taux de dopage de 10%, puis diminue ensuite. Ceci peut être expliqué par l'amélioration de l'absorption avec l'augmentation de la concentration en dopant. En revanche, la diminution de la luminescence à partir de 10% peut être attribuée aux relaxations croisées entre les ions actifs voisins, puisque les distances interatomiques entre ces ions sont réduites avec le dopage.

Enfin, ces spectres confirment l'insertion du  $\text{Nd}^{3+}$  dans les sites du  $\text{La}^{3+}$ , puisque leurs formes ne varient pas avec la concentration, indiquant que l'environnement du néodyme reste inchangé.

#### V.4.2.2. Durée de vie

Les courbes de décroissance du niveau  $^4F_{3/2}$  du  $\text{Nd}^{3+}$  ont été mesurées sous une excitation à 815nm, afin d'observer l'éventuelle désexcitation du niveau  $^4F_{3/2}$  jusqu'au niveau  $^4I_{11/2}$ .

La Figure V-23 présente l'évolution de la durée de vie moyenne en microseconde ( $\mu\text{s}$ ) du niveau  ${}^4\text{F}_{3/2}$  en fonction de la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$ .

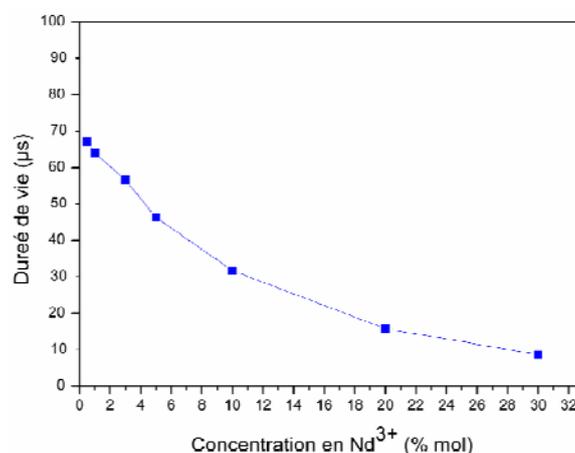


Figure V-23 Evolution de la durée de vie moyenne du niveau  ${}^4\text{F}_{3/2}$  en fonction de la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$

Nous observons une diminution exponentielle de la durée de vie à faibles concentrations. Pour des concentrations supérieures à 10%, la diminution devient plus significative. Ceci s'explique par un mécanisme de relaxation croisée entre ions voisins, qui sont d'autant plus proches que la concentration augmente. Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la luminescence des échantillons. La faible diminution de la durée de vie n'a pas d'effet sur la luminescence qui devient plus intense avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à 10%. Par contre, la chute de la durée de vie jusqu'à 18  $\mu\text{s}$  et 10  $\mu\text{s}$ , pour les poudres dopées respectivement à 20 et 30 %, s'accompagne d'une perte de la luminescence.

### V.4.3. Influence de la durée de sulfuration sur la luminescence

Dans le but d'étudier l'effet de la sulfuration sur les propriétés de la poudre, nous avons comparé la morphologie et la luminescence de la poudre dopée 1% en  $\text{Nd}^{3+}$  avant et après traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  à 1000°C pendant 6 heures, 9 heures et 12 heures.

#### V.4.3.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Figure V-24 regroupe les clichés MEB obtenus, à plusieurs grossissements, de l'échantillon brut, et ceux après différents traitements thermiques sous  $\text{H}_2\text{S}$ . La poudre dopée non sulfurée présente une morphologie comparable à celle de la poudre brute non dopée (Figure V-8). Elle est formée de particules en forme de plaquettes, distribuées aléatoirement. Après sulfuration, on

retrouve, comme précédemment décrit, une poudre agglomérée constituée de grains ayant fusionné sous l'effet de la température, formant ainsi des agglomérats de différentes tailles.

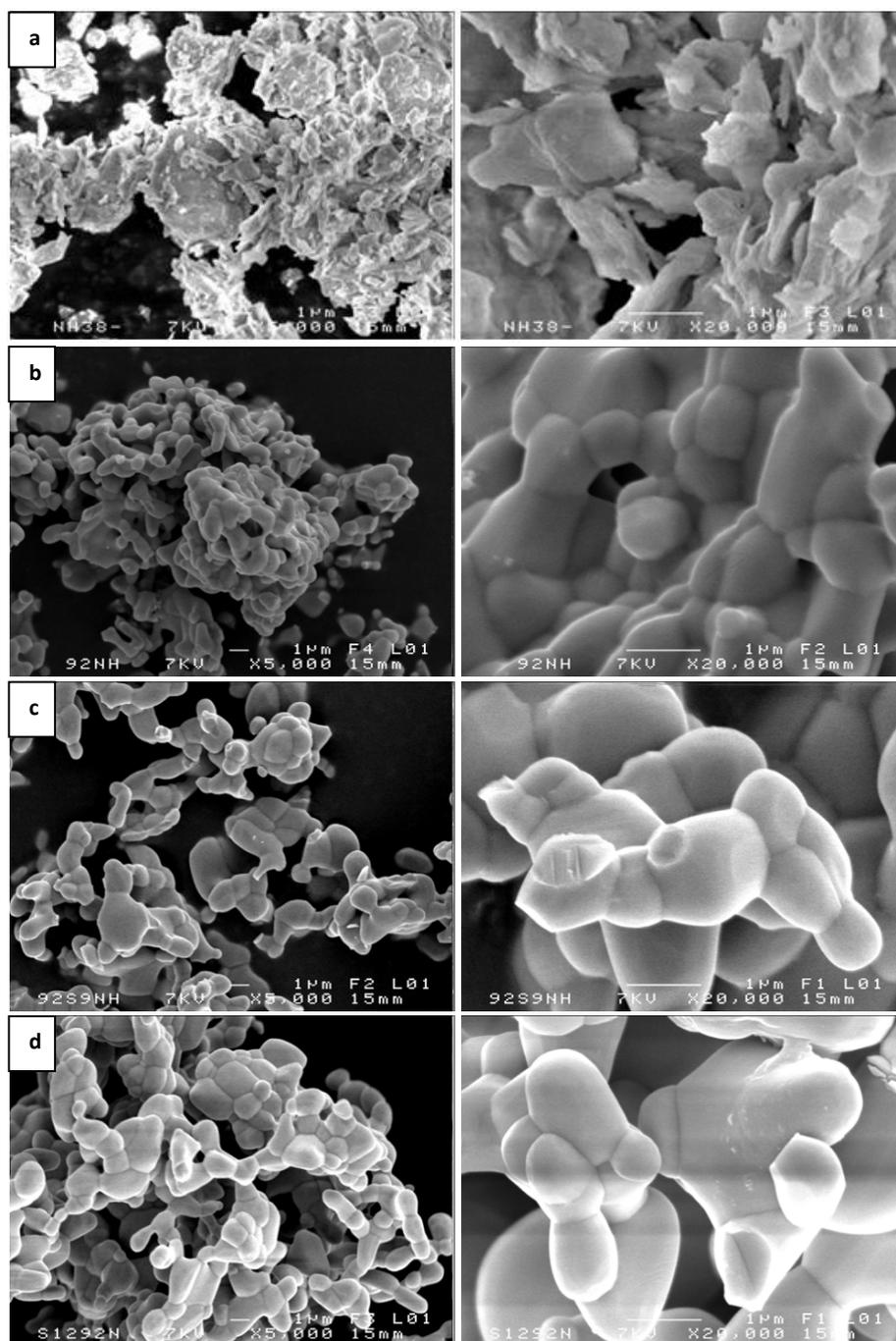


Figure V-24 Clichés MEB de la poudre précurseur  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopée 1% en  $\text{Nd}^{3+}$  avant (a) et après sulfuration pendant (b) 6h, (c) 9h et (d) 12h

Les clichés b, c et d mettent en évidence une augmentation sensible de la granulométrie avec l'augmentation de la durée de sulfuration. La différence la plus significative apparaît entre les clichés b et c. De plus, on observe une hétérogénéité en taille plus importante pour 9h et 12h de traitement.

Ainsi la taille moyenne des grains passe de l'ordre de 1 micron dans l'échantillon sulfuré pendant 6 heures, à 1 à 3-4  $\mu\text{m}$  pour les poudres sulfurées pendant 9 heures et 12 heures.

#### V.4.3.2. Spectres de luminescence

Les spectres de luminescence des échantillons précédents ( $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopé 1% en  $\text{Nd}^{3+}$  avant et après sulfuration pendant 6h, 9h et 12h) sont présentés sur la Figure V-25.

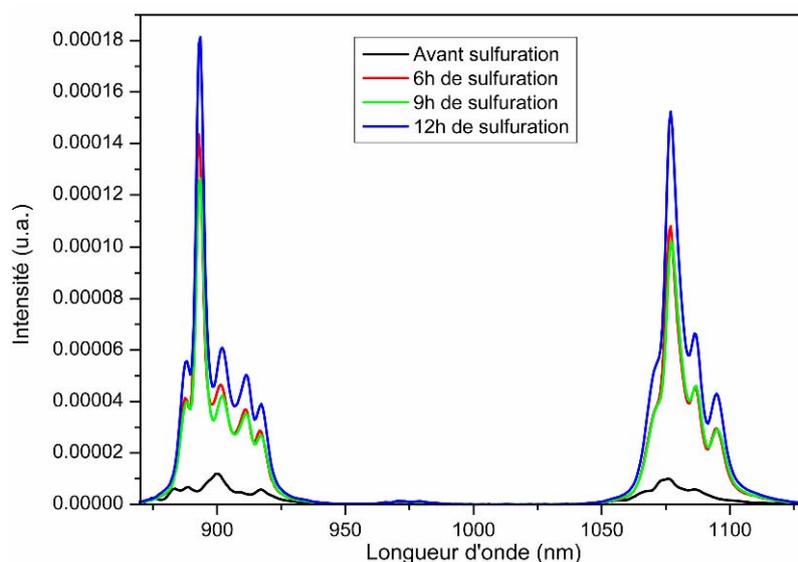


Figure V-25 Spectres de luminescence de la poudre  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  dopée 1% en  $\text{Nd}^{3+}$  avant et après sulfuration pendant 6h, 9h et 12h

Nous pouvons clairement observer l'influence de la sulfuration sur la luminescence des poudres par modification de la forme de leurs spectres après sulfuration. Cette différence est attribuée au changement de l'environnement de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , consécutif à l'élimination des phases secondaires  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaS}$  après sulfuration (voir paragraphe V.5.1.1) et l'obtention d'une phase pure de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}$ .

Par contre, la forme des spectres ne varie pas avec la durée de sulfuration. Seule l'intensité de la luminescence émise augmente légèrement. Cette augmentation peut être liée au traitement thermique qui conduit à une meilleure cristallisation de la poudre. Mais ces différences d'intensité de luminescence peuvent également provenir des conditions expérimentales. En effet, les mesures sont réalisées sur des poudres compactées ; la qualité du compactage peut jouer et modifier la puissance lumineuse absorbée et émise. La position de l'échantillon n'est pas rigoureusement la même entre deux mesures, cela peut entraîner un écart sur l'efficacité de collecte de la lumière émise et induire des différences sur l'intensité mesurée.

## V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une méthode de synthèse de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  de grande pureté, pré-requis nécessaire à la préparation d'optiques infrarouges ou de matériau de matrice efficace pour le dopage des terres rares. L'obtention de poudres pures repose sur plusieurs paramètres, dont principalement, la nature de l'agent sulfurant et le rapport molaire La/Ca. Nous avons démontré que la synthèse par combustion à partir d'un rapport molaire La/Ca de 2,7, suivie d'un traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur, permet de préparer des poudres pures très bien cristallisées.

Les premiers essais d'élaboration de céramiques transparentes, par pressage à chaud direct ou comme post-traitement après pré-frittage naturel, n'ont pas été concluants. La sensibilité élevée des poudres à la contamination du carbone et/ou à la perte de soufre se sont avérés être des paramètres limitants pour l'obtention de la transparence. Ainsi, malgré leur densification élevée (>99%), toutes les céramiques obtenues sont noires et présentent une totale opacité en IR. Dans le but de résoudre ce problème, des modifications de la méthode de synthèse et des essais de frittage à plus basse température et par SPS sont en cours d'étude.

Parallèlement à ces travaux de frittage, nous avons étudié les potentialités des poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  comme nouveaux matériaux de matrice pour la réalisation de luminophores. Des poudres dopées en néodyme (0,5 à 30% en mole) ont été préparées par synthèse par combustion, selon la méthode précédemment mise au point, dans le but d'étudier l'effet laser. Des poudres pures et bien cristallisées ont été obtenues après traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur pendant 6 heures à  $1000^\circ\text{C}$ .

Les spectres de luminescence montrent deux émissions intenses à 900nm et 1060nm, ainsi qu'une émission plus faible à 1350nm. L'augmentation de la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  jusqu'à 10% conduit à une luminescence nettement plus intense ; puis au-delà de ce taux, le phénomène de relaxations croisées provoque la diminution de l'intensité des émissions, ainsi que la chute de la durée de vie. Ces résultats montrent la possibilité de doper une poudre de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  jusqu'à 10% en néodyme tout en conservant une émission efficace.

## Références

---

- [1] D.C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes, Properties and Performance*, SPIE Press, (1999).
- [2] J.S. McCloy, R.W. Tustison, *Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide*, SPIE Press, (2013).
- [3] J. McCloy, R. Korenstein, B. Zelinski, *J. Am. Cer. Soc.*, 92 (8) (2009) 1725-1731.
- [4] M.E. Thomas, R.I. Joseph, *Proc. SPIE*, 1326 (1990) 120-126.
- [5] B.J. Tsay, L.H. Wanga, M.H. Honb, *Cer. Inter.*, 4 (25) (1999) 303-308.
- [6] W.B. White, D.L. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, *Proc. SPIE*, 297 (1981) 38-43.
- [7] J.A. Savage, *Glass Technol.*, 32 (1991) 35-9.
- [8] R.W. Tustison, *Fabrication studies of ternary rare earth sulfides for infrared applications*, Raytheon Co., Adv. Mat. Dept., Waltham, MA, (1981).
- [9] V. Nazabal, *Luminescence et chalcogénures, du fondamental aux applications potentielles [présentation powerpoint]*, Programme Atelier 'Terres Rares', Nice (2012).
- [10] W.B. White, D. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, *Proc. SPIE*, 297 (1981) 38-43.
- [11] K.J. Saunders, T.Y. Wong, T.M. Hartnett, R.W. Tustison, R.L. Gentilman, *Proc. SPIE*, 683 (1986) 71-78.
- [12] W.B. White, *Proc. SPIE*, 1326 (1990) 80-92.
- [13] P. Klocek, *handbook of infrared optical materials* (1991) 406-419.
- [14] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.P. Pardo, S.M. Golabi, L. Domange, *Acta Crystallographica*, 19 (14) (1965) 14-19.
- [15] D.L. Chess, C.A. Chess, W.B. White, *Mat. Res. Bullet.*, 19 (12) (1984) 1551-1558.
- [16] M.E. Hills, *Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as an 8 to 12  $\mu\text{m}$  Transmitting Ceramic*, Report from the Naval Weapons Center (1989).
- [17] J.A. Savage, K.L. Lewis, B.E. Kinsman, A.R. Wilson, R. Riddle, *Proc. SPIE*, 683 (1986) 79-84.

- [18] D.L. Chess, W.B. White, U.S patent n°4461750 (1984).
- [19] P.J. Walker and R.C.C. Ward, *Mat. Res. Bullet.*, 19 (6) (1984) 717-725.
- [20] D.L. Catherine, C.A. Chess, J.V. Biggers, W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (11) (1983) 18-22.
- [21] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, *Mat. Sci. Eng.*, B7 (1990) 237-242.
- [22] Y.Han, M.Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (11) (1991) 2815-2819.
- [23] L.H. Wang, M.H. Hon, *Jap. Soc. App. Phys.*, 31(1992) 2177.
- [24] B.J. Tsay, L.H. Wang, M.H. Hon, *Mat. Sci. Eng. B-72* (1) (2000) 31-35.
- [25] D.L. Chess, C.A. Chess, W.B. White, *J. Am. Cer. Soc.*, 66 (11) (1983) 205-206.
- [26] K.L.Lewis, J.A.Savage, K.J.Marsh, *Proc. SPIE*, 400 (1983) 21-28.
- [27] O. Schevciw, W.B. White, *Mat. Res. Bullet.*, 18 (9) (1983) 1059-1068.
- [28] K.J. Saunders, R.W. Tustinson, U.S. patent n° 4619972 (1986).
- [29] P.N. Kumta, S.H. Risbud, *Prog. Crys. Grow. Charac. Mat.*, 22 (4) (1991)321-383.
- [30] M.S. Tsai, M.H. Hon, *Scri. Metal. Mat.*, 32 (5) (1995) 713-718.
- [31] C. Chlique, Thèse de doctorat, Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy)sulfures pour applications en optique passive et active, Université de Rennes 1, (2011.)
- [32] A. Janca, K. Tereszchuk, P.F. Bernath, N.F. Zobov, S.V. Shirin, O.L. Polyansky, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.*, 219 (2003) 132-135.
- [33] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.*, 225 (2004) 73-92.
- [34] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, C. Putzig, A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic Press:San Diego, CA, (1996).
- [35] J.A. Capobianco, F. Vetrone, T. D'Alesio, G. Tessari, A. Speghini, M. Bettinelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3203-3207.
- [36] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"; Academic Press, 3<sup>rd</sup> Edition, chapter 9 (1990) 319.
- [37] M.S. Tsai, M.H. Hon, *J. Mater. Res.*, 9 (11) (1994) 2939-2943.
- [38] P. Li, W. Jie, H.Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (4) (2011) 1162-1166.

[39] D. L. Chess, C. A. Chess, J. V. Biggers, W. B. White, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1) (1983) 18-22.

[40] R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751.

## ***Conclusion générale & Perspectives***



## ***Conclusion générale & Perspectives***

L'objectif de cette thèse était le développement de procédés d'élaboration de luminophores et de céramiques transparentes à base de sulfures et d'oxysulfures pour des applications optiques passives et actives. Dans ce contexte, après avoir sélectionné les matériaux à étudier, nous avons mis au point différentes méthodes de synthèse et de frittage permettant l'obtention des poudres et des céramiques présentant les caractéristiques requises pour les applications optiques envisagées.

Dans une première partie du travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoparticules d'oxysulfure de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ) co-dopées  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  par la méthode de combustion suivie d'un traitement thermique sous un mélange  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ . Ces nanoparticules ont démontré une grande efficacité de conversion de longueur d'onde par up-conversion. Combinant d'excellentes propriétés, telles que grande pureté, dispersibilité en milieu aqueux et surtout non cytotoxicité, ces oxysulfures possèdent un grand potentiel en tant que nouveaux luminophores pour des applications biomédicales. Pour compléter les travaux réalisés, de nouveaux échantillons dopés avec des concentrations plus élevées en ytterbium ( $C_{\text{Yb}^{3+}} = 10, 20, 30, 40\%$  molaire) sont actuellement en cours d'étude, pour déterminer les limites de l'effet de concentration quenching et optimiser l'efficacité de ces luminophores pour l'up-conversion.

Nous avons également montré que des poudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$ , préparées par combustion, présentent un effet laser avec une énergie émise de 2,5 mJ et un rendement supérieur à 15 %. Cette étude menée en parallèle sur des poudres de  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  n'a cependant pas démontré d'effet laser. A ce stade des travaux, nous avons émis l'hypothèse que la morphologie de la poudre est inadaptée pour permettre une absorption homogène de la lumière d'excitation et par conséquent une émission laser. Ces travaux se poursuivent en collaboration avec le département de physique appliquée de l'université de Bilbao.

La seconde partie du travail a consisté à mettre au point des procédés d'élaboration de céramiques transparentes de  $\text{ZnS}$  et  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et de luminophores  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Sur la base de travaux antérieurs concernant l'élaboration de céramiques de  $\text{ZnS}$ , et dans l'objectif de pouvoir les produire à grande échelle, nous avons développé des méthodes de synthèse de poudres industrialisables (précipitation, synthèse par combustion et réaction en bain de sel fondu). Nous avons étudié la densification des poudres par pressage à chaud, précédé ou non d'un frittage naturel, et déterminé les paramètres conduisant aux meilleures performances optiques des céramiques frittées. Nous avons ainsi pu obtenir, à partir de poudres préparées par précipitation et par combustion, des

céramiques transparentes ZnS de qualité CVD-HIP, présentant, pour les premières, une transmission maximale supérieure à 73% à 12 $\mu$ m, et pour les secondes, la transmission maximale théorique de 75% à 10 $\mu$ m!

Pour l'étude de la densification des poudres de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, initiée dans ce travail de thèse, il a fallu tout d'abord mettre au point la méthode de synthèse des poudres précurseurs. Celle-ci s'est avérée particulièrement délicate et a exigé de nombreuses expérimentations. Finalement, la synthèse par combustion à partir d'un rapport molaire des réactifs La/Ca de 2,7, suivie d'un traitement sous H<sub>2</sub>S pur, permet de préparer des poudres pures très bien cristallisées. Les premiers essais de frittage, par pressage à chaud direct ou comme post-traitement après pré-frittage naturel, ont tous conduit à des céramiques noires et opaques en IR; une contamination par le carbone au cours du frittage mais également un départ de soufre sont les hypothèses retenues pour expliquer ce résultat. Des modifications de la méthode de synthèse et des essais de frittage à plus basse température et par SPS sont en cours de réalisation.

Enfin, l'étude de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> comme nouveau matériau de matrice pour la réalisation de luminophores, réalisée sur des poudres dopées néodyme, a montré que ce matériau tolère des taux de dopage élevés en Nd<sup>3+</sup>. Les spectres de luminescence présentent deux émissions intenses à 900nm et 1060nm, ainsi qu'une émission plus faible à 1350nm avec une intensité de luminescence qui augmente jusqu'à une concentration de 10% en Nd<sup>3+</sup>. Une étude ultérieure consistera à produire des céramiques transparentes de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> avec comme objectif ultime la réalisation de source laser.

VU :

**Le Directeur de Thèse**

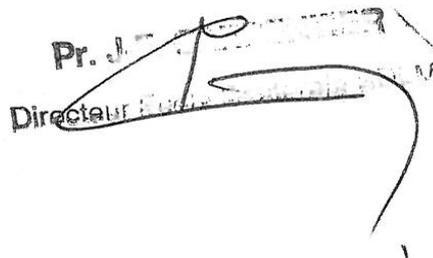
Odile MERDRIGNAC-CONANEC



VU :

**Le Responsable de l'École Doctorale**

Jean-François CARPENTIER



Pr. J. Carpentier  
Directeur de l'École Doctorale

Dr UER 2016 / 3 / 7 no 83

**VU pour autorisation de soutenance**

Rennes, le 26 juin 2016

**Le Président de l'Université de Rennes 1**

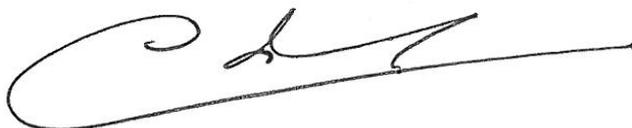


**Guy CATHELINÉAU**

**VU après soutenance pour autorisation de publication :**

**Le Président de Jury,**

Jean-Luc ADAM







## Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration de luminophores ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Er,Yb}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S:Nd}$ ,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{:Nd}$ ) et céramiques optiques infra-rouges ( $\text{ZnS}$  et  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ ). Il a consisté, en premier lieu, à développer des méthodes de synthèse des poudres de très grande pureté, principalement par méthode de combustion suivie de traitement sous  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ .

Des nanopoudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Er,Yb}$  (50-200nm) se sont révélées être des luminophores très efficaces pour l'up-conversion. Des nanopoudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}$  (~250nm) présentent un effet laser avec une énergie émise de 2,5 mJ et un rendement supérieur à 15%.

L'étude de la densification par pressage à chaud ou hot pressing (HP) de poudres de  $\text{ZnS}$  préparées selon trois voies de synthèse (précipitation, synthèse par combustion et réaction en bain de sel fondu) a permis d'élaborer des céramiques transparentes  $\text{ZnS}$  de qualité CVD-HIP, avec une transmission maximale supérieure à 73% à  $12\mu\text{m}$  (précipitation) et la transmission maximale théorique de 75% à  $10\mu\text{m}$  (combustion).

Le frittage par HP de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ , conduit, à cause d'une perte en soufre, à des céramiques noires et opaques en IR.  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  comme nouveau matériau de matrice tolère des taux de dopage élevés en Nd. Après excitation à 815nm, il présente deux émissions intenses à 900nm et 1060nm, ainsi qu'une émission plus faible à 1350nm avec une intensité de luminescence qui augmente jusqu'à 10% (mol) Nd.

**Mots clés:** Luminophores, Céramiques transparentes, Hot Pressing, Infra-rouge, Sulfures, Oxysulfures, Effet laser, Up-conversion.

## Abstract

This thesis deals with the elaboration of phosphors ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Er,Yb}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S:Nd}$ ,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{:Nd}$ ) and IR optical ceramics ( $\text{ZnS}$  and  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ ). First, the routes for the synthesis of high purity powders, primarily the combustion method followed by  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  treatment, have been developed.

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Er,Yb}$  nanopowders (50-200nm) proved to be very efficient phosphors for up-conversion.  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}$  nanopowders (~250 nm) exhibit a laser effect with a 2.5 mJ output energy and a yield higher than 15%.

The densification by hot pressing of  $\text{ZnS}$  powders prepared following three synthesis routes (precipitation, combustion synthesis and molten salt reaction) has developed  $\text{ZnS}$  transparent ceramics of CVD-HIP quality, with maximum transmission greater than 73% at  $12\mu\text{m}$  (from powders obtained by precipitation) and with the theoretical maximum transmission of 75% at  $10\mu\text{m}$  (from powders obtained by combustion).

Hot pressing of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  powders, between  $1100^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$ , leads to IR opaque ceramics with black color, due to sulfur loss.  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  as new phosphor matrix material tolerates high Nd doping level. After excitation at 815nm, it shows two intense emissions at 900nm and 1060nm, and a lower transmission at 1350nm with a luminescence intensity that increases up to 10% (mol) Nd.

**Keywords:** Phosphors, Transparent ceramics, Hot Pressing, Infra-Red, Sulfides, Oxysulfides, Laser effect, Up-conversion.