



HAL
open science

Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive

Christophe Chlique

► **To cite this version:**

Christophe Chlique. Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive. Matériaux. Université Rennes 1, 2011. Français. NNT : 2011REN1S137 . tel-00678255

HAL Id: tel-00678255

<https://theses.hal.science/tel-00678255>

Submitted on 12 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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

Christophe CHLIQUE

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

**Préparation et
caractérisation de
poudres et
céramiques
(oxy)sulfures pour
applications en
optique passive et
active**

**Thèse soutenue à Rennes
le 29 Novembre 2011**

devant le jury composé de :

Michel MORTIER

Directeur de Recherche CNRS/LCMCP,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris /
rapporteur

Philippe THOMAS

Directeur de Recherche CNRS, SPCTS,
Université de Limoges / *rapporteur*

Joaquin FERNANDEZ

Professeur,
Universidad del Pais Vasco, Bilbao / *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*

Cette thèse a été préparée au sein de l'Equipe Verres et Céramiques, Groupe Matériaux Azotés et Céramiques, de l'UMR CNRS 6226 des "Sciences Chimiques de Rennes".

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

Je tiens à exprimer ma gratitude à Michel Mortier, Directeur de Recherche CNRS, LCMCP, Ecole Nationale de Chimie de Paris ainsi qu'à Philippe Thomas, Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, Université de Limoges, de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ce mémoire. Mes remerciements les plus sincères à Joaquin Fernandez, Professeur à l'Universidad del Pais Vasco à Bilbao en Espagne et à Jean-luc Adam, Directeur de recherche CNRS à l'Université de Rennes 1 pour leur participation au jury.

Ce travail n'aurait pu être possible sans de nombreuses collaborations. Je souhaite donc remercier à cette occasion :

- l'équipe du Pr. Sergey Mirov du COSS (Center for Optical Sensors and Spectroscopies, UAB, AL, USA) pour les mesures lasers effectuées sur des poudres de ZnS dopées par des métaux de transitions.

- le Pr. J. Fernandez et le Pr. R. Balda du Centro de Fisica de Materiales (Bilbao, Espagne) pour les mesures de l'effet laser aléatoire sur des poudres d'oxysulfures dopées par des terres rares.

- le Dr. G. Delaizir pour les nombreux essais de frittage par Spark Plasma Sintering et les clichés TEM et MEB effectués au CEMES-CNRS (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, Toulouse, France).

- le Pr. X. Fan et le Dr. X Qiao du département Sciences des Matériaux et de l'Ingénierie (Université de Zhejiang, Hangzhou, Chine) pour les mesures de luminescences effectuées sur des poudres d'oxysulfures de lanthane co-dopées erbium ytterbium.

- Joseph Le Iannic, Isabelle Peron et Francis Gouttefangeas du CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayages et microAnalyse) pour leurs analyses et discussions.

- François Pustoc'h du CREAAH (Centre de Recherche en Archéologie, Archéosciences, Histoire) pour les mesures de granulométrie laser.

- Alain Moréac de l'IPR (Institut de Physique de Rennes, Equipe Auto-organisation et commutation de matériaux moléculaires) pour les mesures Raman sur nos céramiques transparentes de ZnS.

- Yann Le Gal et Valérie Bouquet de l'équipe CSM (Chimie du Solide et Matériaux) pour les tentatives de compaction isostatique à froid et pour les premières sulfurations.

- Bo Fan de l'équipe Verres et Céramiques pour les mesures de rendement quantique effectuées sur nos poudres d'oxysulfures de lanthane co-dopées erbium ytterbium.

Je remercie également toute l'équipe Verres et Céramiques : permanents, doctorants, post-doctorants pour leur bonne humeur et les soirées d'équipe.

Merci à mes collègues d'enseignements de l'Université de Rennes 1 : Ronan Lebullenger, Laurent Calvez, Huriye Akdas-Kilig, Hélène Loirat, Olivier Cador, Mona Bahout, Yann Molard, Stéphanie Députier, Marie Annick Maréchal.

Merci également aux préparateurs : Michel Bellious, Stéphane Boutros, Bertrand Lefeuvre, Huu-Tri Huynh (ainsi que pour les entraînements de Badminton).

Je remercie chaleureusement le Groupe Matériaux Azotés et Céramiques :

- Franck : spécialiste de l'art culinaire et des coutûmes japonaises mais aussi des soirées chaudes à Osaka (je parle bien sûr des onsens, bains chauds traditionnels). Si vous cherchez un guide pour Kyoto, Osaka, Nara, Tokyo, n'hésitez pas, faites appelle à lui.
- Erwan : bon camarade de jeu pendant ces trois années. Tennis man hors pair, il sait vous balader sur un court avec le sourire. Egalement, fervent supporters parisien du FC Rennes? Il vous récite les noms des différents joueurs sur le bout des doigts. Toutefois, l'hymne breton reste à apprendre. Oh Breizh ! Ma Bro ! Me 'gar ma bro...
- François : bercé par la culture américano-japonaise, il raffole des vieilles motos à retaper et des bornes d'arcade à fabriquer, électricien et mécanicien à ces temps perdus, il n'aura aucun souci à titiller les fils électriques, les condensateurs, les résistances quitte à se prendre un court-jus. Enfin, Breton à sang chaud, à prendre certain jours avec des pincettes pour ne pas se recevoir des objets non identifiés (à prendre au second degré pour les personnes qui ne le connaissent pas).
- Ronan : dit le Brésilien, amis de la caïpirinha, tout droit sortie du terroir mayennais, fier de ses origines qu'il n'hésite pas à proclamer haut et fort en affichant une boîte de camembert sur sa porte. J'entends par là le "bon mayennais" dans toute sa saveur et sa délicatesse.
- Jean : toujours dans les bons coups lorsqu'il s'agit de faire la fête. Il est l'encyclopédie vivante des années 80. Des groupes de musiques, des blagues, des histoires, de la politique, en voici que voilà, il n'y aura jamais de blanc lors des pauses cafés ou des repas.
- Odile : on reconnaît la coupable lorsqu'une pâtisserie se retrouve séparée de sa moitié. Souvent pressé par l'enseignement, il est aussi fort possible que dans les couloirs du laboratoire, vous la voyez battre le record de florence griffith-Joyner au 100 m.
- Michel : fait des merveilles avec l'acier. Tout ce que l'on pense irréalisable devient réalisable. Des choses simples ou compliquées, il trouve les solutions. D'ailleurs merci pour mon vélo! Egalement actif dans le milieu du cyclisme, avec je tiens à le préciser un sacré coup de pédale, il sera vous coatcher pour vous préparer à l'Ardècheoise.
- Nathalie : outre le fait qu'elle prépare très bien le café (blague épurée), elle sait être taquine comme il le faut pour rendre l'environnement jovial au sein du laboratoire.
- Benoît : post-doc nantais, ça commence mal, mais il s'est avéré parisien, encore plus mal. Après un an parmi nous, la confiance s'est finalement installée, très bon orateur, il a su mettre son coup de patte au mélange déjà détonnant du groupe.

Je tiens également à remercier Vincent Michel et Noha Hakmeh, nouveaux doctorants au sein du groupe, pour leur soutien et leur convivialité ainsi qu'à tous les stagiaires et anciens doctorants du groupe anciennement appelé Nitrures.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin.

Introduction ----- p 5**Chapitre I ----- p 11**

I.	Etat de l'art des céramiques transparentes dans l'infrarouge.....	15
I.1.	Céramiques Infrarouges pour l'optique passive	16
I.1.1.	Motivations	16
I.1.2.	Sélection du matériau infrarouge.....	20
I.1.3.	Historique (matériaux pour la fenêtre 8-14 μm).....	25
I.1.4.	Matériaux existants.....	28
I.2.	Céramiques infrarouges pour l'optique active.....	31
I.2.1.	Céramiques laser	31
I.2.2.	Les phénomènes d'up-conversion et de down-conversion dans des matériaux luminescents	40
I.3.	Conclusion	46

Chapitre II ----- p 51

II.	Techniques expérimentales de caractérisation.....	55
II.1.	Techniques de caractérisations structurales.....	56
II.1.1.	Diffraction des Rayons X (DRX).....	56
II.1.2.	Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	61
II.1.3.	Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	63
II.2.	Analyse thermique (ATG et ATD)	65
II.2.1.	Principe.....	65
II.2.2.	Appareillage et mesure	65
II.3.	Mesure de densité.....	67

II.4.	Mesure de surface spécifique (méthode BET)	68
II.4.1.	Principe	68
II.4.2.	Appareillage et mesure	70
II.5.	Granulométrie laser	71
II.5.1.	Principe	71
II.5.2.	Appareil de granulométrie laser	72
II.5.3.	Préparation et mesure de l'échantillon	72
II.6.	Techniques de caractérisations optiques	74
II.6.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR	74
II.6.2.	Mesure de transmittance/absorption	75

Chapitre III	p 77
---------------------------	-------------

III.	Synthèse des poudres	81
III.1.	Sulfure binaire ZnS	82
III.1.1.	Etat naturel	82
III.1.2.	Propriétés physico-chimiques	82
III.1.3.	Synthèse de ZnS	87
III.1.4.	Traitement de la poudre de ZnS	100
III.1.5.	Conclusion	106
III.2.	Sulfures ternaires MLa_2S_4 (M=Ca, Ba)	107
III.2.1.	Chalcogénures de terres rares	107
III.2.2.	Sulfure binaire La_2S_3	110
III.2.3.	Les sulfures ternaires MLa_2S_4 (M=Ca, Ba)	114
III.2.4.	Conclusion	128
III.3.	Oxysulfure La_2O_2S	129
III.3.1.	Propriétés physico-chimiques	129

III.3.2.	Synthèse	130
III.3.3.	Analyses des poudres	131
III.3.4.	Purification des poudres et analyses.....	133
III.3.5.	Conclusion	139

Chapitre IV	p 145
--------------------------	--------------

IV.	Etude du frittage des poudres de ZnS.....	149
IV.1.	Aspect théorique du frittage	150
IV.1.1.	Généralités	150
IV.1.2.	Aspect thermodynamique.....	151
IV.1.3.	Frittage en phase solide	153
IV.1.4.	Frittage en phase liquide.....	156
IV.2.	Mise en forme du corps cru	157
IV.3.	Techniques de frittage.....	159
IV.3.1.	Frittage sous charge ou hot pressing	159
IV.3.2.	Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS)	160
IV.4.	Approche expérimentale du frittage	163
IV.4.1.	Etude du frittage par Hot Pressing	163
IV.4.2.	Frittage flash.....	187
IV.5.	Conclusion	191

Chapitre V	p 193
-------------------------	--------------

V.	Etude de la luminescence.....	197
V.1.	Effet laser de ZnS dopé par Fe ²⁺	198
V.1.1.	Préparation des poudres	198

V.1.2.	Analyses des poudres	198
V.1.3.	Propriétés de luminescence des poudres	204
V.2.	Transfert d'énergie dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	212
V.2.1.	Synthèse des poudres	212
V.2.2.	Analyses des poudres	213
V.2.3.	Propriétés de luminescence	214
V.2.4.	Effet de la purification des poudres sur les propriétés spectroscopiques	218
V.3.	Luminescence de $\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Nd}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	223
V.3.1.	Synthèse des poudres	223
V.4.	Conclusion	228

Introduction

Introduction

Les céramiques techniques ont fait leur apparition avec les applications industrielles qui se sont développées après la seconde guerre mondiale, par exemple dans l'aérospatial (moteurs, cellules d'avion, tête de missiles, carreaux des navettes spatiales, protection contre les débris spatiaux, tuyères propulsives de fusées), dans l'électronique (condensateurs, circuits intégrés, transducteurs, isolateurs), dans le biomédical (os artificiels, attelles biodégradables, implants) ou encore en optique (interrupteurs tactiles, amplificateurs pour laser, lentilles optiques, appareils de détection infrarouge).

Nous nous sommes intéressés aux matériaux céramiques pour le domaine de l'optique qui constitue un domaine relativement récent. Les céramiques transparentes trouvent aujourd'hui leur place dans le domaine militaire pour la fabrication de dômes de missiles infrarouges et pour les blindages transparents. Un marché en croissance existe également à l'heure actuelle pour la fabrication de lasers de puissance qui nécessitent 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 notamment, les céramiques ont un avantage non négligeable par rapport aux verres et aux monocristaux.

Depuis environ 10 ans, des efforts considérables ont été réalisés dans le monde entier pour développer des céramiques transparentes à base YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et des résultats spectaculaires ont été obtenus en réalisant des céramiques aussi transparentes que le monocristal. L'objectif de ce travail est de développer une méthode pour élaborer des céramiques transparentes à base de sulfures, tels que ZnS, $CaLa_2S_4$ ou encore $BaLa_2S_4$ pour étendre le domaine de transmission vers l'infrarouge moyen et lointain. Ces travaux s'inscrivent dans la thématique du laboratoire Verres et Céramiques et constituent toutefois un nouvel axe de recherche, puisqu'ils concernent, pour la première fois, des céramiques à fonction optique.

Les céramiques optiques peuvent être classées selon leurs compositions en deux grandes catégories : les oxydes (MgO, YAG, $MgAl_2O_4$, Al_2O_3) et les non-oxydes (ZnS, ZnSe, CdTe, CdS, MgF_2 , $CaLa_2S_4$, $BaLa_2S_4$). Les oxydes sont des matériaux possédant de bonnes propriétés thermomécaniques avec cependant une transmission limitée dans l'infrarouge jusqu'à environ 3 μm .

Nous nous sommes focalisés sur la famille des chalcogénures (donc non-oxydes), bien connus pour leurs bonnes propriétés de transmissions en infrarouge, en particulier dans la deuxième fenêtre atmosphérique de 8-12 μm , grâce à leur faible énergie de phonons. Ces matériaux robustes sont depuis longtemps fabriqués par méthode CVD (Chemical Vapor Deposition). Toutefois, ce procédé, long et complexe, conduit à des optiques onéreuses limitant de ce fait leurs applications essentiellement dans le domaine de la défense. Le développement très rapide des applications civiles nécessite des optiques infrarouges plus accessibles financièrement.

Les avancées réalisées, ces dernières années, en matière de techniques de synthèse par voie liquide ont permis d'obtenir des nanopoudres très réactives et ont rendu possible l'utilisation de techniques de frittage comme méthodes alternatives de préparation de céramiques transparentes.

Notre étude a consisté, dans une première étape, en la synthèse de nanopoudres de sulfure de zinc extra-pures et très réactives pour, dans une deuxième étape, faciliter leur frittage par Hot Pressing (HP) ou par Spark Plasma Sintering (SPS) afin d'obtenir des céramiques transparentes en infrarouge de qualités comparables à celles des produits commerciaux préparés par CVD. Nous avons également étudié la synthèse d'autres compositions, telles que les sulfures ternaires CaLa_2S_4 et BaLa_2S_4 qui transmettent plus loin dans l'infrarouge.

Dans un second temps, nos travaux ont porté sur les matériaux sulfures et oxysulfures dopés par des métaux de transition ou des terres rares dans le but d'en étudier les propriétés de luminescence (up-conversion, down-conversion et effet laser aléatoire).

Une étude préliminaire a été réalisée sur les poudres de sulfure de zinc dopées par du Fe^{2+} . L'objectif est de développer des sources infrarouges dans la première fenêtre atmosphérique de 3-5 μm . Nous nous sommes ensuite intéressés au composé oxysulfure de lanthane co-dopé $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ pour l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques. Le principe de cette amélioration est de modifier le spectre solaire, par la down conversion ou/et l'up conversion, pour mieux l'adapter aux réponses de ces cellules photovoltaïques.

Le manuscrit s'articule ainsi autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre permet de présenter le contexte de cette étude en motivant le choix des matériaux et des techniques de fabrication.

Le second chapitre est consacré aux principales techniques expérimentales de caractérisations utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre détaille la préparation des poudres précurseurs (ZnS , CaLa_2S_4 , BaLa_2S_4 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$) suivant deux voies de synthèse: la précipitation en solution aqueuse et la synthèse par combustion.

Le quatrième chapitre présente l'étude de la densification par Hot Pressing et Spark Plasma Sintering de la poudre de ZnS dont la synthèse est décrite au chapitre 3.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur les propriétés de luminescence des poudres de ZnS et $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopées soit par des terres rares, soit par des métaux de transition. L'objectif est de démontrer l'intérêt de ces matériaux à faible énergie de phonons pour obtenir de hauts rendements quantiques

Chapitre I

Etat de l'art des céramiques

transparentes dans l'infrarouge

Chapitre I

Etat de l'art des céramiques transparentes dans l'infrarouge

I.1.	Céramiques Infrarouge pour l'optique passive	16
I.1.1.	Motivations	16
I.1.2.	Sélection du matériau infrarouge.....	20
I.1.3.	Historique (matériaux pour la fenêtre 8-14 μm).....	25
I.1.4.	Matériaux existants	28
I.2.	Céramiques infrarouge pour l'optique active	31
I.2.1.	Céramiques laser	31
I.2.2.	Les phénomènes d'up-conversion et de down-conversion dans des matériaux luminescents	40
I.3.	Conclusion	46

I. Etat de l'art des céramiques transparentes dans l'infrarouge

Ce premier chapitre décrit l'état de l'art des céramiques transparentes dans l'infrarouge et leurs applications dans les domaines de l'optique passive et de l'optique active.

La première partie est consacrée aux céramiques pour l'optique passive ; à l'aide du spectre de transmission atmosphérique dans l'infrarouge et de l'émission du corps noir, nous décrivons leur développement majeur dans le domaine militaire et plus particulièrement l'aéronautique avec la protection de dispositifs infrarouges. Après avoir rappelé les critères, d'un point de vue vibrationnel puis d'un point de vue structural et optique, auxquels doivent satisfaire les matériaux, nous présenterons un bref historique des matériaux existants sur le marché international pour la fenêtre 8-14 μm . Les propriétés physiques des matériaux céramiques les plus performants seront présentées.

Dans une deuxième partie, nous présenterons deux applications majeures des céramiques pour l'optique active, à savoir le développement de nouveaux matériaux lasers et celui de nouveaux matériaux luminescents pour l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques par des phénomènes de conversion d'énergie (up-conversion et down-conversion). Les principes de ces phénomènes seront détaillés dans le cas du co-dopage Yb^{3+} , Er^{3+} .

I.1. Céramiques Infrarouges pour l'optique passive

I.1.1. Motivations

Tous les objets se trouvant au-dessus de la température zéro absolu (-273 °C ou 0 K) émettent des rayonnements infrarouges. Ces rayonnements peuvent être mesurés afin de déterminer la température d'un objet dans un laboratoire ou dans une entreprise, ou encore pour l'observation de cibles dans le domaine militaire. Les missiles infrarouges utilisent ces rayonnements pour se focaliser sur les réacteurs d'un avion et atteindre leur cible.

La tête de ces missiles nécessite un dôme transparent en infrarouge qui protège d'un milieu hostile un délicat dispositif d'optiques et un détecteur infrarouge. Le dôme doit donc pouvoir faire face à un échauffement rapide lorsque le missile est lancé et doit également résister à l'érosion par les gouttelettes de pluies et les poussières rencontrées dans l'atmosphère lors du transport du missile sous les ailes de l'avion.

Pour ce type d'applications, nous verrons par la suite que les céramiques possèdent des avantages certains du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques par rapport à d'autres matériaux transmettant également dans le domaine de l'infrarouge comme certains verres, vitrocéramiques ou monocristaux.

I.1.1.1. Spectre électromagnétique et fenêtre atmosphérique

Les rayonnements électromagnétiques sont caractérisés par leur fréquence ν (nombre d'oscillations du champ électromagnétique par seconde) ou leur longueur d'onde λ (distance entre deux maxima du champ électromagnétique). La vitesse de la lumière, c , est le produit de la fréquence et de la longueur d'onde :

$$c = \lambda \nu \quad \text{Eq. I-1}$$

La vitesse de la lumière dans le vide est égale à $2,997\ 924\ 58 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. L'énergie, E , d'un photon (la plus petite particule composant les ondes électromagnétiques) est proportionnelle à la fréquence, et donc inversement proportionnelle à la longueur d'onde :

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad \text{Eq. I-2}$$

où h est la constante de Planck égale à $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.

Par la suite, les longueurs d'onde en infrarouge seront généralement exprimées en micromètres, μm (10^{-6} m), alors que dans le visible l'échelle du nanomètre sera plus appropriée, nm (10^{-9} m).

Le spectre de transmission atmosphérique, fait apparaître les absorptions de divers constituants atmosphériques (Figure I-1). Lorsque la transmittance est de 100%, le milieu est entièrement transparent et lorsqu'il est opaque, le seuil est de 0%. Il existe une fenêtre de transparence dans le visible (0,4-0,75 μm) et plusieurs autres dans le domaine de l'infrarouge. Les deux plus importantes fenêtres pour la détection de rayonnements infrarouges sont situées dans la fenêtre dite du *lointain infrarouge* comprise entre 8 et 14 μm et la fenêtre dite du *moyen infrarouge* entre 3 et 5 μm . La fenêtre 3-5 μm est interrompue par une forte bande d'absorption due au dioxyde de carbone vers 4,3 μm . La transmission varie en fonction de la distance parcourue, de l'altitude ainsi que de l'humidité.

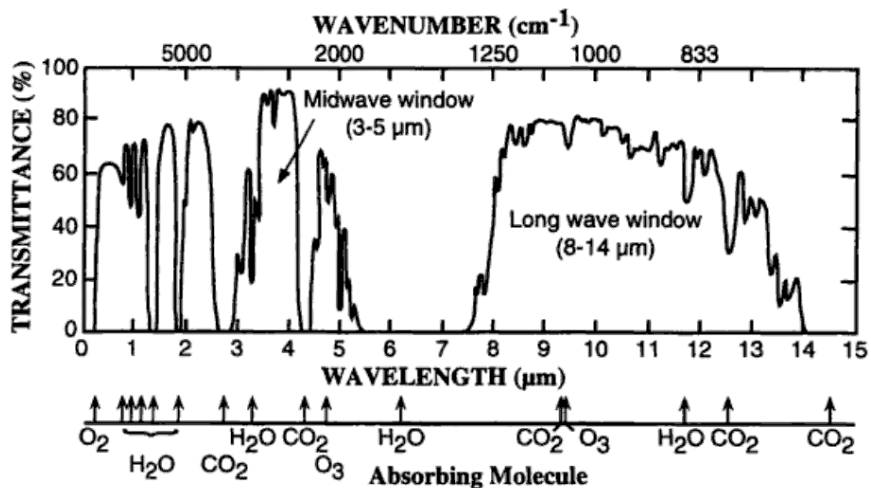


Figure I-1 Spectre de transmission atmosphérique en infrarouge enregistré sur un parcours horizontal de 1,8 km au niveau de la mer avec 40% d'humidité [1].

L'échelle de nombre d'onde, exprimé en cm^{-1} , située en haut de la Figure I-1, est définie comme étant inversement proportionnelle à celle de la longueur d'onde :

$$\text{Nombre d'onde} = 1 / \lambda$$

Eq. I-3

Il est intéressant de remarquer que l'énergie est directement proportionnelle au nombre d'onde et donc qu'un photon émis à 5000 cm^{-1} possède cinq fois l'énergie d'un photon émis à 1000 cm^{-1} .

I.1.1.2. Emission du corps noir

Un corps noir absorbe tous les rayonnements atteignant sa surface. A une température constante, mais thermiquement isolé de son environnement, il doit émettre la même quantité d'énergie que celle qu'il absorbe. En conclusion, un corps noir est un parfait émetteur ainsi qu'un parfait absorbeur. Les objets réels habituellement observés ne sont pas des corps noirs, mais de manière qualitative leur comportement s'en rapproche. Par exemple, le corps humain représente environ 98% de l'émission d'un corps noir alors qu'une feuille de papier blanc en représente 95%.

D'après la *loi de Stefan-Boltzmann*, l'existance (ou émittance) est définie comme étant la puissance totale rayonnée par unité de surface dans le demi-espace libre du corps noir. Elle s'exprime par la formule suivante :

$$\text{Exitance} = M = \sigma T^4 \qquad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,670 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \qquad \text{Eq. I-4}$$

où k est la constante de Boltzmann ($1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), c est la vitesse de la lumière, h est la constante de Planck et T est la température en Kelvin (K).

La puissance rayonnée d'un corps noir dépend de la longueur d'onde ainsi que de la température. La relation prenant en compte la variation de la longueur d'onde est celle formulée par la *distribution de Planck* :

$$M_\lambda = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda k T} - 1} \right) = \frac{3,74177487 \times 10^8}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{1,43876866 \times 10^4 / \lambda T} - 1} \right) \qquad \text{Eq. I-5}$$

où M_λ , appelée *exitance spectrale* (ou émittance spectrale), est la puissance d'un corps noir émise par unité de surface et fonction de la longueur d'onde. Elle s'exprime en $W.m^{-2}.\mu m^{-1}$ lorsque la longueur d'onde est exprimée en micromètre.

D'après la Figure I-2, quelque soit la longueur d'onde à laquelle on se trouve, l'existance augmente en fonction de la température. De plus, le maximum du pic de l'existance se déplace vers les petites longueurs d'onde avec l'augmentation de la température.

Pour des températures supérieures à 100 K, la longueur d'onde du maximum de l'émission, notée λ_{\max} , est donnée par la loi de déplacement de Wien :

$$\lambda_{\max} T \approx 2,878 \times 10^{-3} \text{ m.K} \quad \text{Eq. I-6}$$

D'après l'équation Eq.I-6, les objets se trouvant à température ambiante possèdent une émission maximale dans le lointain infrarouge alors que le fluide à environ 500°C d'un moteur à réaction aura son émission maximale dans le moyen infrarouge.

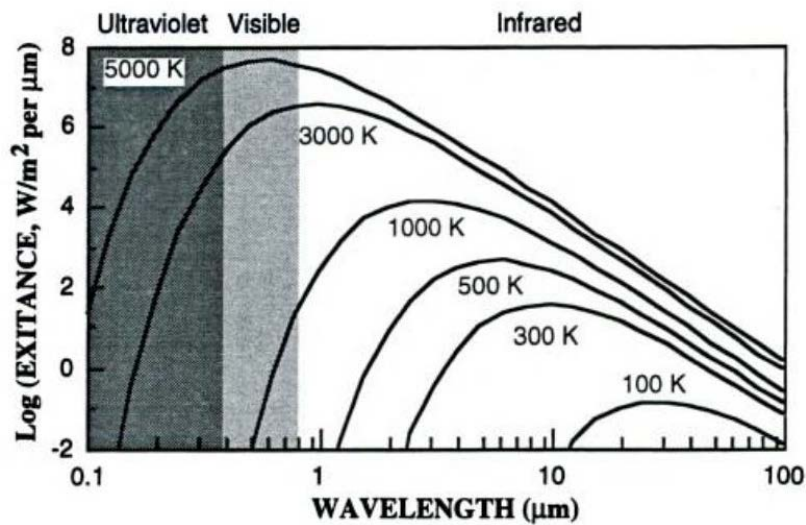


Figure I-2 Distribution de Planck de la lumière émise par un corps noir. L'axe des ordonnées est en watts par mètre carré par micromètre de la longueur d'onde à laquelle la surface du corps noir émet. Il faut noter que les deux axes sont logarithmiques.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'aire sous chaque courbe (Figure I-2), l'exitance totale peut être déterminée. L'aire d'un intervalle de longueurs d'onde donne l'énergie émise dans ce même intervalle de longueurs d'onde :

$$\text{Exitance totale} = \int_0^{\infty} M_{\lambda} d\lambda \quad \text{Exitance} (\lambda_1 \text{ à } \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_{\lambda} d\lambda \quad \text{Eq. I-7}$$

D'après le Tableau I-1, à température ambiante (300 K), l'émission du corps noir se trouve être nettement plus importante dans le domaine du lointain infrarouge que dans le moyen infrarouge. Vers 600 K, les régions 3-5 μm et 8-14 μm possèdent des exitances comparables. Enfin à 2000 K, l'exitance dans le moyen infrarouge est nettement supérieure à celle dans le lointain infrarouge.

Température (K)	Exitance (W/m ²)		
	3-5 μm	8-10 μm	8-14 μm
300	5,9	61,1	172,6
600	1719	957	1937
2000	1,60 x 10 ⁵	1,07 x 10 ⁴	1,86 x 10 ⁴

Tableau I-1 Exitance du corps noir dans différentes fenêtres infrarouges à différentes températures.

Par comparaison, l'énergie disponible dans les fenêtres 8-10 μm et 8-14 μm montre que la portion 8-10 μm de la fenêtre possède seulement un tiers à un demi de l'énergie totale disponible dans le lointain infrarouge pour un corps noir se trouvant entre 300 et 2000 K. D'où l'intérêt d'avoir une fenêtre transmettant jusqu'à 14 μm.

I.1.2. Sélection du matériau infrarouge

I.1.2.1. Du point de vue vibrationnel

Les rayonnements infrarouges sont généralement absorbés du fait qu'ils stimulent des vibrations atomiques au sein du matériau. Le modèle de vibration d'une molécule diatomique peut donc permettre de comprendre la limitation de la transmission infrarouge (Figure I-3).

Prenons deux atomes de masses m_1 et m_2 reliés par un ressort possédant une constante de force k_f . Lorsque la liaison est étirée de sa position d'équilibre (statique), r_e , à la distance $r = r_e + q$, sa force de rappel est proportionnelle au déplacement q :

$$\text{Force de rappel} = -k_f q \qquad k_f = \text{constante de force} \qquad \text{Eq. I-8}$$

Plus la liaison est étirée, plus la force de rappel est grande.

Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont alors exprimés de la manière suivante :

$$\text{Niveaux d'énergie vibrationnelle} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\omega \qquad \text{Eq. I-9}$$

où v est le nombre quantique vibrationnel (0, 1, 2, 3, ...), h la constante de Planck et ω est donné par :

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \qquad \text{Masse réduite} = \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{Eq. I-10}$$

Lorsque la masse des atomes est grande, la masse réduite est petite et les énergies de vibration sont faibles.

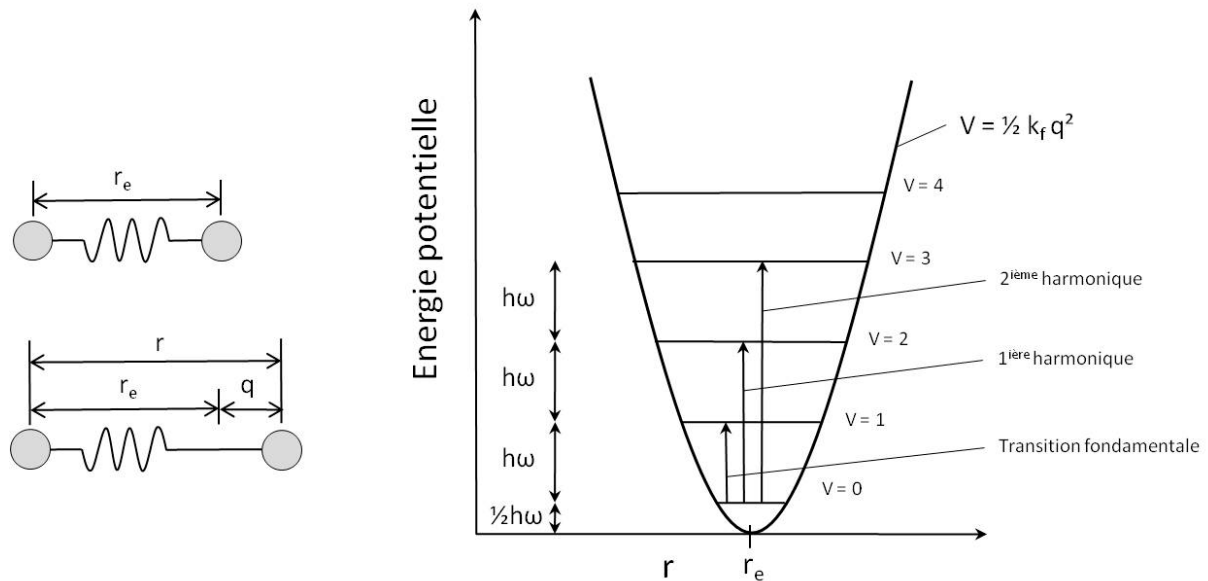


Figure I-3 A gauche : Modèle vibrationnel d'une molécule diatomique. A droite : Puits de potentiel pour un oscillateur harmonique.

Sur la partie droite de la Figure I-3, on peut constater que le plus petit niveau d'énergie vibrationnelle d'une molécule diatomique (état fondamental) possède une énergie de $\frac{1}{2} h\omega$ au-dessus du niveau le plus bas du puits de potentiel. Même lorsque la molécule se trouve à la température du zéro absolu, celle-ci vibre encore avec une énergie de $\frac{1}{2} h\omega$. Le premier état excité se trouve à une énergie $h\omega$ au-dessus de l'état fondamental, comme les intervalles existant entre les états excités qui le succèdent. La plus basse énergie infrarouge que peut absorber la molécule entre $v=0$ et $v=1$ est $h\omega$, et cette absorption est appelée "transition fondamentale". La molécule peut aussi aller du niveau d'énergie $v=0$ à $v=2$, cette transition sera alors appelée "première harmonique".

Les points clefs s'appliquant aux matériaux cristallins sont :

1. Les énergies vibrationnelles augmentent lorsque la constante de force de la liaison atomique augmente. *Les liaisons les plus fortes entraînent de plus hautes énergies vibrationnelles.*
2. Les énergies vibrationnelles augmentent lorsque la masse des atomes constituant la molécule diminue. *Les atomes les plus lourds ont donc de plus faibles énergies vibrationnelles.*

En général, les oxydes ne transmettent pas au-delà du proche infrarouge du fait qu'ils sont trop légers et qu'ils forment des liaisons fortes. Les fréquences de vibration sont alors trop grandes

pour permettre la transmission dans le lointain infrarouge. C'est pourquoi, les matériaux transmettant dans le lointain infrarouge (8-14 μm) sont généralement constitués d'ions soufre (S) ou sélénium (Se) à la place d'ions oxygène. Le soufre et le sélénium sont des atomes plus lourds que l'oxygène et ils forment des liaisons plus faibles. Ces deux facteurs rendent ainsi intéressants les matériaux ZnS et ZnSe pour la transmission dans le lointain infrarouge. Le sélénium qui est plus lourd que le soufre et qui forme des liaisons plus faibles permet d'étendre la transmission infrarouge vers des longueurs d'onde plus grandes.

Pour résumer, pour obtenir des matériaux transparents dans le lointain infrarouge, il faut des atomes lourds et des liaisons faibles. Mais il ne faut pas oublier les propriétés mécaniques qui elles sont liées à la force des liaisons. De ce fait, un compromis est à faire entre gagner en transparence dans le lointain infrarouge et présenter de bonnes propriétés mécaniques.

Un cas particulier est à noter, celui du diamant qui combine les meilleures propriétés mécaniques possibles avec une excellente transmission dans le lointain infrarouge. Le diamant possède une structure dérivée de la structure cubique à faces centrées (CFC), où les atomes de carbone en plus d'occuper les sommets du cube et les centres des faces, occupent quatre des huit sites tétraédriques. Il y a donc huit atomes par maille contre quatre pour une structure CFC classique. Les fréquences de vibrations fondamentales du diamant sont élevées puisque les atomes sont légers et les liaisons sont fortes. Cependant, la symétrie du cristal diamant est telle que les atomes qui vibrent n'absorbent pas l'énergie du champ électromagnétique dans le domaine du lointain infrarouge. Cela est dû au fait que la transition fondamentale est interdite et que les transitions de première et deuxième harmoniques sont relativement faibles (Figure I-4).

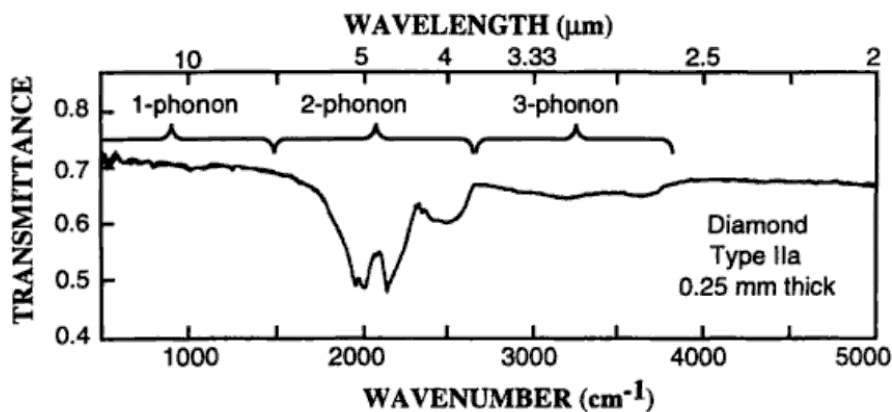


Figure I-4 Spectre de transmission infrarouge du diamant de type IIa [2].

Si la transition fondamentale n'était pas interdite par la symétrie, le diamant absorberait dans la région infrarouge et ne pourrait être utilisé pour les applications décrites précédemment.

I.1.2.2. Du point de vue structural et optique

La sélection ne s'effectue pas seulement en fonction de la masse des atomes et de la force des liaisons, mais elle dépend aussi de la structure du matériau polycristallin. Il est important de comprendre qu'un matériau polycristallin est composé d'un ensemble de monocristaux ou cristallites orientés aléatoirement. En conséquence, si la structure n'est pas tout à fait isotrope, des pertes optiques auront lieu à cause du phénomène de biréfringence provoqué par une variation de l'indice de réfraction entre les cristallites. Car celui-ci dépendra de l'orientation de chaque cristallite. Il est donc important en fonction des techniques utilisées de s'orienter vers des structures plutôt cubiques où les risques de diffusion seront réduits.

La diffusion aux joints de grains peut également être liée à la présence d'une phase secondaire d'indice de réfraction différent (Figure I-5). C'est pourquoi, il est très important de bien maîtriser les différentes étapes du procédé de fabrication afin d'éviter les éventuelles contaminations. Il faut aussi noter que l'épaisseur des joints de grains doit être négligeable afin que ceux-ci ne soient pas sources de diffusion.

La surface du matériau peut être source de diffusion lorsque celle-ci est rugueuse. Afin de palier à ce problème, de nombreuses techniques de polissage à l'aide de papiers abrasifs, de poudres ou de lasers sont disponibles.

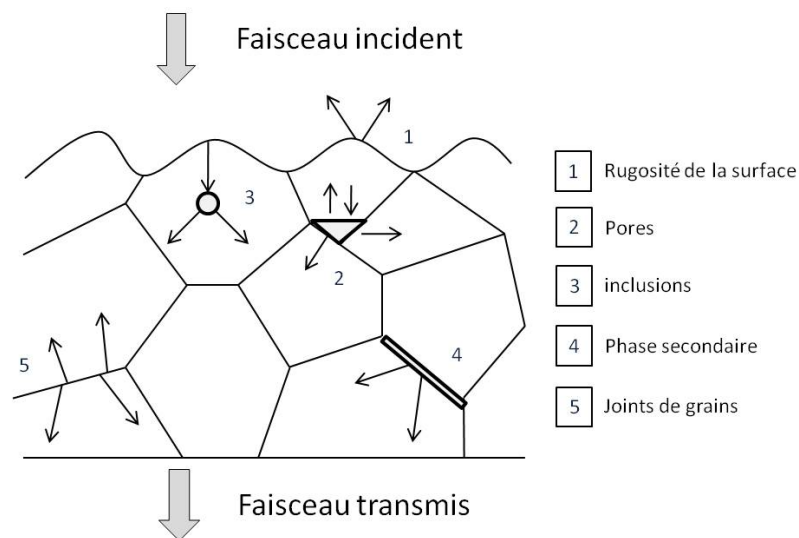


Figure I-5 Les différentes causes de perte d'intensité lumineuse lors d'un trajet de part et d'autre d'un matériau polycristallin

Enfin, les diffusions les plus importantes, d'après A. Ikesue [3], sont celles causées par la présence de pores et d'inclusions. Ces derniers, lorsqu'ils sont assimilés à de petites particules, peuvent être décrits par la loi de diffusion de Rayleigh (Eq. I-11) :

$$I \propto I_0 \frac{r^6}{\lambda^4} \quad \text{Eq. I-11}$$

où I est l'intensité du faisceau de lumière diffusée, I_0 est l'intensité du faisceau de lumière incidente et r est le rayon des particules.

D'après l'équation I-11, la transparence du matériau peut être conservée lorsque la taille de particules diffractées est très nettement inférieure à la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

En conclusion, pour qu'un faisceau lumineux puisse traverser un matériau polycristallin sans perte optique, il ne doit pas être dévié de sa trajectoire et perdre en intensité. Cela implique que la surface du matériau doit être plane et transmettre les rayonnements émis aux longueurs d'onde étudiées. De plus, le faisceau lumineux ne doit pas être perturbé au sein du matériau par une variation d'indice de réfraction. Il est donc très important de palier aux phénomènes de diffusion vus précédemment (rugosité de la surface, pores, inclusions, phase secondaire, joints de grains). Pour cela, nous verrons l'importance de la synthèse des poudres (chapitre III) et du frittage des poudres (chapitre IV).

Du point de vue optique, nos céramiques pourront être comparées à la transmission théorique approximée par la relation de Fresnel qui s'exprime en fonction de l'indice du milieu et en considérant les seules réflexions sur les surfaces externes de l'échantillon. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$T_{\max} = \frac{2n_1n_2}{n_1^2 + n_2^2} \quad \text{Eq. I-12}$$

Dans le cas du sulfure de zinc, le milieu 1 est l'air ($n_1 = 1$) et le milieu 2 traversé est la céramique de ZnS ($n_2 = 2,4$ dans le visible), on peut donc estimer la transmission maximale accessible, sans traitement antireflet, dans nos échantillons de l'ordre de $T_{\max} \approx 71\%$.

L'indice de réfraction sera un facteur de sélection puisqu'il permet de déterminer la transmission maximale du matériau à une longueur d'onde donnée (Figure I-6).

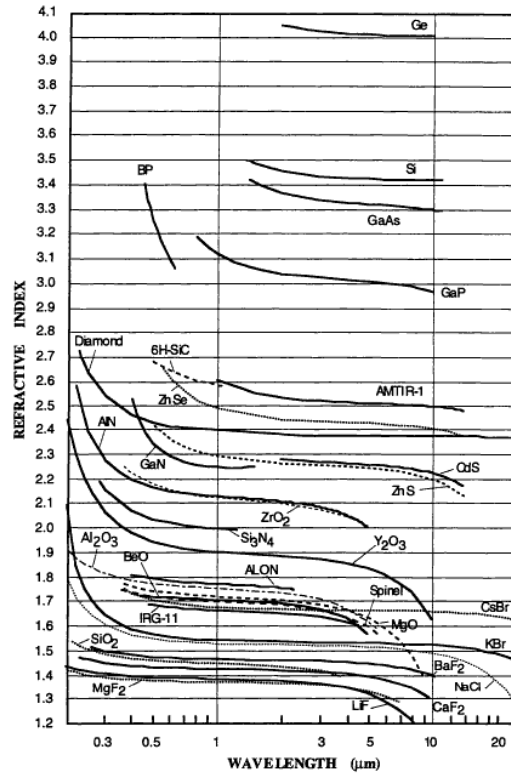


Figure I-6 Indice de réfraction de quelques matériaux transparents en infrarouge.

I.1.3. Historique (matériaux pour la fenêtre 8-14 μm)

ZnS, ZnSe

Dans les années 1950, sont apparus des besoins importants en matériaux transmettant l'infrarouge, possédant des propriétés optiques et mécaniques spécifiques à des applications pour le militaire et instruments commerciaux [4]. A l'époque, la récente invention du missile à « tête chercheuse » nécessitait un dôme résistant et transmettant l'infrarouge. Certaines propriétés du sulfure de zinc étaient déjà bien connues du fait de recherches antérieures en minéralogie. D'autres propriétés de ZnS et ZnSe furent mesurées dans les années 1950 à partir de monocristaux préparés à l'Air Force et dans des laboratoires industriels. En 1956, une équipe dirigée par William Pearsons à l'Eastman Kodak Hawk-Eye Works (Rochester, NY) appliqua la technique du « hot pressing » à la fabrication de céramiques transparentes à partir de poudres. Ce travail aboutit, dans les années 1960, à la commercialisation d'une série de six matériaux incluant le ZnS (Irtran[®] 2) et le ZnSe (Irtran[®] 4). Comme les matériaux préparés par hot pressing ne pouvaient pas être obtenus en grandes dimensions et souffraient de pertes optiques, l'Air Force décida vers 1970 d'opter pour une méthode alternative pouvant également être industrialisée. Dans la foulée, des matériaux très performants furent produits par la méthode de dépôt en phase vapeur (également appelé chemical

vapor deposition, CVD) par l'équipe de recherche de la société Raytheon (Waltham, MA) dirigée par James Pappis et subventionnée par l'Air Force. Les matériaux préparés par CVD remplacèrent ceux préparés par hot pressing dans quasiment tous les domaines d'applications en seulement quelques années. Dans le flot des contrats de l'Air Force dans les années 1970 jusqu'au début des années 1980, Raytheon produisit deux types de fenêtres et de dômes en sulfure de zinc (**Standard Grade** et **Elemental**), un type de ZnSe pour des fenêtres de laser CO₂ à haute énergie, et un matériau composite ZnS/ZnSe pour la fabrication de nacelles (ou pod) de désignation de cible et d'imagerie infrarouge utilisées sur les avions militaires. Le **Standard Grade** était préparé à partir de l'élément zinc sous forme vapeur et d'hydrogène sulfuré alors que l'**Elemental** était préparé à partir des éléments zinc et soufre sous forme vapeur. Les deux matériaux possédaient une très bonne transmission en infrarouge entre 7-10 µm avec toutefois une forte bande d'absorption à 6 µm causée par l'hydrure de zinc (ZnH₂) associé à une lacune de soufre entraînant une coloration dans le visible (allant de jaune à rouge) ainsi que des pertes optiques [5]. En 1980, au sein de Raytheon, le chercheur Chuck Willingham trouva le moyen d'améliorer le **Standard Grade** en réalisant un traitement supplémentaire par Hot Isostatic Pressing. Ce matériau, plus transparent que les précédents, fut nommé **Multispectral** et produit à grande échelle.

Raytheon fut le leader du marché de ZnS et ZnSe pendant plusieurs années, avant de le quitter dans les années 90, le laissant entièrement aux sociétés CVD Inc. et II-VI. D'autres compagnies vinrent par la suite profiter du marché en développant la méthode CVD. On compte aujourd'hui de nombreux distributeurs de ZnS et ZnSe.

CaLa₂S₄

A la fin des années 1970, une large enquête fut menée par la société General Electric et ses sous-traitants incluant également l'université de Pennsylvanie afin de déterminer de nouveaux matériaux [6] pouvant être utilisés en tant que dômes transmettant l'infrarouge entre 8-12 µm. Ces travaux reçurent des subventions de la part de la DARPA (Defense Advanced Research Agency) qui les liaient par des contrats avec l'ONR (Office of Naval Research). Une équipe dirigée par W.B. White de l'université de Pennsylvanie (University Park, Penna) poursuivit ces travaux, grâce à de nouveaux contrats avec l'ONR, sur des matériaux sulfurés de type AB₂S₄ et de structure Th₃P₄ [7-10]. L'ONR subventionna également la société Coors Porcelain (Golden, Colorado) pour la poursuite de ces travaux [11]. Par la suite, des efforts furent fournis pour le développement de CaLa₂S₄ comme dôme IR au sein du département de recherche de la compagnie Raytheon (Lexington, Mass.) sous contrats

avec la NWC (Naval Weapons Center) puis avec le "Missile Support Technology Block of the Navy Exploratory Development Program" [12-14]. Des travaux furent également financés en Angleterre par le ministère de la défense à la "Royal Signals and Radar Establishment" afin de développer un procédé de fabrication de céramiques de CaLa_2S_4 [15-18]. Ces recherches aboutissent vers la fin des années 1980 à deux techniques de fabrication de céramiques de CaLa_2S_4 , l'une proposée par les Américains et l'autre par les Anglais (décrites au Chapitre III). Des optiques de bonnes qualités furent obtenues par ces procédés mais la reproductibilité ne fut jamais totalement maîtrisée. C'est pourquoi, ce matériau ne fut jamais commercialisé.

CVD Diamant, Saphir

Des recherches furent orientées, dans les années 80, sur le diamant afin d'étudier la faisabilité d'optiques de bonnes qualités par la méthode CVD à partir de la décomposition d'un mélange CH_4/H_2 par l'utilisation d'un plasma produit par des micro-ondes.

Propriétés	CVD Diamant	ZnS CVD-HIP	Saphir
Transmission			
Ultra-violets	bonne	opaque	bonne
Visible	bonne	seulement pour MS	bonne
Proche infrarouge (1-2 μm)	bonne	seulement pour MS	bonne
Moyen Infrarouge (3-5 μm)	bandes d'absorption	seulement pour MS	bonne
Lointain Infrarouge (8-14 μm)	bonne	bonne	opaque
Micro-ondes	bonne	haute réflexion	haute réflexion
Dureté (kg/mm^2)	9000	160-250	2200
Force mécanique (MPa)	≥ 200	70-100	$\sim 300-700$
Coeff. de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1})	1	7	6
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	2300	19-27	36
Figure de mérite (10^3W.m)	380	3	4
Constante diélectrique	5,7	8,35	9,39 (E c) 11,58 (E \perp c)
Facteur de perte	$< 0,00015$	0,0024	0,00005 (E c) 0,00006 (E \perp c)

Tableau I-2 Comparaison des propriétés du diamant avec celles d'autres matériaux de fenêtre infrarouge [25]

Le Tableau I-2 répertorie les propriétés mesurées du diamant préparé par CVD à celles du ZnS Multispectral et du saphir. Le diamant est le matériau le plus dur, sa dureté est nettement supérieure à celle des deux autres matériaux. Le diamant possède la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux à partir de la température ambiante (5 fois plus élevée que le cuivre). La figure de

mérite du diamant est 100 fois supérieure à celles de ZnS et du saphir, signifiant que le diamant est 100 fois plus résistant aux chocs thermiques. Le diamant est aussi un meilleur transmetteur des micro-ondes que ZnS et le saphir car il possède une constante diélectrique plus faible. Une faible constante diélectrique se traduit aussi par de faibles pertes par réflexion.

Lorsque le diamant fut identifié comme étant un matériau viable en tant que fenêtre infrarouge (Figure I-4 et Tableau I-2), de nouveaux programmes de recherches furent menés. Au milieu des années 1990, le programme de la Navy se focalisa sur la fabrication de dômes en diamant. Le but principal était de produire des optiques en diamant de haute qualité, polis, avec une couche anti-reflet, un diamètre de 60 mm et une épaisseur de 1,5 mm. Le contrat fut attribué à la société Raytheon qui apparut comme le meilleur producteur de diamant de grande taille et de bonne qualité. Malgré de nombreux efforts, un contrat de trois ans (1996-1998) ne permit pas de produire des dômes polis.

Pour l'instant, le diamant reste un matériau intéressant pour une utilisation en tant que dôme de transmission infrarouge ; cependant il ne peut être préparé à un coût raisonnable et ne permet pas le polissage. C'est pourquoi, le sulfure de zinc reste un matériau de choix pour la fenêtre de transmission 8-12 μm . Toutefois, le mode de préparation CVD-HIP reste très long et très coûteux, ce qui a poussé les fabricants à essayer de trouver de nouvelles alternatives (Sumitomo Electric Co.). Ces dernières années, l'amélioration des techniques de synthèse a permis la préparation de nanopoudres très réactives, ce qui relance l'espoir d'obtenir des céramiques transparentes par frittage de poudres [31, 32].

Enfin, d'autres matériaux préparés par cristallogénèse ont également vu le jour pour des applications dans le lointain infrarouge comme le germanium [33], le silicium [34], le phosphore de gallium [34, 35] ou l'arséniure de gallium [34, 36].

I.1.4. Matériaux existants

Nous avons listé, ci-dessous, les caractéristiques des principaux matériaux céramiques de la fenêtre 8-14 μm (Figure I-7) et quelques propriétés physiques sont répertoriées dans le Tableau I-3.

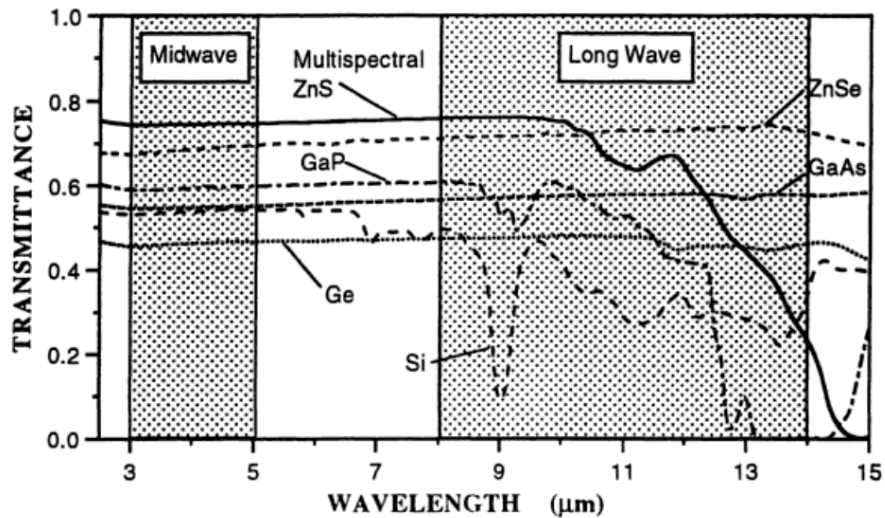


Figure I-7 Matériaux potentiels de fenêtre infrarouge pour applications en extérieur. L'épaisseur des échantillons est de: 5,2 mm pour ZnS; 7,1 mm pour ZnSe; 3,0 mm pour GaP; 0,65 mm pour GaAs; 2,8 mm pour Si et 2,8 mm pour Ge.

I.1.4.1. Germanium:

Il possède une faible absorption dans la fenêtre du proche et lointain infrarouge, mais son indice de réfraction élevé entraîne de fortes réflexions et une transmission d'environ 50%. C'est pourquoi, ce matériau nécessite un traitement antireflet. Avec son faible band gap, le Ge devient conducteur et absorbe fortement quand la température dépasse les 100°C ce qui l'empêche d'être utilisé pour la fabrication de dômes. De plus, c'est un élément rare et onéreux.

I.1.4.2. Silicium :

C'est un bon matériau pour la fenêtre du moyen infrarouge avec une forte absorption intrinsèque dans la fenêtre de l'infrarouge lointain. Comme le germanium, le silicium est très réfléchissant et nécessite également un traitement antireflet. Il devient absorbant au-dessus de ~250°C en raison de la création de porteurs de charges.

I.1.4.3. Arséniure de gallium :

Il possède de très bonnes propriétés optiques dans les fenêtres du moyen et du lointain infrarouge, mais sa température limite d'utilisation est de ~460°C. Sa haute réflectivité nécessite également un dépôt anti-reflet. La fabrication de ce matériau est complexe.

I.1.4.4. Phosphure de gallium :

Ce matériau présente une bonne transmission jusqu'à 9 μm et ne couvre donc pas la fenêtre atmosphérique de 8-12 μm . Le phosphure de gallium, comme l'arséniure de gallium, le silicium et le germanium, présente d'importantes variations d'indice de réfraction en fonction de la température, causant des distorsions optiques quand un gradient de température existe au sein du matériau. Sa résistance à l'érosion est similaire à celle du sulfure de zinc, c'est-à-dire relativement faible. Le phosphure de gallium nécessite également un traitement antireflet et une bonne protection pour des applications extérieures.

I.1.4.5. Séléniure de zinc :

Le séléniure de zinc peut également être utilisé dans les deux fenêtres infrarouges 3-5 μm et 8-12 μm . Il présente une excellente transmission du visible jusqu'à l'infrarouge lointain mais c'est un matériau tendre avec une très mauvaise résistance à l'érosion ainsi qu'aux chocs thermiques.

I.1.4.6. Sulfure de zinc :

Il existe trois produits commerciaux de sulfure de zinc appelés Standard Grade, Multispectral et Elemental. Tous les trois possèdent une très bonne transmission dans la fenêtre 8-10 μm ; au-delà de celle-ci apparaissent des absorptions. Le Standard Grade possède de nombreuses bandes d'absorption dans le moyen infrarouge, à l'inverse du Multispectral et de l'Elemental qui transmettent bien. L'avantage du sulfure de zinc est qu'il peut être utilisé jusqu'à des températures allant jusqu'à 800°C. En plus de cela, il possède une bonne résistance aux chocs thermiques. Par contre, sa résistance à l'érosion est assez faible et il nécessite donc une protection supplémentaire.

	Dureté Knoop HK (kg/mm ²)	Coeff. de dilatation thermique α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Module de Young E (GPa)	Conductivité thermique k (W/m.K)	Coeff. de Poisson N sans unité	Contrainte mécanique S (MPa)
ZnS (Multispectral)	160	7,0	88	27	0,32	70
ZnS (Standard)	250	7,0	74	19	0,29	100
ZnSe	105	7,6	70	16	0,28	50
Diamant [face (111)]	9000	0,8	1143	2000	0,07	200
GaAs (monocristal)	700	5,7	83	55	0,31	100
GaP (monocristal)	840	5,3	103	110	0,31	110
Ge	850	6,1	103	59	0,28	90
Si	1150	2,6	131	163	0,28	120

Tableau I-3 Quelques propriétés physiques de matériaux ayant des applications dans le lointain infrarouge [30]

I.2. Céramiques infrarouges pour l'optique active

I.2.1. Céramiques laser

I.2.1.1. Histoire du laser

Albert Einstein réalise en 1917 que trois types d'interactions existent entre la lumière et la matière :

- l'absorption de la lumière par la matière
- l'émission spontanée de la lumière par la matière excitée
- l'émission stimulée (à la base du fonctionnement des lasers).

Au cours de la seconde guerre mondiale, les Etats-Unis travaillèrent sur la mise au point de radar (acronyme de RAdio Detecting And Ranging) de précision pour des applications en détection et télémétrie radio. Dans ce but, Charles Townes (Bell Laboratories, US) tenta de construire des émetteurs de micro-ondes à plus haute fréquence (24 GHz) que ceux utilisés à l'époque [37]. C'est en 1947, alors qu'il travaillait pour l'Université de Columbia qu'il se rendit compte de la nécessité de posséder une nouvelle source de micro-ondes afin de pouvoir faire des études spectroscopiques plus poussées de molécules.

Dans les années qui suivirent, les travaux furent orientés vers les techniques d'amplification stimulée employées dans la région des micro-ondes, les MASERs ou "Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation", pour des applications en tant qu'amplificateurs sensibles pour les receveurs de micro-ondes. Le premier maser fut construit en 1954 par C. Townes (avec ses étudiants J. P. Gordon et H.J. Zeiger). Celui-ci utilisa l'inversion de population entre deux niveaux d'énergies moléculaires de l'ammoniac pour amplifier les radiations à une longueur d'onde de 1,25 cm. L'idée novatrice fut de placer le milieu amplificateur dans une cavité résonante pour obtenir une oscillation même de faible gain, le point fondamental étant que le gain par émission stimulée devait être suffisant pour compenser les pertes de la cavité. En parallèle, les soviétiques N.G. Basov et A.M. Prokhorov menèrent des activités de recherches sur la fabrication d'un maser.

Au cours des années qui suivirent, de nombreux masers furent fabriqués. Tous fonctionnant dans le domaine des micro-ondes, le pas vers le domaine de la lumière visible et de ses courtes longueurs d'onde semblait infranchissable. Les chercheurs entrevoyaient les possibilités d'un maser optique mais non sa conception et sa fabrication.

Le problème majeur était de trouver le moyen de produire et d'entretenir un phénomène stimulé et d'amplification lumineuse pour faire fonctionner un laser. Pour cela, il fallut trouver le

moyen de maintenir une majorité d'atomes à l'état excité grâce à un mécanisme de pompage électrique, chimique ou optique. En 1950, A. Kastler et J. Brossel avaient mis en évidence le phénomène de pompage optique mais c'est en 1956 que N. Bloembergen proposa un pompage optique à trois niveaux. Cela aboutit à l'utilisation d'un pompage optique utilisant des cristaux de rubis. En 1958, A. Schawlow et C. Townes proposèrent une extension au principe du maser pour des émissions dans l'infrarouge et le visible avec l'utilisation d'un résonateur optique de Fabry-Perot. Cependant, ils ne réussirent pas à trouver le matériau adapté ou les moyens de l'exciter pour atteindre une population suffisante de l'état excité. Ceci fut accompli par Theodore Maiman (Figure I-8) en mai 1960 lorsqu'il fabriqua le premier **laser à solide** impulsif constitué d'un rubis rose (cristal d'alumine ou corindon, Al_2O_3) artificiel cylindrique dopé avec 0,05% environ d'ions chrome Cr^{3+} et pompé optiquement par une lampe flash hélicoïdale l'entourant. Les extrémités des faces du rubis étaient recouvertes d'une couche d'argent afin que la lumière monochromatique ainsi piégée dans le milieu actif puisse être amplifiée à chaque réflexion avant de s'en échapper par un minuscule orifice. Un faisceau d'énergie monochromatique cohérent, concentré et rectiligne fut obtenu à une longueur d'onde de 694 nm.

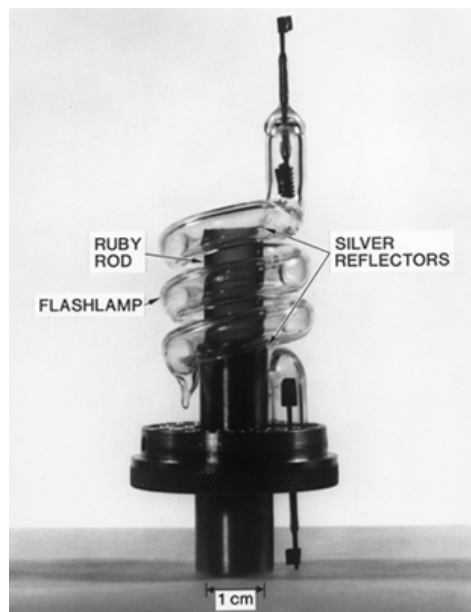


Figure I-8 Le premier laser réalisé par Maiman à "Hughes Research Laboratories" in Malibu, California (Photo de HRL Laboratories, LLC)

T. Maiman donna le nom Laser, par analogie au Maser, comme étant l'abréviation de "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation".

Développements d'autres types de lasers :

- En 1961, A. Javan (élève de C. Townes) construit le premier **laser à gaz** continu émettant dans le rouge à 632,8 nm. Le milieu actif est alors constitué par des atomes de néon au sein d'un mélange gazeux d'hélium (85%) et de néon (15%) sous faible pression. L'inversion de population s'effectue au sein des atomes de néon par une décharge électrique dans les gaz qui porte une fraction des atomes d'hélium dans des états métastables. Les atomes d'hélium se désexcitent par collisions avec les atomes de néon et leur transmettent leur excès d'énergie.
- En 1962, R. Hall construit le premier laser à semi-conducteur (AsGa) émettant dans le proche infrarouge à 850 nm.
- En 1964, J.E. Geusic, H.M. Markos et L.G. Van Uiteit fabriquent le laser Nd:YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ dopé par le néodyme Nd^{3+}) émettant dans le proche infrarouge (1064 nm) et dans le vert (532 nm) lorsqu'il est doublé. Ce laser reste encore aujourd'hui l'un des plus utilisés.
- En 1964, K. Pattel fabrique un laser à gaz carbonique pouvant émettre dans l'infrarouge à 10,6 μm . Le milieu actif est constitué par des molécules de gaz carbonique au sein d'un mélange de gaz carbonique, d'azote et d'hélium. Un pompage électrique est utilisé pour exciter les molécules d'azote qui se désexcitent ensuite par collisions avec les atomes de gaz carbonique en leur transférant leur excès d'énergie.
- En 1971, le premier laser à excimère est inventé par N. Basov, V.A. Danilychev et Y.M. Popov en utilisant le dimère Xe_2 excité par un faisceau d'électrons.
- En 1996, S. Nakamura fabrique la première diode laser bleu-ultraviolet qui trouva de nombreuses applications dans les supports de stockage optique.

I.2.1.2. Principe du laser

I.2.1.2.1. Emission spontanée

Un atome situé dans un état excité E_2 peut se désexciter vers un niveau E_1 sous l'effet d'une onde électromagnétique incidente en émettant un photon. Le signal est alors amplifié lorsque le photon du niveau E_2 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.

I.2.1.2.2. Inversion de population et effet laser

L'effet laser, conséquence du phénomène d'émission stimulée à grande échelle, entraîne la production d'une émission intense, spatialement et temporairement cohérente. Pour provoquer cet effet, la loi de Boltzmann, selon laquelle, à l'équilibre thermique, les atomes peuplent majoritairement des niveaux d'énergie faible, ne doit plus être satisfaite. Pour cela les atomes doivent être maintenus dans un état excité (Figure I-9). Ce phénomène, appelé **inversion de population**, peut être induit par un pompage optique rendu possible par l'absorption d'ondes électromagnétiques issues d'une source d'énergie extérieure (lampes flash, diodes laser).

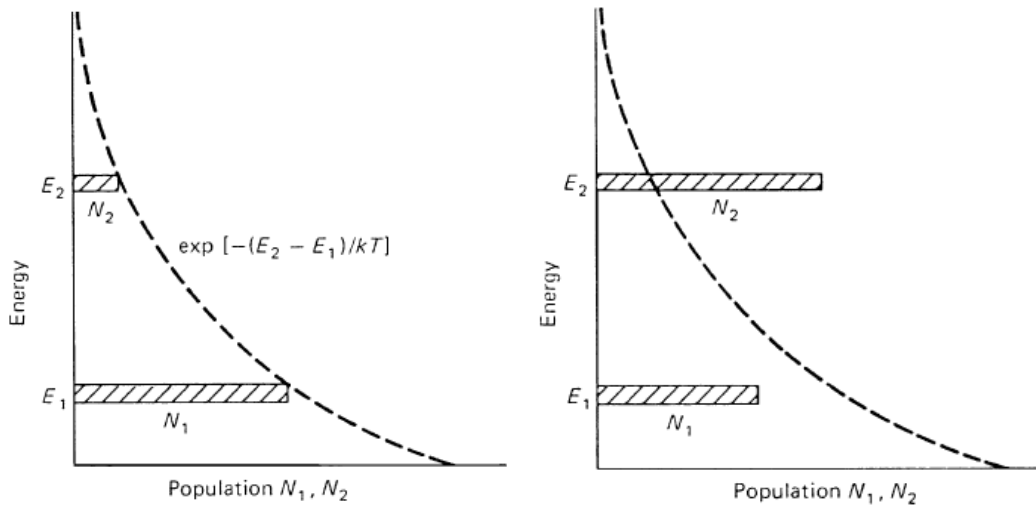


Figure I-9 A gauche : populations relatives sur deux niveaux d'énergie données par la relation de Boltzmann où le rapport des populations des niveaux E_2 et E_1 vaut à l'équilibre thermodynamique : $N_2/N_1 = \exp[-(E_2 - E_1)/kT]$ où k est la constante de Boltzmann et T la température. A droite : Inversion de population requise pour l'amplification optique. [37]

Le mécanisme précis aboutissant à l'inversion de population, c'est-à-dire $N_2 > N_1$, fait intervenir un ou plusieurs niveaux d'énergie intermédiaires entre E_1 et E_2 . Le phénomène d'inversion de population ne peut avoir lieu avec un schéma énergétique ne faisant intervenir que deux niveaux d'énergies.

Les lasers solides sont en général des systèmes à 3 ou 4 niveaux énergétiques.

Dans un système à 3 niveaux, les atomes sont excités de l'état fondamental E_1 vers un niveau énergétique E_3 grâce au pompage optique (W13). Les atomes alors présents à E_3 se désexcitent de manière non radiative et rapidement vers le niveau E_2 qui peut les piéger suffisamment longtemps,

de par sa durée de vie importante, pour obtenir une inversion de population entre les niveaux E_1 et E_2 (Figure I-10).

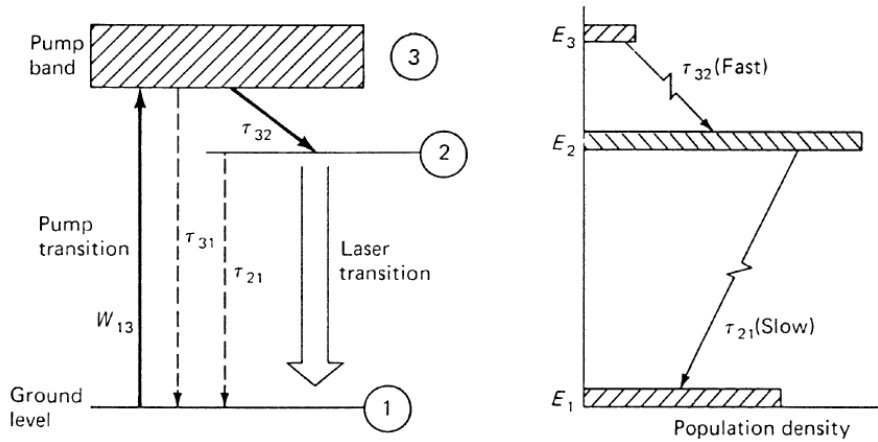


Figure I-10 Diagrammes simplifiés de niveaux d'énergie d'un système à trois niveaux. [37]

Remarque 1 : ce système à trois niveaux nécessite néanmoins de pomper la moitié de la population de l'état fondamental pour avoir une inversion de population. Ceci implique de très fortes énergies de pompage et bien souvent, un mode de fonctionnement pulsé.

Dans un **système à 4 niveaux**, les atomes sont excités du niveau fondamental E_0 vers le niveau E_3 par pompage optique. Les atomes alors présents à E_3 se désexcitent de manière non radiative et rapidement vers le niveau E_2 caractérisé par une durée de vie importante. Les atomes présents à E_1 se désexcitent de manière non radiative et extrêmement vite vers l'état fondamental E_0 . De ce fait, tous les atomes excités par la source extérieure se retrouvent sur les niveaux E_2 et le niveau E_1 est pratiquement vide, induisant une inversion de population entre les niveaux E_1 et E_2 (Figure I-11).

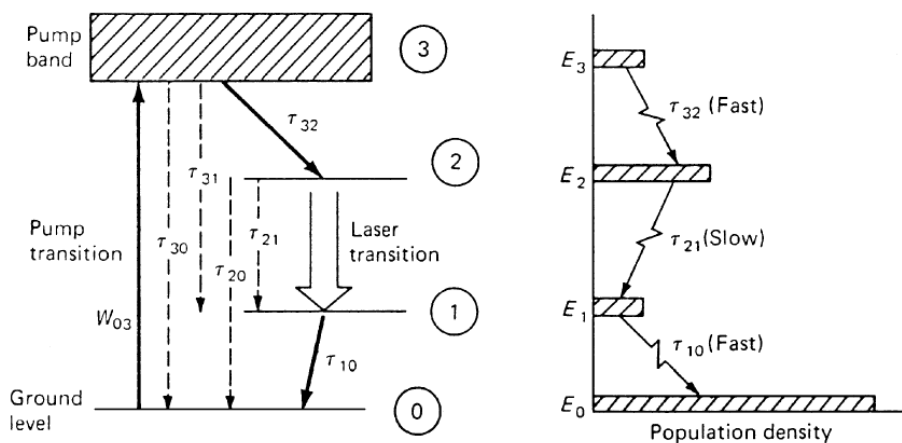


Figure I-11 Diagrammes d'énergies simplifiés de niveaux d'énergie d'un système à quatre niveaux. [37]

Remarque 2 : l'inversion de population se produit plus facilement pour un système à quatre niveaux qu'à trois niveaux, c'est pourquoi ils seront préférés.

Ainsi, qu'il s'agisse d'un système à 3 ou 4 niveaux, un pompage optique permettra l'inversion de population et l'apparition de l'effet laser.

I.2.1.2.3. Un milieu actif, une cavité et deux miroirs

Le milieu optiquement actif, qui a subi l'inversion de population et l'émission stimulée, est placé dans une cavité résonante constituée de deux miroirs disposés face à face (Figure I-12).

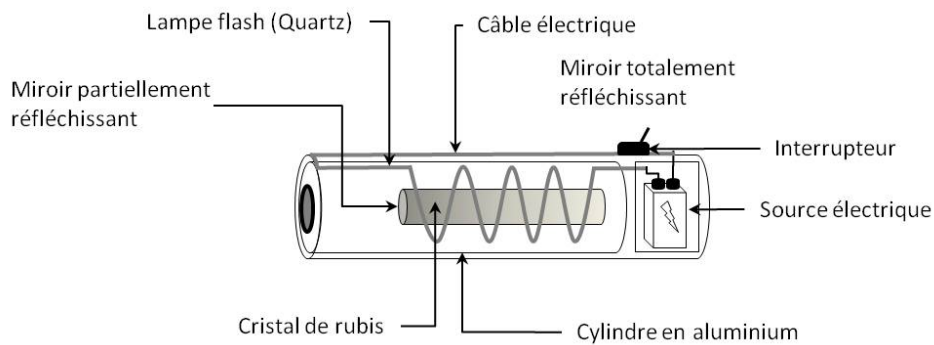


Figure I-12 Schéma d'un laser solide

Les photons effectuent des allers et retours au sein de la cavité avant de s'en échapper par une ouverture située sur le miroir partiellement réfléchissant pour former le faisceau laser. La longueur d'onde du faisceau émis dépend des dimensions de la cavité. En effet, la longueur d'onde des photons émis allant et venant dans la cavité et donnant lieu à l'effet laser doit être un diviseur entier de la longueur de la cavité. Sans cela, des interférences destructives se produiraient entre les ondes se propageant dans un sens et celles se propageant dans l'autre sens. Pour obtenir la longueur d'onde désirée, on peut donc jouer sur la longueur de la cavité.

I.2.1.3. Matériaux pour lasers solides

Les matériaux doivent posséder des émissions de fluorescence large pour être accordable (sources laser pour le moyen infrarouge) ou fine et intense (laser chirurgicaux) avec de fortes bandes d'absorption, et un rendement quantique raisonnable pour la transition de fluorescence désirée. Ces caractéristiques sont généralement présentes dans les matériaux solides (cristaux et verres) qui incorporent des éléments en petite quantité dans lesquels des transitions peuvent avoir lieu entre différentes orbitales internes et couches électroniques incomplètes. Par conséquent, les métaux de transition, la série des terres rares (lanthanides), et la série des actinides sont intéressants de ce point de vue. Les fines émissions de fluorescence, observées sur les spectres de cristaux dopés par

des terres rares, découlent du fait que les électrons impliqués dans ces transitions situées dans le domaine optique sont bloqués par les couches externes de la structure cristalline. Les transitions correspondantes sont similaires à celles d'électrons libres.

La plupart des lasers solides émettent des radiations dans le domaine spectral compris entre 400 nm et 3 μm correspondant aux transitions entre niveaux 4f-4f des terres rares et des niveaux 3d-3d des métaux de transition dopant les cristaux. Les propriétés spectroscopiques des lasers de transition déterminent la manière dont le système laser pourra être conçu et utilisé. Les lasers sont caractérisés par la durée de vie de leur niveau supérieur τ_f , leur section efficace d'émission σ , et la largeur de bande du gain $\Delta\nu$.

Pour les modes de fonctionnement à ondes entretenues (cw), le seuil du mode d'action des lasers est inversement proportionnel au produit $\sigma\tau_f$. Donc, la valeur de $\sigma\tau_f$ est un critère important selon lequel un laser peut opérer dans un mode entretenu cw. Pour un mode pulsé, le seuil devient indépendant de la durée de vie lorsque la durée des pulses de la pompe est bien plus petite que τ_f . En mode Q-switching [37], le temps de stockage de l'énergie avant le Q-switching est limité par la durée de vie du niveau supérieur, pendant que la section efficace d'émission détermine la magnitude du gain. Une durée de vie plus longue du niveau d'énergie supérieur permet l'utilisation d'une pompe à impulsion plus longue, augmentant ainsi l'énergie stockée.

La bande passante $\Delta\nu$ limite l'ajustement du domaine d'émission du système laser et détermine la largeur minimale d'impulsion qui peut être obtenue dans le cas d'un laser femtoseconde. Les ions des métaux de transition présentent généralement de larges bandes d'émission, qui offrent la possibilité d'un ajustement assez large de l'émission et la production de pulses de très courtes durées.

En plus d'avoir une combinaison favorable des paramètres décrivant les transitions laser, un matériau laser viable doit également pouvoir être pompé par des sources de pompage disponibles, comme les lampes flashes et les diodes lasers. Une large bande d'absorption sera requise pour qu'un pompage par lampe à arc soit efficace, tandis qu'une bande étroite de pompage sera acceptable pour le pompage par diode.

Les trois principaux critères de sélection d'une source laser solide sont :

- *la matrice hôte,*
- *les ions activateurs,*
- *la source à pompage optique nécessaire à son excitation.*

Dans cette partie, nous discuterons des deux premiers critères, c'est-à-dire, de la sélection de la matrice hôte et des ions activateurs.

I.2.1.3.1. Matrice et ions activateurs

I.2.1.3.1.1. Critères de sélection

En général, la matrice des lasers solides est soit un verre, un monocristal, une vitrocéramique ou bien encore une céramique. La matrice doit posséder de très bonnes propriétés optique, mécanique et thermique pour supporter des conditions expérimentales sévères lors de l'utilisation du laser. Les objectifs désirés requièrent une optique chimiquement inerte, possédant une haute dureté, affranchie de contraintes internes et de variations d'indice de réfraction, ayant une résistance aux radiations induites par les centres colorés et étant facile à produire.

Quant à l'ion activateur, sa taille et sa valence devront correspondre idéalement à l'ion de la matrice qu'il remplace. De plus, les ions se trouvant dans la matrice hôte devront posséder une grande durée de vie ainsi qu'une section efficace d'émission de l'ordre de 10^{-20} cm².

I.2.1.3.1.2. Atouts des céramiques par rapport aux autres matériaux

Les atouts des céramiques transparentes pour des utilisations en tant que sources lasers ont été montrés par des études antérieures réalisées sur des verres, vitrocéramiques, monocristaux et céramiques [3]. Les céramiques possèdent les caractéristiques requises pour être utilisées comme sources lasers. C'est un matériau pouvant être facilement mis en forme dans des dimensions variées. A cela s'ajoute un procédé de fabrication simple, facile à mettre en œuvre et moins onéreux que les procédés de fabrication des monocristaux, notamment du fait de ne pas passer par l'état fondu au cours de la synthèse. L'élaboration de ce type de matériau correspond donc tout à fait à une évolution logique d'économie de production tout en conservant, et même en améliorant, la qualité des matériaux lasers. En effet, au sein d'une céramique, le dopage est plus homogène et peut atteindre des concentrations plus élevées que dans les autres types de matériaux. De plus, du point de vue des propriétés mécaniques et thermomécaniques, les céramiques présentent les mêmes

avantages que les monocristaux, du fait de leur nature cristallisée, voire même, a priori, une meilleure résistance aux chocs thermiques.

Toutefois, il faut remarquer que seules les céramiques actuelles ayant une structure cristalline de type cubique permettent d'obtenir l'effet laser, ce qui peut être considéré comme une limite.

I.2.1.4. Sélection d'ions actifs

Pour l'étude de l'effet laser, nous nous sommes intéressés à la famille des chalcogénures et plus particulièrement au sulfure de zinc dopé par des métaux de transition (Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}). Les propriétés du sulfure de zinc ont été décrites précédemment (§ I.1.4) pour des applications passives. Ce matériau remplit également toutes les conditions requises pour être utilisé comme matrice de laser solide.

C'est au cours des années 1960-1970 que des études spectroscopiques [38-41] ont été menées sur des ions de métaux de transition insérés dans des semi-conducteurs II-VI. A l'époque, ces combinaisons ions/matrice étaient surtout utilisées dans les dispositifs fluorescents [40]. De plus, les ions de métaux de transition, qui créaient des niveaux intermédiaires dans la bande interdite du semi-conducteur, étaient considérés comme des impuretés indésirables qui réduisaient fortement la luminescence dans le domaine visible. Les travaux de recherche sur cette famille de matériaux comportaient une part importante de physique fondamentale (vérification des théories du champ cristallin). Aussi, il en a résulté une bibliographie importante concernant la position des niveaux d'énergie électronique de nombreux ions de métaux de transition dans des cristaux II-VI. En particulier, les transitions entre le premier état excité et le niveau fondamental des ions Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} provoquent une bande de luminescence dans le moyen infrarouge.

C'est seulement depuis 1995 que ces composés ont bénéficié d'un regain d'intérêt en tant que matériaux lasers pour le moyen infrarouge. Ainsi, des chercheurs du Lawrence Livermore Laboratory (qui ont utilisé les résultats précédents pour sélectionner leurs matrices et ions) ont étudié une nouvelle classe de matériaux laser, les chalcogénures de zinc (ZnSe , ZnS et ZnTe) dopés avec des ions de métaux de transition (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} et Fe^{2+}), afin d'évaluer leur potentialité pour la réalisation de sources lasers largement accordables à température ambiante dans le moyen infrarouge (entre 2 et 5 μm). Un effet laser dans $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$, vers 2,35 μm [42, 43] à

température ambiante, a été mis en évidence, et il est apparu que $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ était le candidat idéal pour une émission largement accordable dans la région 2-3 μm .

Suite à cette découverte, des travaux ont porté sur d'autres composés binaires et ternaires II-VI dopés Cr^{2+} , tels que $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ [44], $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnTe}$ [45, 46] et $\text{Cr}^{2+}:\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [47] dont le domaine spectral d'émission peut être ajusté en modifiant le paramètre x . Ces composés émettent dans un domaine spectral légèrement décalé par rapport à celui du $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, ce qui permet d'étendre le domaine de longueur d'onde accessible jusqu'à 3,1 μm . Toutefois, ces matériaux présentent des propriétés optiques (durée de vie radiative plus grande) et thermiques moins favorables que le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, ce qui justifie un développement moins important. Le fonctionnement d'un laser $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ a été mis en évidence à de plus grandes longueurs d'onde, dans la région 3,9-4,5 μm [48, 49]. Toutefois, cette émission n'a été observée qu'à basse température (180 K), car il existe une réduction importante de la fluorescence à température ambiante à cause d'un processus d'émission multi phonons.

D'autres composés II-VI dopés par des métaux de transition, tel que le $\text{Co}^{2+}:\text{ZnSe}$, présentent la même limitation et ne sont donc pas de bons candidats laser pour un fonctionnement à température ambiante. Toutefois grâce à leur section efficace d'absorption élevée et leur faible absorption dans l'état excité, ils peuvent être utilisés comme absorbants saturables dans des lasers impulsionnels émettant vers 1,5 μm [50].

Notre étude a consisté en l'étude de poudres de sulfure de zinc dopées Fe^{2+} . Leur synthèse et leurs propriétés spectroscopiques sont décrites au chapitre V.

1.2.2. Les phénomènes d'up-conversion et de down-conversion dans des matériaux luminescents

Les matériaux convertisseurs d'énergie peuvent être très intéressants pour l'amélioration du rendement des cellules solaires qui ont un rendement relativement faible. Les pertes énergétiques sont essentiellement causées par le fait que le spectre solaire ne correspond pas tout à fait avec l'absorption optimale du silicium à 1,1 μm . Pour cela, les phénomènes d'up-conversion et de down-conversion peuvent être utilisés pour «concentrer» le spectre solaire vers 1,1 μm et ainsi augmenter le rendement des cellules solaires.

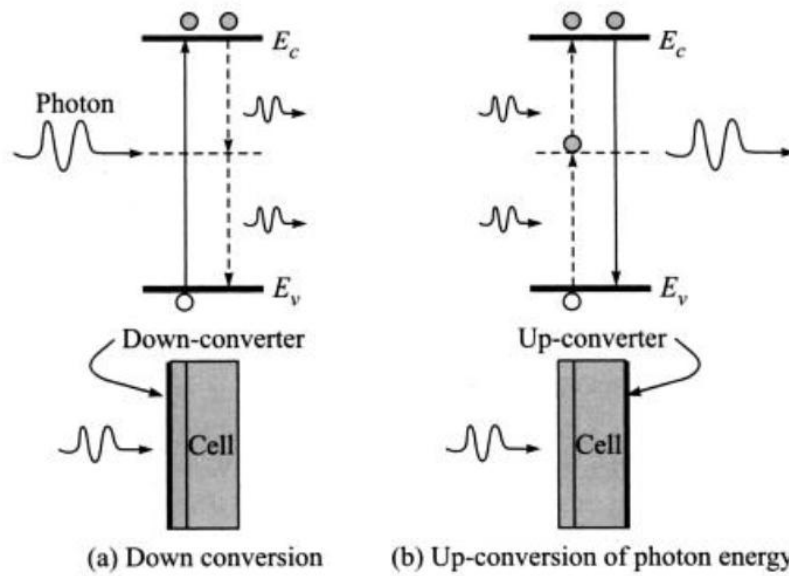


Figure I-13 Représentations schématiques des mécanismes de down-conversion (a) et d'up-conversion (b). [51]

Une couche mince déposée sur le dessus ou le dessous de la cellule permettra de convertir une partie du spectre solaire en transformant un photon d'un niveau d'énergie supérieur (down-conversion) ou inférieur (up-conversion). Le phénomène d'up-conversion permet de convertir deux photons absorbés de basses énergies en un photon d'énergie supérieur, alors que dans la down-conversion, un photon d'énergie supérieur est transformé en deux photons d'énergies inférieures (Figure I-13).

Les ions actifs les plus étudiés pour l'up-conversion et la down-conversion sont les ions trivalents des terres rares en raison de l'existence de nombreux niveaux d'énergie (Figure I-14). Cependant, le phénomène d'up-conversion a également été observé pour d'autres ions comme les ions de configuration $5f^n$ (U^{4+} et Np^{4+} dans $ThBr_4$) et les métaux de transition ($MgF_2 : Ni^{2+}$).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux matrices de type Re_2O_2S (Re = terre rare) connues pour leur stabilité chimique, leur insolubilité dans l'eau, leur haut point de fusion (2000-2200°C) ainsi que leurs très bonnes propriétés de luminescence [53-56]. Les études se sont portées sur l'oxysulfure de lanthane co-dopé par l'erbium et l'ytterbium. Les résultats seront présentés au chapitre V.

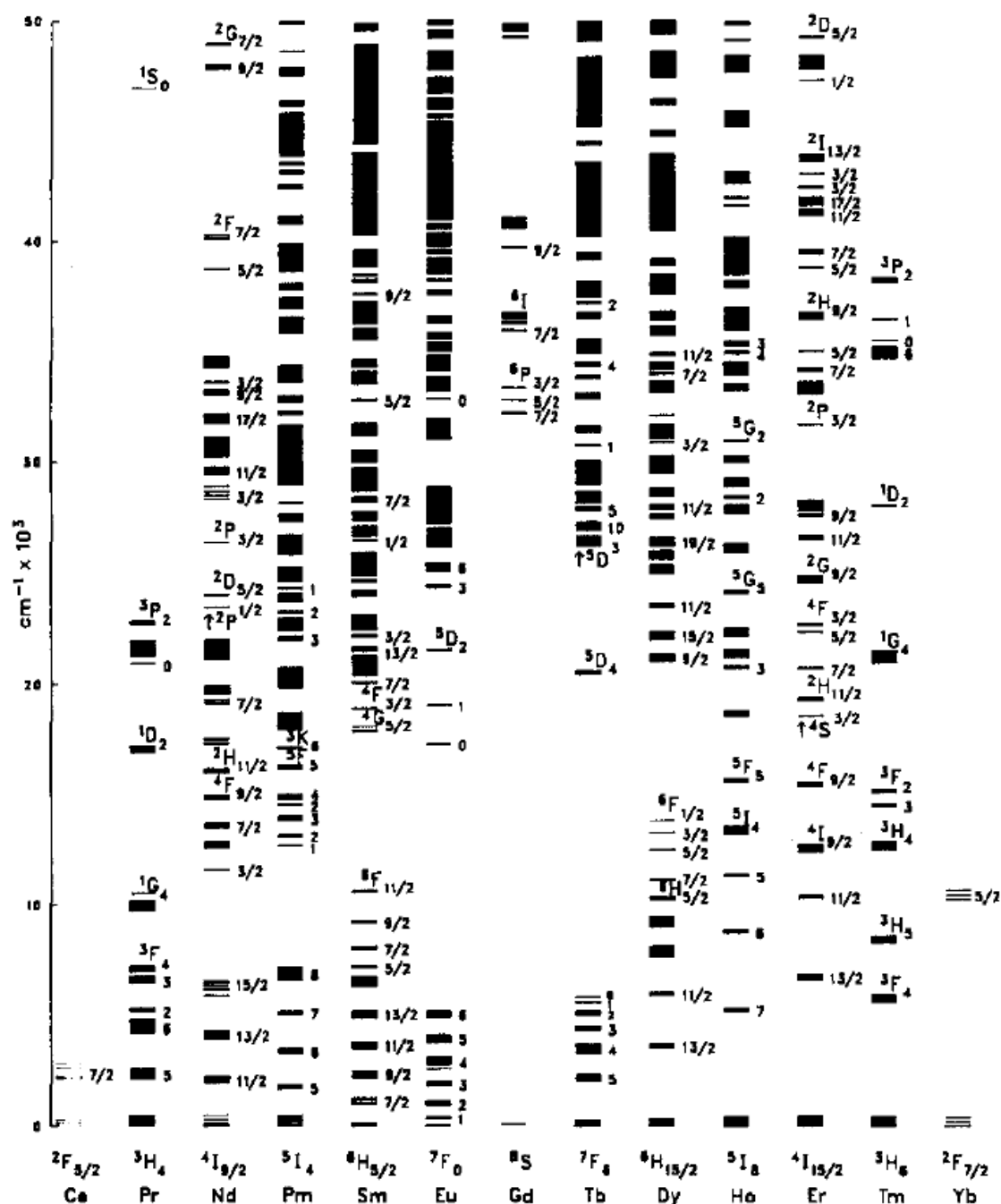


Figure I-14 Niveaux d'énergie des configurations 4fⁿ des ions lanthanides trivalents [52].

I.2.2.1. Phénomène d'up-conversion

I.2.2.1.1. Principe

Le principe de l'up-conversion ou addition de photons est schématisé sur la Figure I-15. Cette figure représente le diagramme d'énergies d'un ion activateur avec son niveau d'énergie fondamental A et ses niveaux excités B et C. Les différences d'énergies entre les niveaux A-B et les niveaux B-C sont égales. L'excitation se produit pour une énergie de radiation correspondante ou supérieure à cette différence d'énergie, entraînant l'élévation de l'ion de l'état fondamental A vers l'état excité B. Si la durée de vie du niveau B est suffisamment longue, les électrons se trouvant au niveau B peuvent être excités vers le niveau C. Finalement, une émission de C vers A pourra avoir lieu.

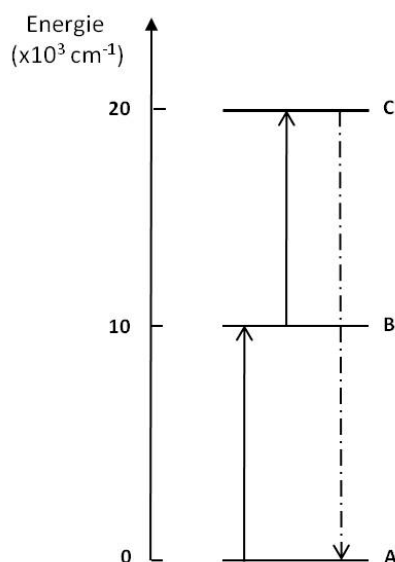


Figure I-15 Le principe de l'up-conversion. La radiation infrarouge d'excitation ($10\,000\text{ cm}^{-1}$) est convertie en émission dans le vert ($20\,000\text{ cm}^{-1}$).

En résumé, si la différence d'énergie entre A et B est de $10\,000\text{ cm}^{-1}$, l'émission correspondante sera à $20\,000\text{ cm}^{-1}$, dans le vert. On peut alors parler d'émission anti-Stokes car la lumière émise se trouve à une plus petite longueur d'onde que la lumière incidente [57].

I.2.2.1.2. Up-conversion avec le couple $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

Le phénomène d'up-conversion fut observé pour la première fois par Auzel en 1966 pour le couple Yb^{3+} et Er^{3+} au sein du tungstate de calcium, CaWO_4 [58]. La Figure I-16 montre les niveaux

d'énergies impliqués dans le phénomène d'up-conversion. Les rayonnements du proche infrarouge (970 nm) sont absorbés par l' Yb^{3+} (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) et ensuite transférés à l' Er^{3+} , pour que le niveau ${}^4I_{11/2}$ soit peuplé. Durant la durée de vie du niveau ${}^4I_{11/2}$ un second photon est absorbé par l' Yb^{3+} puis transféré à l' Er^{3+} . L'ion Er^{3+} est alors élevé du niveau ${}^4I_{11/2}$ au niveau ${}^4F_{7/2}$. A partir de là, il se désexcite très rapidement de manière non-radiative pour se retrouver sur le niveau ${}^4S_{3/2}$ d'où une émission dans le vert se produit (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Une autre émission dans le vert (523 nm), moins intense, est également possible entre les niveaux d'énergie ${}^4H_{11/2}$ et ${}^4I_{15/2}$.

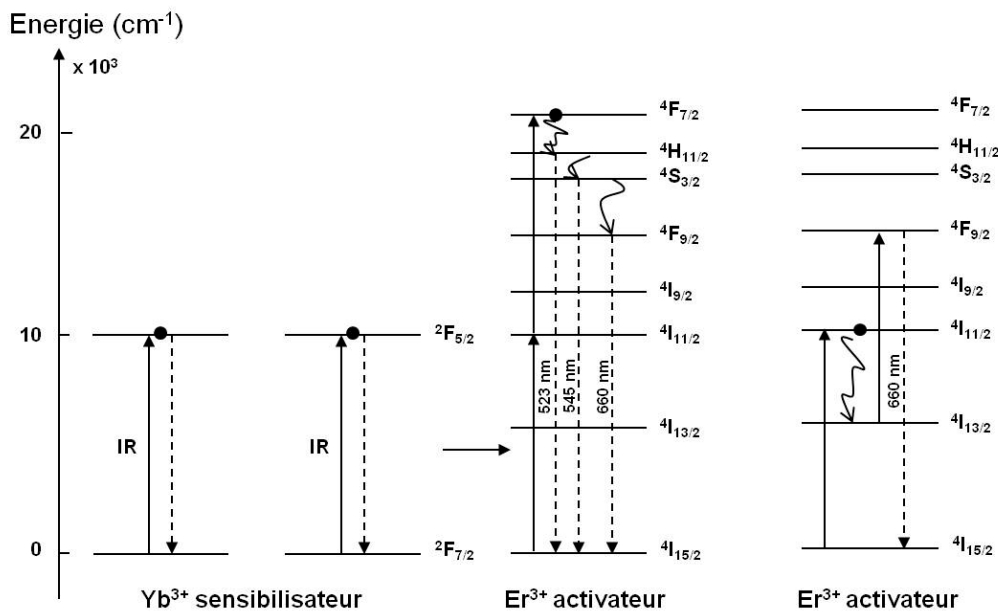


Figure I-16 Up-conversion dans le couple Yb^{3+} , Er^{3+} .

A partir du niveau ${}^4S_{3/2}$, l'ion peut aussi se désexciter pour rejoindre le niveau ${}^4F_{9/2}$ où une émission se fera dans le rouge (660 nm). Cette émission peut aussi avoir lieu à la suite d'une absorption dans l'infrarouge élevant l'ion de l'état fondamental ${}^4I_{15/2}$ à l'état excité ${}^4I_{11/2}$, suivie d'une désexcitation non radiative et d'une réabsorption dans l'infrarouge élevant l'ion entre les niveaux ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4F_{9/2}$.

I.2.2.2. Phénomène de down-conversion avec le couple Er^{3+} , Yb^{3+}

Le phénomène de down-conversion [59] transformant un photon de l'ultraviolet ou du visible en deux photons dans le proche infrarouge fut observé pour la première fois dans (Y, Yb) PO_4 : Tb^{3+} [60] et un peu plus tard dans d'autres couples de lanthanides comme Pr^{3+} : Yb^{3+} [61], Tb^{3+} : Yb^{3+} [62] et Tm^{3+} : Yb^{3+} [63]. L'ion ytterbium est souvent utilisé comme ion accepteur et émetteur du fait de son

état excité $^2F_{5/2}$ qui possède une énergie de 1,24eV proche de celle du band gap du silicium cristallin (1,1eV). De plus, l'ion Yb^{3+} ne possède pas d'autres états excités 4f pouvant interférer avec le phénomène de down-conversion ce qui fait de lui un excellent candidat pour la down-conversion. Le choix qui semble évident pour le couple de down-conversion est celui de l' Er^{3+}, Yb^{3+} déjà connu pour son utilisation dans le phénomène d'up-conversion.

Le schéma de la Figure I-17 décrit le phénomène idéal de down-conversion [64] pour le couple Er^{3+}, Yb^{3+} . Un photon est dans un premier temps absorbé par l'erbium à une longueur d'onde relativement courte permettant l'élévation d'un ion de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ à l'état excité $^4F_{7/2}$. L'ion excité de l' Er^{3+} se désexcite jusqu'au niveau $^4I_{11/2}$ et transfère une partie de son énergie à un ion Yb^{3+} se trouvant sur son état fondamental pour l'élever au niveau $^2F_{5/2}$. A ce stade, l'ion excité de l' Er^{3+} se trouvant sur son niveau $^4I_{11/2}$ peut soit transférer son énergie à un ion de l' Yb^{3+} pour lui permettre de s'élever au niveau $^2F_{5/2}$, soit émettre un photon d'une longueur d'onde de 1000 nm correspondant à la transition entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{15/2}$. Afin que le phénomène de down-conversion soit efficace la transition non-radiative existant entre les niveaux $^4F_{7/2}$ et $^4S_{3/2}$ doit être évitée car le phénomène de down-conversion ne peut pas avoir lieu à partir du niveau $^4S_{3/2}$. La relaxation non-radiative se produisant à partir du niveau $^4F_{7/2}$ peut être réduite au sein d'une matrice à faible énergie de phonon, d'où l'intérêt de matrices oxysulfures, possédant de faibles énergies de phonons et pouvant aisément accueillir les ions activateurs Yb^{3+} et Er^{3+} . A ce jour, le phénomène de down-conversion décrit par la Figure I-17 n'a pas encore été observé et le rendement quantique reste souvent très faible.

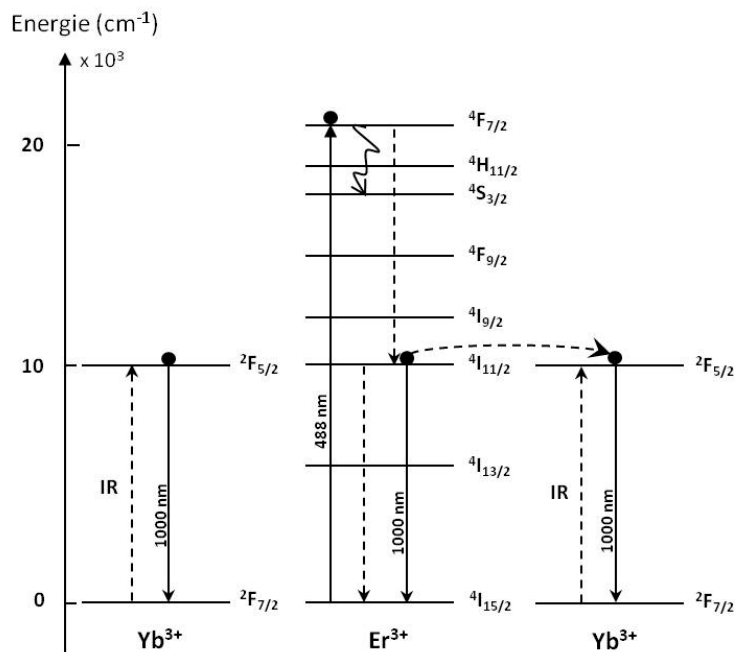


Figure I-17 Schéma décrivant le phénomène idéal de down-conversion

I.3. Conclusion

La synthèse, la mise en forme et la caractérisation de matériaux à base de sulfures ou oxysulfure ont été motivées par des applications optiques passives ou actives. Il n'existe que très peu de matériaux transparents dans la 2^{ème} fenêtre atmosphérique de 8-12 μm qui est largement utilisée pour l'imagerie thermique. Les céramiques transparentes à base de sulfures constitueraient une avancée scientifique, technologique et également économique importante

Les oxysulfures sont des matériaux intéressants grâce à leur stabilité thermique et chimique en plus d'un environnement à basse énergie de phonons créé par les ions sulfures. Ils sont par conséquent d'excellentes matrices d'accueil de terres rares ou de métaux de transition pour la conversion efficace de longueurs d'onde.

Références

- [1] W.R.H.H.A. Gebbie, C. Hilsum, A.W. Pryce and V. Roberts, Atmospheric transmission in the 1 to 14 μm region, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 206, 1084, p 87-107, (1951)
- [2] M.E. Thomas and R.I. Joseph, Optical phonon characteristics of diamond, beryllia, and cubic zirconia, Proc. SPIE, 1326, p 120-126, (1990)
- [3] A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida and G.L. Messing, Progress in ceramics lasers, Annual Review of Materials Research, 36, 1, p 397-429, (2006)
- [4] D.C. Harris, Development of hot-pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the United States for optical windows, Window and Dome Technologies and Materials (Proceedings Paper), 6545, (2007)
- [5] K.L. Lewis, G.S. Arthur and S.A. Banyard, Hydrogen-related defects in vapour-deposited zinc sulphide, Journal of Crystal Growth, 66, 1, p 125-136,
- [6] M.E. Hills, Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as an 8- to 12- μm Transmitting Ceramic, Report from the Naval Weapons Center, (1989)
- [7] P.L. Provenzano, S.I. Boldish and W.B. White, Vibrational spectra of ternary sulfides with Th_3P_4 structure, Materials Research Bulletin, 12, 9, p 939-946, (1977)
- [8] D.L. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers and W.B. White, Processing Ternary Sulfide Ceramics: Powder Preparation, Sintering, and Hot-Pressing, Journal of the American Ceramic Society, 66, 1, p 18-22, (1983)
- [9] W.B. White, D. Chess, C.A. Chess and J.V. Biggers, CaLa_2S_4 : ceramic window material for the 8 to 14 μm region, Proceedings of SPIE, 297, p 38-43, (1981)
- [10] D.L. Chess, C.A. Chess and W.B. White, Precursor Powders for Sulfide Ceramics Prepared by Evaporative Decomposition of Solutions, Journal of the American Ceramic Society, 66, 11, p c205-c206, (1983)
- [11] D.W. Roy, Progress in the development of ternary sulfides for use from 8 to 14 μm , Emerging Optical Materials, SPIE Proceedings, 297, p 24, (1981)
- [12] K.J. Saunders, T.Y. Wong, T.M. Hartnett, R.W. Tustison and R.L. Gentilman, Infrared and optical transmitting materials, SPIE Proc., 683, p 72, (1986)
- [13] D.C. Harris, M.E. Hills, R.L. Gentilman, K.J. Saunders and T.Y. Wong, Fabrication and ESR characterization of transparent CaLa_2S_4 , Advanced Ceramic Materials ; Vol/Issue: 2:1, p Pages: 74-78, (1987)
- [14] M.E. Hills, Preparations, properties and development of calcium lanthanum sulfide as an 8- to 12- micrometer transmitting ceramic, Naval weapons center, (1989)
- [15] K.L. Lewis, J.A. Savage, K.J. Marsh and A.P.C. Jones, Recent developments in the fabrication of rare-earth chalcogenide materials for infrared optical applications, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 400, p 21-28, (1983)
- [16] J.A. Savage, K.L. Lewis, B.E. Kinsman, A.R. Wilson and R.Riddle, Fabrication of infrared optical ceramics in the calcium lanthanum sulfide (CaLa_2S_4)-lanthanum sulfide (La_2S_3) solid solution system, SPIE Proc., 683, p 79, (1986)
- [17] J.A. Beswick, D.J. Pedder, J.C. Lewis and F.W. Ainger, New infra-red window materials, New optical materials, SPIE Proceedings, 400, p 12, (1983)
- [18] P.J. Walker and R.C.C. Ward, The preparation of some ternary sulphides MR_2S_4 (M = Ca, Cd; R = La, Sm, Er) and the melt growth of CaLa_2S_4 , Materials Research Bulletin, 19, 6, p 717-725, (1984)
- [19] R.M. Hazen, The diamond makers, Cambridge University Press, (1999)
- [20] W.G. Eversole, Synthesis of diamond, U.S. Patent 3,030,187, (17 Avril 1962)
- [21] B.V. Derjaguin, Synthesis of diamond at low pressure, Scientific American, p 102, (November 1972)

- [22] J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko, Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition, Journal of Applied Physics, 39, 6, p 2915-2922, (1968)
- [23] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, Japanese journal of applied physics, 21, p L183-L185, (1982)
- [24] Y. Saito, S. Matsuda and S. Nogita, Synthesis of diamond by decomposition of methane in microwave plasma, Journal of Materials Science Letters, 5, 5, p 565-568, (1986)
- [25] D.C. Harris, Review of Navy Program to Develop Optical Quality Diamond Windows and Domes, conference paper, (May 2002)
- [26] S.J. Harris and D.G. Goodwin, Growth on the reconstructed diamond (100) surface, The Journal of Physical Chemistry, 97, 1, p 23-28, (1993)
- [27] W.D. Partlow, R.E. Witkowski and J.P. McHugh, CVD diamond coatings for the infrared by optical brazing, Applications of diamond films and related materials (Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa and A. Feldman, eds.), Elsevier, Amsterdam, p 163, (1991)
- [28] R.H. Hopkins, W.E. Kramer, G.B. Brandt, J.S. Schruben, R.A. Hoffman, K.B. Steinbruegge and T. L. Peterson, Fabrication and evaluation of erosion-resistant multispectral optical windows, Journal of Applied Physics, 49, 6, p 3133-3139, (1978)
- [29] D.C. Harris, Development of Chemical-Vapor-Deposited for Infrared optical Applications, Status report and summary of properties, TP 8210, Naval Air Warforce Center, China Lake, (July 1994)
- [30] D.C. Harris, Materials for infrared windows and domes, spie press, (1999)
- [31] P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien and M. Mortier, Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF₂ ceramics, Optical Materials, 31, 5, p 750-753, (2009)
- [32] B. Anne-Cécile, Elaboration d'une céramique transparente de Yb:Sc2O3 pour applications laser Thèse de doctorat : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, (Université de Limoges, 2008)
- [33] M.G. Azoulay, Gabriella; Roth, Michael, Recent progress in the growth and characterization of large Ge single crystals for IR optics and microelectronics, Proceedings of SPIE, 1535, p 35-45, (1991)
- [34] P.S. Klocek, Louis E.; Boucher, Maurice W.; Demilo, Charles, Semiconductor infrared optical materials, Proceedings of SPIE, 929, p 65-78, (1988)
- [35] S. J. Bass and P.E. Oliver, Pulling of gallium phosphide crystals by liquid encapsulation, Journal of Crystal Growth, 3-4, p 286-290, (1968)
- [36] P.B. Klocek, Maurice W. Trombetta, John M. Trotta, Patrick A., High-resistivity and conductive gallium arsenide for IR optical components, Proceedings of SPIE 1760, p 74-85, (1992)
- [37] W. Koehler, Solid-state laser engineering, sixth revised and updated edition, optical sciences, springer, (2006)
- [38] J.M. Baranowski, J.W. Allen and G.L. Pearson, Crystal-Field Spectra of 3dn Impurities in II-VI and III-V Compound Semiconductors, Physical Review, 160, 3, p 627, (1967)
- [39] H.A. Weakliem, Optical Spectra of Ni²⁺, Co²⁺, and Cu²⁺ in Tetrahedral Sites in Crystals, The Journal of Chemical Physics, 36, 8, p 2117-2140, (1962)
- [40] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts and A.E. Hughes, Infrared Absorption in Some II-VI Compounds Doped with Cr, Physical Review B, 2, 11, p 4313, (1970)
- [41] J.M.B.M. Kaminska, S.M. Uba and J.T. Vallin, Absorption and luminescence of Cr²⁺(d⁴) in II-VI compounds J. Phys. C: Solid State Phys, 12, 11, p 2197, (1979)
- [42] R.H.P.L.D. DeLoach, G.D. Wilke, S.A. Payne, and W.F. Krupke, Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media, IEEE J. Quantum Electron, 32, p 885, (1996)
- [43] R.H.S. Page, K.I.; DeLoach, L.D.; Wilke, G.D.; Patel, F.D.; Tassano, J.B., Jr.; Payne, S.A.; Krupke, W.F.; Chen, K.-T.; Burger, A.; , Cr²⁺ doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers, IEEE J. Quantum Electron, 33, 4, p 609, (1997)
- [44] J. McKay, K.L. Schepler and G.C. Catella, Efficient grating-tuned mid-infrared Cr²⁺:CdSe laser, Opt. Lett., 24, 22, p 1575-1577, (1999)

- [45] M. Luo, B.L. VanMil, R.P. Tompkins, T.H. Myers and N.C. Giles, Photoluminescence of ZnTe and ZnTe:Cr grown by molecular-beam epitaxy, Journal of Applied Physics, 97, 1, 013518-8, (2005)
- [46] M. Luo, N.C. Giles, U.N. Roy, Y. Cui and A. Burger, Energy transfer between Co^{2+} and Fe^{2+} ions in diffusion-doped ZnSe, Journal of Applied Physics, 98, 8, 083507-6, (2005)
- [47] J.T. Seo, U. Hömmerich, S. B. Trivedi, R. J. Chen and S. Kutcher, Slope efficiency and tunability of a Cr^{2+} : $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ mid-infrared laser, Optics Communications, 153, 4-6, p 267-270, (1998)
- [48] J. J. Adams, C. Bibeau, R.H. Page, D.M. Krol, L.H. Furu and S.A. Payne, 4.0 μm 4.5 μm lasing of Fe:ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material, Opt. Lett., 24, 23, p 1720-1722, (1999)
- [49] J. Kernal, V.V. Fedorov, A. Gallian, S.B. Mirov and V.V. Badikov, 3.9-4.8 μm gain-switched lasing of Fe:ZnSe at room temperature, Opt. Express, 13, 26, p 10608-10615, (2005)
- [50] A.V. Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.P. Mikhailov, V.I. Levchenko and V.N. Yakimovich, Cr^{2+} :ZnSe and Co^{2+} :ZnSe saturable-absorber Q switches for 1.54- μm Er:glass lasers, Opt. Lett., 24, 14, p 960-962, (1999)
- [51] S.C. Singh, Solar photovoltaics: fundamentals, technologies and applications, Phi Learning, 1st edition, (2009)
- [52] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 , The Journal of Chemical Physics, 90, 7, p 3443-3457, (1989)
- [53] X. Luo and W. Cao, Ethanol-assistant solution combustion method to prepare $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb},\text{Pr}$ nanometer phosphor, Journal of Alloys and Compounds, 460, 1-2, p 529-534, (2008)
- [54] X. Luo, W. Cao and M. Xing, Preparation of Nano $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ Phosphor by Ethanol Assisted Combustion Synthesis Method, Journal of Rare Earths, 24, 1, p 20-24, (2006)
- [55] B. Morosin and D.J. Newman, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ structure refinement and crystal field, Acta Crystallographica, B29, p 2647-2648, (1973)
- [56] W.H. Zachariasen, Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. VII. The Crystal Structure of $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$, Acta Crystallographica, 2, p 60-62, (1949)
- [57] G. Blasse and B.C. Grabmaier, Luminescent materials, Springer-Verlag, Berlin, p 197-200, (1994)
- [58] F. Auzel, Comptes rendus de l'académie des sciences de Paris, 262:1016 et 263:819, (1966)
- [59] L. Aarts, S. Jaqx, B.M. van der Ende and A. Meijerink, Downconversion for the Er^{3+} , Yb^{3+} couple in KPb_2Cl_5 --A low-phonon frequency host, Journal of Luminescence, 131, 4, p 608-613,
- [60] P. Vergeer, T.J.H. Vlugt, M.H.F. Kox, M.I. den Hertog, J.P.J.M. van der Eerden and A. Meijerink, Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Ybx Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$, Physical Review B, 71, 1, 014119, (2005)
- [61] H.Y.G. Lakshminarayana, Song Yea, Yin Liua and Jianrong Qiu, Cooperative downconversion luminescence in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-GdF}_3$ glasses, Journal of materials research, 23, 11, p 3090, (2008)
- [62] Y.W. Zhaofeng Wang, Yezhou Lia and Huijuan Zhang, Near-infrared quantum cutting in Tb^{3+} , Yb^{3+} co-doped calcium tungstate via second-order downconversion, Journal of Materials Research, 26, 5, p 693-696, (2011)
- [63] H.Y.G. Lakshminarayana, Song Ye, Yin Liu and Jianrong Qiu, Co-operative downconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ glasses Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 17, p 175111, (2008)
- [64] L. Aarts, B.M. v.d. Ende and A. Meijerink, Downconversion for solar cells in $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ Journal of Applied Physics, 106, 2, (2009)

Chapitre II

Techniques expérimentales de caractérisation

Chapitre II

Techniques expérimentales de caractérisation

II.1.	Techniques de caractérisations structurales.....	56
II.1.1.	Diffraction des Rayons X (DRX).....	56
II.1.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
II.1.3.	Microscopie électronique en transmission (MET).....	63
II.2.	Analyse thermique (ATG et ATD)	65
II.2.1.	Principe.....	65
II.2.2.	Appareillage et mesure	65
II.3.	Mesure de la densité.....	67
II.4.	Mesure de la surface spécifique.....	68
II.4.1.	Principe.....	68
II.4.2.	Appareillage et mesure	70
II.5.	Granulométrie laser	71
II.5.1.	Principe.....	71
II.5.2.	Appareil de granulométrie laser.....	72
II.5.3.	Préparation et mesure de l'échantillon.....	72
II.6.	Techniques de caractérisations optiques.....	74
II.6.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR	74
II.6.2.	Mesure de transparence/absorption	75

II. Techniques expérimentales de caractérisation

Nous présenterons dans ce chapitre les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette étude. Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales et microstructurales telles que la diffraction des rayons X (DRX), les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET). Puis, nous nous intéresserons à l'analyse thermique (ATG et ATD) des poudres, aux mesures de densité, de surface spécifique et aux mesures granulométriques. Nous terminerons par les caractérisations optiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, transmission infrarouge) qui sont indispensables pour les applications visées.

II.1. Techniques de caractérisations structurales

II.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.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 λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (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 :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{avec } n \text{ entier}) \quad \text{Eq. II-1}$$

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire :

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin\theta \quad \text{Eq. II-2}$$

La Figure II-1 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. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une

vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage (θ , 2θ).

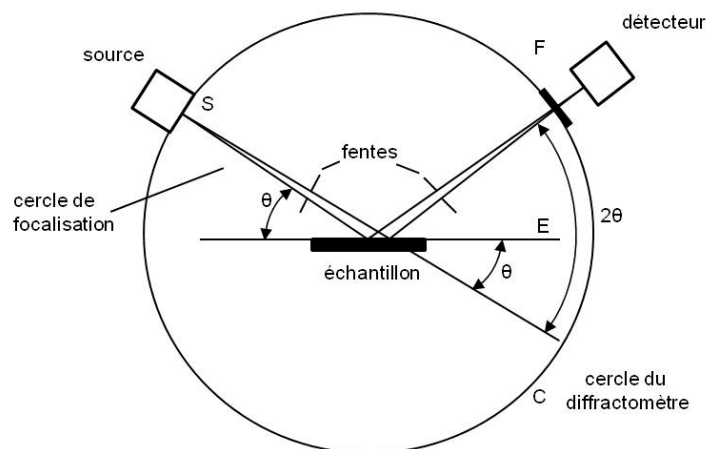


Figure II-1 Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

A tout moment, le plan de référence de l'échantillon (E) est tangent au cercle S C F. 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.1.1.2. Mesure et appareillage

Les diffractogrammes des échantillons de poudres et de céramiques ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW3710 (Figure II-2) équipé d'un système goniométrique X'PERT et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre. 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 30 mA. Les logiciels X'PERT - Data Collector et Graphics and Identify – sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction.

Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués dans les conditions suivantes : balayage compris entre 10° et 70° en 2θ par pas de $0,02^{\circ}$ avec un temps de comptage de 0,5 seconde.



Figure II-2 Photographie du diffractomètre Philips PW3710 utilisé pour l'enregistrement des diagrammes RX.

II.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_{hkl}, I) est caractéristique d'un composé cristallin donné. 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 ASTM ou JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leurs caractéristiques), en utilisant pour un premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie le composé concerné. En général, la composition chimique

de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le calculateur 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 composés. 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 composés contenant les éléments identifiés.

La Figure (II-3) présente un diagramme expérimental de DRX obtenu sur poudre de sulfure de zinc ZnS synthétisée au laboratoire. Les raies de diffraction correspondent à celles des variétés cubique et hexagonale du sulfure de zinc (respectivement fiches JCPDS 05-0566 et 05-0492).

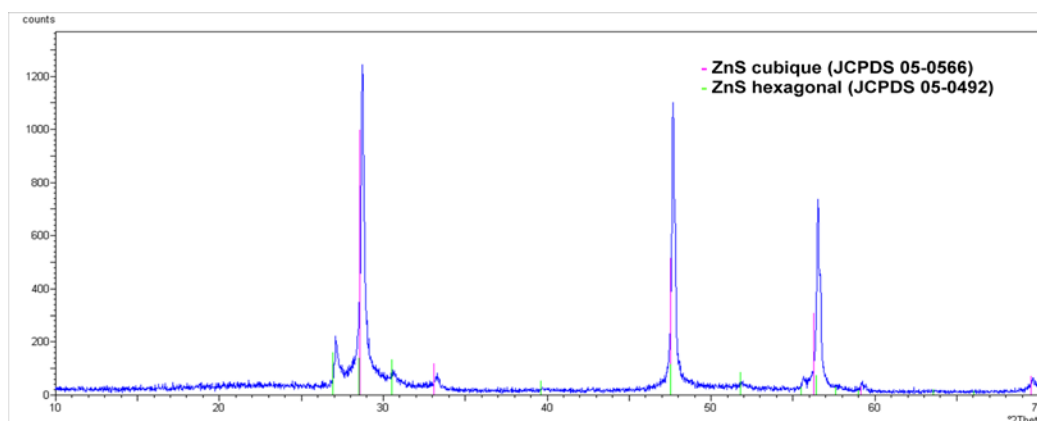


Figure II-3 Diffractogramme expérimental DRX d'une poudre de ZnS synthétisée au laboratoire.

II.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...). En conséquence, il faut d'abord déterminer le système cristallin et ensuite définir les indices hkl. 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 interréticulaires d'indices (h, k, l) diffractent les rayons X si la loi de Bragg (équation II.1-1) 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 :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq. II-3}$$

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

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad \text{Eq. II-4}$$

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 $N = h^2 + k^2 + l^2$. Il n'y a pas de pic de diffraction pour toutes les combinaisons de nombres entiers h, k, l car certaines correspondent 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 et la structure diamant).

II.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 utilisera la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites selon :

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad \text{Eq. II-5}$$

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.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

II.1.2.1. Principe du MEB

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'une poudre. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre 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-4 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui compte 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.

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

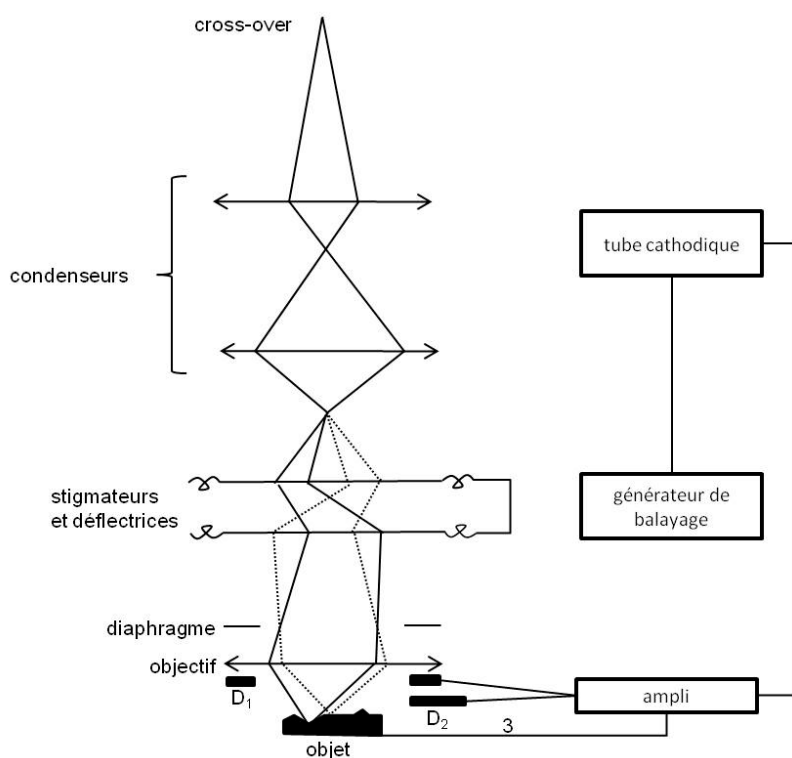


Figure II-4. Schéma de principe du microscope électronique à balayage

II.1.2.2. Appareillage et préparation des échantillons

L'étude a été réalisée au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse (C.M.E.B.A.) de l'Université de Rennes 1. L'appareillage utilisé, JEOL JSM 6400, permet l'accès à la taille des particules jusqu'à 10 nm au minimum. Equipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (E.D.S.) OXFORD Link INCA, cet appareil permet, de plus, une microanalyse (qualitative, quantitative) des poudres.

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 par métallisation (or, or-palladium, carbone) de la 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.1.3. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Si l'on veut obtenir de meilleures résolutions que celles données par la microscopie à balayage, il faut utiliser les électrons transmis, ou la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour les Anglo-Saxons).

Les conditions expérimentales sont alors nettement différentes: les tensions sont beaucoup plus importantes qu'en MEB (> 100 kV, couramment jusqu'à 300 kV, de 500 kV jusqu'à 3 MV pour le microscope du laboratoire d'optique électronique du CNRS à Toulouse), les courants beaucoup plus faibles, ce qui se traduit par une sonde beaucoup plus fine (quelques nm en mode nanosonde) [1]. La résolution devient alors de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (0,2 nm point par point et même un peu moins pour les meilleurs microscopes), ce qui correspond à un grossissement maximal de plus d'un million.

Le MET donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image globale [2]. La colonne (figure II-5) est constituée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles magnétiques (2 ou 3) qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objectif, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du diagramme de diffraction. L'intérieur de la colonne est sous un vide d'environ 10^{-3} à 10^{-5} Pa. Un vide plus propre et poussé est nécessaire autour du canon et aux alentours de l'échantillon, qui s'insère au milieu de la colonne, entre les pièces polaires de la lentille objectif.

L'appareil qui a été utilisé pour les mesures de nos échantillons est un TEM Philips CM20 (CEMES, Toulouse) opérant à des tensions comprises entre 20 et 200 kV.

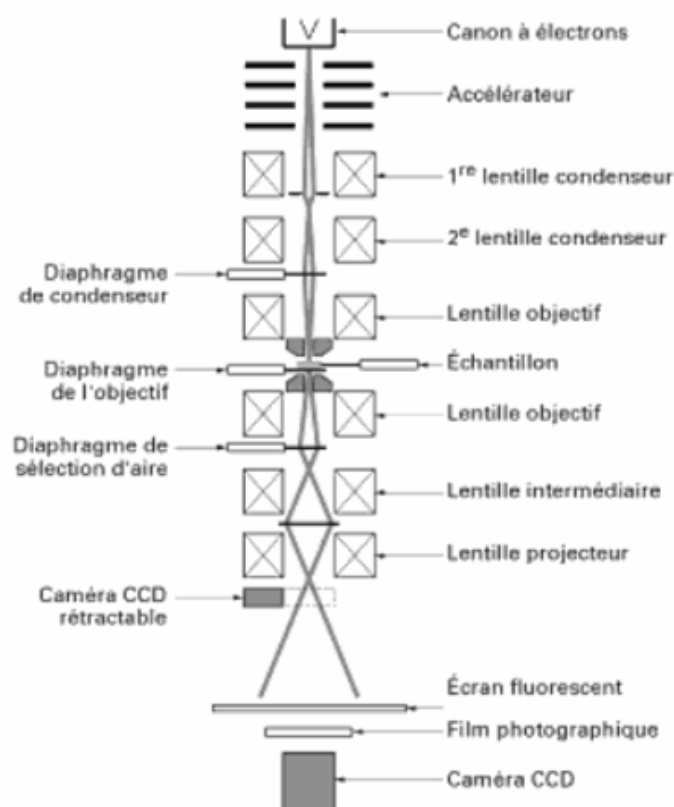


Figure II-5 Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission

II.2. Analyse thermique (ATG et ATD)

II.2.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure continue de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette dernière, le plus souvent, varie linéairement avec le temps (vitesse de montée en température constante) ou peut être maintenue constante en fonction du temps (thermogravimétrie isotherme).

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un échantillon de référence, dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

L'échantillon est placé dans une enceinte où l'atmosphère peut être contrôlée ; celle-ci peut être constituée d'un gaz inerte (N_2 , dans la plupart des cas, He ou Ar) ou d'un gaz pouvant réagir avec l'échantillon (O_2 , CO_2 , air et dans quelques cas, N_2). Cette deuxième possibilité est particulièrement intéressante pour mettre en œuvre des réactions chimiques in situ impliquant une phase gazeuse.

En chimie du solide, l'analyse thermique est couramment appliquée aux études de décomposition thermique des précurseurs inorganiques. Ces précurseurs, par décomposition thermique, conduisent en général à des oxydes (décomposition sous air ou O_2). Elle permet de manière générale de déterminer les domaines de stabilité thermique sous différentes atmosphères des produits étudiés.

II.2.2. Appareillage et mesure

Nous avons utilisé l'appareil SDT 2960 TA Instruments du laboratoire (Figure II-6). Les enregistrements ont été effectués sous un débit d'azote (1,8 ou 8,4 L/h), entre la température ambiante et une température finale dépendant du composé analysé, avec une vitesse de montée en température de $10^\circ C/min$. Le faible débit d'azote de 1,8 L/h est utilisé afin d'éviter tout dépôt sur les parois du four durant le traitement thermique ; l'influence de ce débit sur les seuils d'oxydation des

produits étudiés est négligeable.

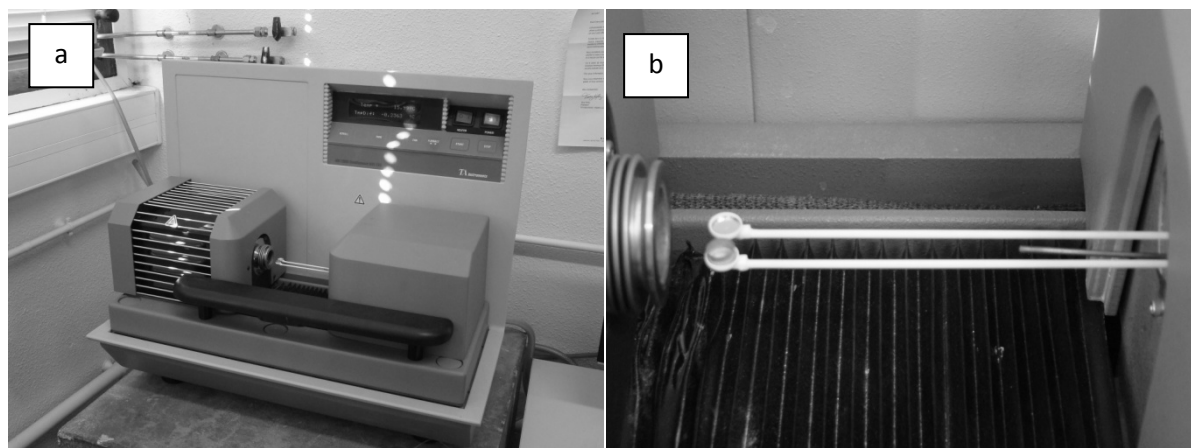


Figure II-6. Appareil d'analyse thermique SDT 2960 TA instruments

Dans la thermobalance à fléau horizontal, l'échantillon repose dans une nacelle à fond plat placée à l'intérieur d'une enceinte et accrochée à la rainure se trouvant à l'extrémité d'un fléau en quartz relié à une balance électromagnétique. Une paire de diodes photosensibles mesure le déplacement du fléau lors d'une variation de masse de l'échantillon. Le fléau est instantanément ramené dans la position de référence (zéro), rigoureusement horizontale, par un courant envoyé au solénoïde de la balance à partir des photodiodes. Ce courant est proportionnel à la variation de la masse qui est ainsi enregistrée.

II.3. Mesure de densité

La densité des différents échantillons massifs a été mesurée, à température ambiante, dans de l'éthanol absolu, 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-7). La densité est obtenue grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{m_a \times \rho_l}{m_a - m_l} \quad \text{Eq. II-6}$$

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

m_l = masse de l'échantillon dans l'éthanol

ρ_l = densité de l'éthanol absolu à la température de l'expérience.

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

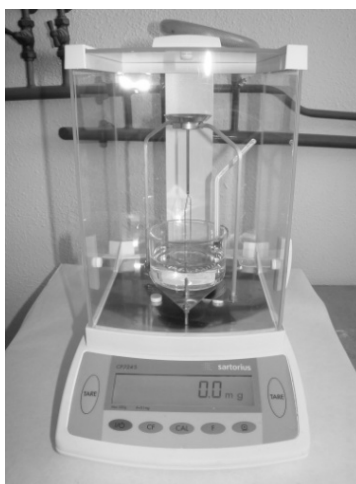


Figure II-7. Balance équipée d'un appareil de pesée hydrostatique

II.4. Mesure de surface spécifique (méthode BET)

II.4.1. Principe

Dans de nombreux domaines des sciences chimiques (catalyse hétérogène, frittage, interactions gaz-solide), la connaissance des caractéristiques d'une poudre s'avère particulièrement importante.

Pour fritter une pièce, par exemple, il est nécessaire de disposer d'une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

- une pureté chimique connue et contrôlée,
- une réactivité élevée,
- des homogénéités (ou inhomogénéités) physique et chimique connues et contrôlées.

La réactivité d'une poudre est une propriété que l'on caractérise par la surface spécifique, surface exprimée en m^2 des grains contenus dans un gramme de poudre. On estime qu'une réactivité élevée est obtenue pour des particules de dimensions microniques et de surfaces spécifiques d'environ $5 \text{ à } 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [3]. Thermodynamiquement, les énergies de surface ont un rôle primordial. La force motrice de frittage relative à l'énergie de surface des grains de poudre est d'autant plus importante que les particules sont plus petites ou que la surface spécifique est plus grande.

La méthode de mesure de surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique. Celle-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 d'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) de 0,05 à 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 :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq. II-7}$$

où

- V est le volume de gaz adsorbé,
- V_m est la capacité de la monocouche, c'est-à-dire le volume d'une simple couche de molécules adsorbées sur la surface,
- C est une constante,
- P est la pression d'équilibre du gaz,
- P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz,
- P/P_0 est la pression relative.

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

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_A A_N}{V_0} \quad \text{Eq. II-8}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), V_0 est le volume molaire du gaz à température et pression normale ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

En pratique, la plupart des instruments mesurent l'adsorption en cinq points dans la zone de 0,05 à 0,3 (P/P_0) de l'isotherme et utilisent ces points pour calculer la "capacité" de la monocouche.

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 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 la pente de l'équation BET et en déduire V_m (méthode du point unique).

II.4.2. Appareillage et mesure

L'appareil utilisé, le FlowSorb II 2300 de Micromeritics (Figure II-8), détermine la surface spécifique par la méthode du point unique (single point method). Cette méthode du point unique offre les avantages de la simplicité et de la vitesse de mesure, sans perte excessive de précision. L'adsorbat est un mélange hélium-azote ayant une teneur de 30% en azote. Les échantillons sont préalablement dégazés à 250°C sous flux gazeux dynamique.



Figure II-8. Appareil FlowSorb II 2300 Micromeritics (Méthode BET monopoint)

Lors de la mesure, la cellule contenant l'échantillon est immergée dans l'azote liquide ; l'échantillon ainsi refroidi adsorbe l'azote ce qui diminue 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. Un circuit électronique calcule, suivant l'équation BET, le volume adsorbé de gaz puis la surface totale développée par l'échantillon. La surface spécifique est alors obtenue en divisant la surface totale par la masse de l'échantillon.

II.5. Granulométrie laser

Nous avons utilisé la technique de granulométrie laser afin de déterminer la distribution granulométrique de nos poudres à différentes étapes de leur procédé de synthèse.

La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. La gamme de tailles accessibles est comprise entre 0,05 et 900 μm , ce qui est bien plus précis que la technique de tamisage. Les mesures peuvent être réalisées en voie sèche ou en voie liquide.

II.5.1. Principe

Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente, ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée [4, 5]. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est-à-dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la courbe granulométrique est la Théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur : il n'est pas nécessaire ici de connaître les indices de réfraction. En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

Du point de vue théorique, il est donc préférable de réaliser les mesures sur des particules :

- sphériques, non poreuses et opaques,
- d'un diamètre supérieur à la longueur d'onde utilisée,
- distantes entre elles,
- ayant un déplacement aléatoire,
- présentant une diffraction d'efficacité identique.

II.5.2. Appareil de granulométrie laser

Un granulomètre laser (figure II-9) est constitué de cinq sous-ensembles :

- un système de dispersion de la poudre
- un système de mise en circulation de la poudre
- un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure
- un banc optique
- un micro-ordinateur

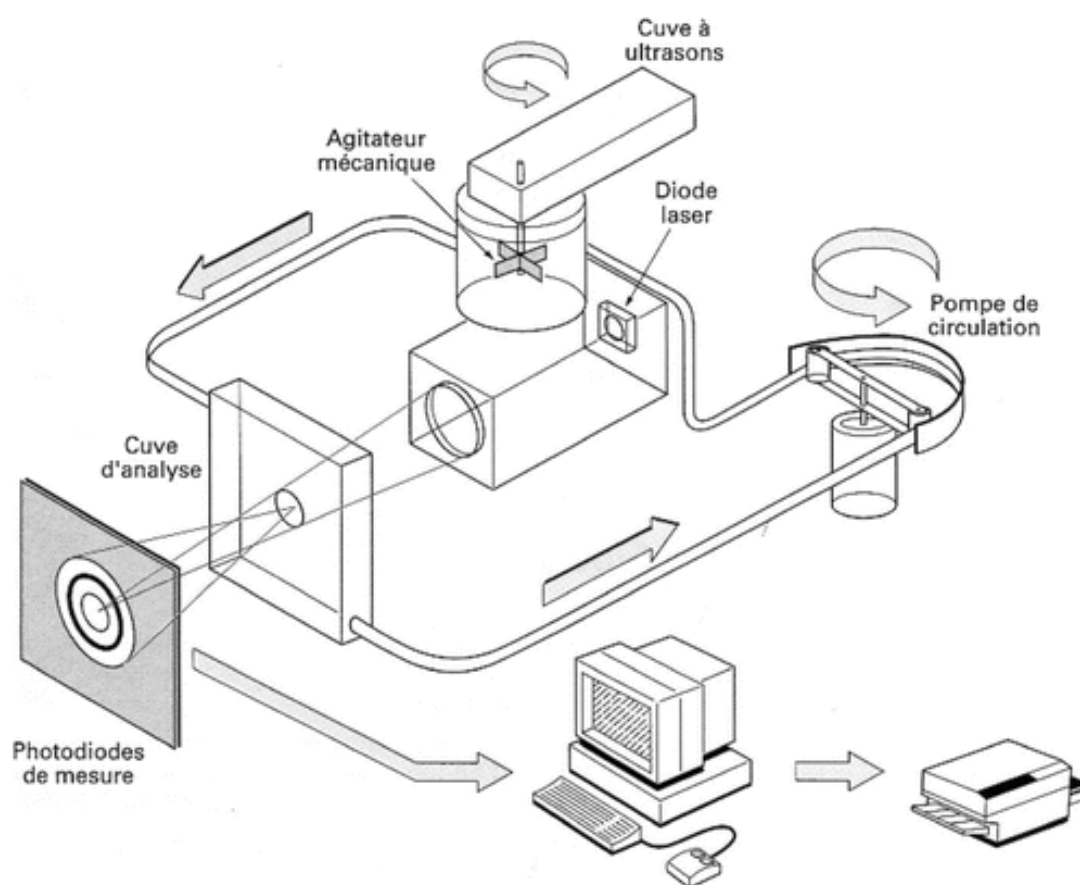


Figure II-9 Schéma du granulomètre laser [4]

II.5.3. Préparation et mesure de l'échantillon

Le produit à étudier, préalablement dispersé dans un milieu liquide (sous ultra-sons) ou mis en suspension dans un courant d'air, circule à travers une cellule de verre à faces parallèles éclairée par un faisceau de lumière laser (633 et 466 nm). En voie liquide, le liquide porteur doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et d'indice de réfraction différent de celui de la particule. Il peut contenir un dispersant (ex : hexamétaphosphate), mais ne doit pas

dissoudre les particules. Pour les poudres nanométriques, il est nécessaire d'utiliser les ultrasons afin d'éliminer les agglomérats.

Les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble. Il est nécessaire de faire appel à des algorithmes de traitement d'image pour convertir le signal en informations granulométriques, distribution en taille et nombre de particules correspondant à chaque taille. La grandeur mesurée est un "diamètre équivalent de diffraction".

Le premier résultat fourni par le granulomètre est la répartition en volume dans la population (échantillon), c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui, pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé.

Enfin, lors de l'utilisation d'un granulomètre laser, il faut toujours garder en mémoire les hypothèses des théories mises en œuvre, notamment l'hypothèse des particules sphériques. Par ailleurs, de manière à valider les résultats obtenus, il est toujours préférable de les comparer à des observations en microscopie électronique. Pour terminer, il faut, absolument, connaître les propriétés optiques du matériau ainsi que le type de dispersant (ex : hexaméthaphosphate, alcool polyvinylique) et le tensio-actif (si nécessaire) pour que l'analyse soit possible.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser CILAS 1180 au Centre de Recherche en Archéologie, Archéosciences, Histoire (CreAAH) de l'université de Rennes 1.

II.6. Techniques de caractérisations optiques

II.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR

II.6.1.1. Principe

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 comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge 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 réfléchi 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.

II.6.1.2. Appareillage et mesure

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 poudre. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 380 FT-IR de la marque Thermo Electron Corporation (Figure II-10), et traités à l'aide du logiciel OMNIC.



Figure II-10 Spectromètre infrarouge avec dispositif de mesure en transmission pour céramique.

II.6.2. Mesure de transmittance/absorption

Cette méthode peut être utilisée dans le cas de matériaux transparents en infrarouge pour déterminer la transmittance ou observer les transitions intra-configurationnelles d'ions terres rares (Yb^{3+} , Er^{3+}) ou bien encore identifier des impuretés.

Les céramiques (échantillons massifs sous forme de pastilles) sont préalablement polies avec des faces parallèles, puis disposées sur un porte-échantillon percé laissant passer le faisceau incident. Le spectre IR représente, pour chaque longueur d'onde λ , 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.

Références

- [1] M. Moncel, Méthodes physiques d'analyse en métallurgie, Référence M260, (1991)
- [2] J. Bernard and K. Miroslav, Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscopie, échantillons et diffractions, Référence M4134, (2008)
- [3] 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)
- [4] J. Chatelet, Systèmes optroniques semi-actifs - Application du laser à la granulométrie, Référence E4410, (1996)
- [5] S. Gutierrez, Granulométrie laser - Mastersizer 2000 Malvern, présentation PowerPoint <http://www.ccm.usherbrooke.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/granulom%C3%A9trie%20laser.pdf>

Chapitre III

Synthèse des poudres

Chapitre III

Synthèse des poudres

III.1.	Sulfure binaire ZnS	82
III.1.1.	Etat naturel.....	82
III.1.2.	Propriétés physico-chimiques	82
III.1.3.	Synthèse de ZnS.....	87
III.1.4.	Traitement de la poudre de ZnS.....	100
III.1.5.	Conclusion	106
III.2.	Sulfures ternaires $M\text{La}_2\text{S}_4$ (M=Ca, Ba)	107
III.2.1.	Chalcogénures de terres rares	107
III.2.2.	Sulfure binaire La_2S_3	110
III.2.3.	Les sulfures ternaires $M\text{La}_2\text{S}_4$ (M=Ca, Ba).....	114
III.2.4.	Conclusion	128
III.3.	Oxysulfure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	129
III.3.1.	Propriétés physico-chimiques	129
III.3.2.	Synthèse	130
III.3.3.	Analyses des poudres	131
III.3.4.	Purification des poudres et analyses.....	133
III.3.5.	Conclusion	139

III. Synthèse des poudres

La synthèse des poudres est une étape clef du procédé d'élaboration de céramiques transparentes par frittage de poudres. Elle conditionne les qualités optiques et mécaniques du matériau fini; le frittage, dernière étape du processus céramique, n'étant souvent que le révélateur des défauts présents ou introduits au cours des étapes précédentes. L'obtention d'une grande transparence nécessite la préparation de poudres pures, nanométriques, monodisperses et de morphologie sphérique. La possibilité que permet la méthode de précipitation de contrôler la morphologie et la distribution de tailles des particules nous a conduits à utiliser cette voie de synthèse pour la préparation des poudres de ZnS. La plupart des poudres obtenues par précipitation sont des précurseurs de la poudre céramique et doivent subir des traitements complémentaires (décomposition thermique, traitement gazeux...) pour produire la poudre recherchée. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser la thioacétamide comme agent sulfurant, permettant l'obtention de la poudre finale quasi-pure en une seule étape. Le procédé de synthèse et les analyses des poudres de ZnS sont décrits en détail dans ce chapitre III.

Une seconde étude a été menée sur la préparation de sulfures ternaires de type MLa_2S_4 ($M = Ca, Ba$). Nous nous sommes attardés sur l'étude de deux voies de synthèse: précipitation (hydroxydes, oxalates, carbonates, citrates) et synthèse par combustion. L'objectif est à terme de doper ces matériaux par des terres rares pour réaliser des sources lasers. Seule une étude préliminaire de leur synthèse a été effectuée dans le cadre de ces travaux.

Enfin, la dernière partie est consacrée à la synthèse de l'oxysulfure de lanthane La_2O_2S par synthèse par combustion. Cette méthode, mise au point au cours de ces travaux de thèse, a été étendue à d'autres systèmes oxysulfure de terres rares, dont certains sont à l'étude dans notre laboratoire. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à la préparation de poudres co-dopées homogènes. Les poudres de La_2O_2S sont d'excellentes matrices pour le dopage par des terres rares pour l'étude des phénomènes d'up-conversion et de down-conversion ou de l'effet laser. Les études des propriétés de luminescence de poudres $Nd^{3+}:La_2O_2S$, $Er^{3+}:La_2O_2S$ et $Er^{3+},Yb^{3+}:La_2O_2S$ sont présentées au chapitre V.

III.1. Sulfure binaire ZnS

III.1.1. Etat naturel

Le sulfure de zinc, à l'état naturel, cristallise le plus souvent dans le système cubique ; il est alors appelé sphalérite (ou blende). Sa couleur est très variable : ZnS pur est généralement jaunâtre mais sa couleur, suivant la teneur en impuretés, notamment en sulfure de fer, peut s'assombrir jusqu'à devenir noirâtre [1, 2]. Une autre variété plus rare peut être observée dans des roches formées à haute température ; celle-ci cristallise dans le système hexagonal et est appelé wurtzite.

III.1.2. Propriétés physico-chimiques

III.1.2.1. Propriétés physiques

III.1.2.1.1. Etats allotropiques

La forme stable du sulfure de zinc à basse température est la sphalérite (ou β -ZnS) qui cristallise dans le système cubique à faces centrées. A haute température, la forme stable est la wurtzite (ou α -ZnS) qui cristallise dans le système hexagonal compact. La température de transformation de phase est de 1020°C. Bien que la sphalérite et la wurtzite soient les principales variétés cristallines du sulfure de zinc, de nombreux polytypes complexes découlent de celles-ci [3, 4].

III.1.2.1.2. Données cristallographiques

La structure cubique de la sphalérite, de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, est basée sur un empilement cubique à faces centrées formé par les atomes de soufre, les atomes de zinc occupant la moitié des sites tétraédriques. Chaque Zn est entouré par quatre S formant un tétraèdre. De même, chaque S est tétracoordiné à quatre Zn situés aux sommets d'un tétraèdre (Figure III-1a).

La wurtzite, variété hexagonale du sulfure de zinc, de groupe d'espace $P6_3mc$, est stable à des températures supérieures à 1020°C. Toutefois, on la trouve parfois sous forme métastable à basse température. Cette structure est basée sur un empilement hexagonal compact d'atomes de S, les atomes de Zn occupant la moitié des sites tétraédriques de cette structure hexagonale. On peut

également décrire la structure comme un réseau hexagonal compact d'atomes de Zn, les atomes de S occupant la moitié des sites tétraédriques. Les deux sous-réseaux (en S ou en Zn) sont décalés de $\frac{3}{8}$, l'un par rapport à l'autre, selon le paramètre c (Figure III-1b).

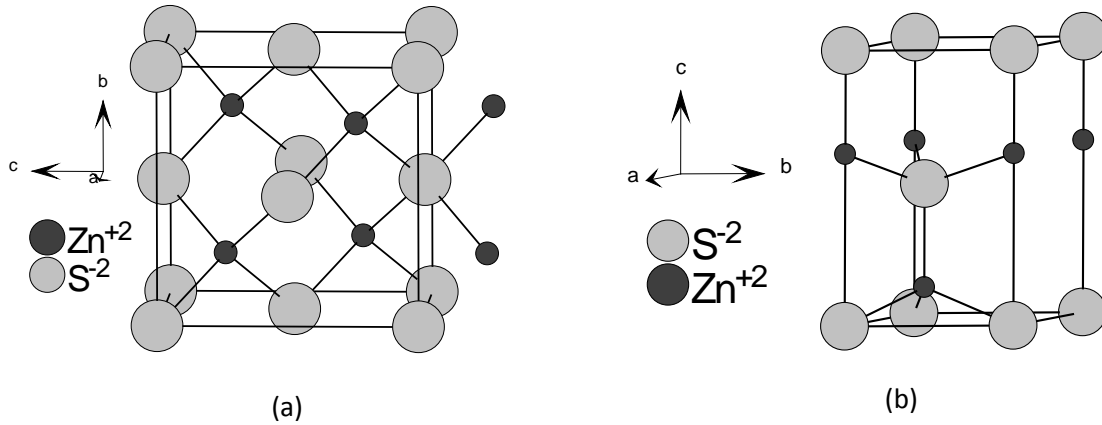


Figure III-1 Maille élémentaire des structures cristallines (a) sphalérite et (b) wurtzite

Le Tableau III-1 rassemble les données cristallographiques des structures sphalérite et wurtzite de ZnS [3, 5].

Structure	Sphalérite	Wurtzite
Groupe d'espace	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$
Paramètres de maille	$a=5,41 \text{ \AA}$	$a=3,82 \text{ \AA}$ $c=6,25 \text{ \AA}$
Coordonnées des atomes	$S(0,0,0)$ $Zn(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$	$S(0,0,0)$ $S(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ $Zn(0,0,\frac{5}{8})$ $Zn(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{8})$

Tableau III-1 Données cristallographiques des structures sphalérite et wurtzite de ZnS

Les liaisons constituant ces structures sont essentiellement de nature covalente. Les distances interatomiques, notée r_{ia} , sont pour une structure cubique et hexagonale données respectivement par les équations Eq.III-1 et Eq.III-2 [6] :

$$|r_{ia}| = |a|\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \text{Eq. III-1}$$

$$|r_{ia}| = \sqrt{(x^2 + y^2 - xy)|a^2| + z^2|c|^2} \quad \text{Eq. III-2}$$

avec x, y et z : coordonnées des atomes dans la maille,
 a et c : paramètres de maille.

III.1.2.1.3. Données optiques

Les composés cristallisant dans un système cubique, où la symétrie est la plus élevée, sont optiquement isotropes; ils possèdent un indice de réfraction unique. A l'inverse, les systèmes anisotropes sont caractérisés par deux ou trois indices. Les cristaux ayant une structure hexagonale, rhomboédrique ou tétragonale possèdent deux indices de réfraction, conventionnellement notés n_o et n_e pour indice ordinaire et indice extraordinaire. Les cristaux ayant une structure orthorhombique, monoclinique ou triclinique possèdent trois indices de réfraction notés n_x , n_y et n_z [7].

Le Tableau III-2 rassemble les valeurs des indices de réfraction de ZnS déterminées pour différentes longueurs d'onde à température ambiante [8].

Composé	Structure	Indice de réfraction à la longueur d'onde λ				
		λ	589 nm	750 nm	1 μm	2 μm
ZnS	Sphalérite	n	2,3691	2,3232	2,2932	2,2633
ZnS	Wurtzite	n_o	2,372	2,331	2,303	2,26
		n_e	2,368	2,327	2,301	-

Tableau III-2 Indices de réfraction des structures sphalérite et wurtzite de ZnS à différentes longueurs d'onde

Les indices de réfraction de ZnS Standard Grade et de ZnS Multispectral (chapitre I, partie I.1.3) sont donnés, en fonction de la longueur d'onde, respectivement par les équations Eq.III-3 et Eq.III-4 et représentés sur la Figure III-2.

ZnS Standard Grade [9-11] entre 0,5 et 14 μm à température ambiante

$$n^2 = 8.34096 + \frac{0.14540}{\lambda^2 - 0.23979^2} + \frac{4321.39}{\lambda^2 - 36.525^2} \quad \text{Eq. III-3}$$

ZnS Multispectral [12, 13] entre 0,4 et 13 μm à 20°C

$$n^2 = 8.393 + \frac{0.14383}{\lambda^2 - 0.2421^2} + \frac{4431.0}{\lambda^2 - 36.71^2} \quad \text{Eq. III-4}$$

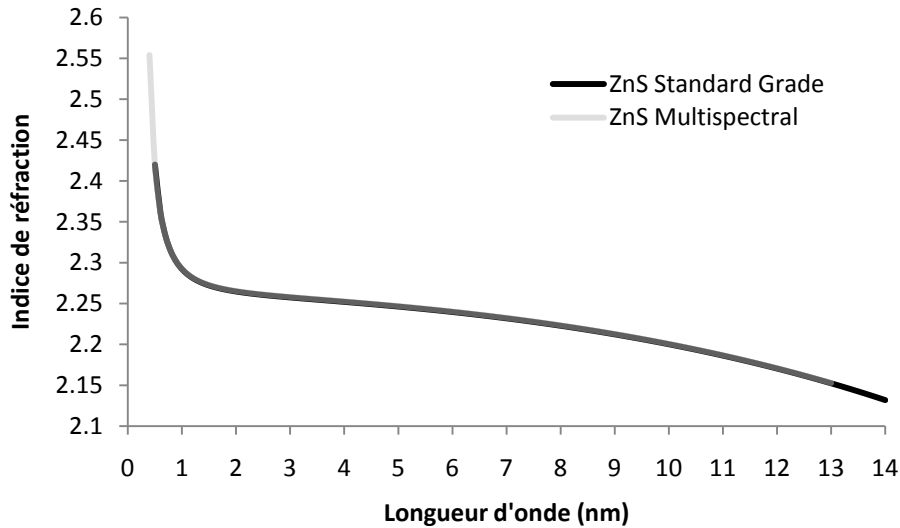


Figure III-2 Indice de réfraction de ZnS Standard Grade (0,5-14 μ m) et de ZnS Multispectral (0,4-13 μ m)

L'indice de réfraction ainsi déterminé permet de remonter à la transmission du matériau étudié en utilisant la relation de Fresnel (Eq.III-5) [14].

$$T_{\max} = \frac{2 n_1 n_2}{(n_1^2 + n_2^2)} \quad \text{Eq. III-5}$$

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 (équations Eq.III-3 et Eq.III-4).

Le spectre de transmission ainsi calculé permet de déterminer la transmission maximale accessible de nos échantillons entre 0,4 et 14 μ m (Figure III-3). D'après le spectre, celle-ci est de 73% à 1 μ m et de 77% à 14 μ m.

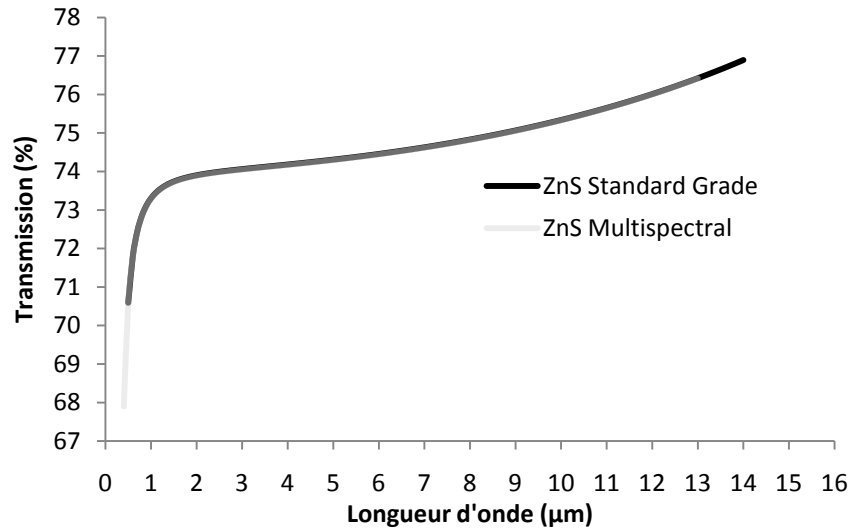
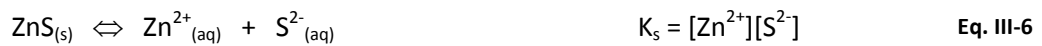


Figure III-3 Spectre de transmission de ZnS Standard Grade (0,5-14µm) et de ZnS Multispectral (0,4-13µm) déterminé à partir de la relation de Fresnel

III.1.2.2. Stabilité chimique

Le sulfure de zinc est très insoluble dans l'eau [2]. Son produit de solubilité calculé à 25°C à partir de données thermodynamiques est compris entre $7,4 \cdot 10^{-27}$ [15] et $8 \cdot 10^{-25}$ [16]. A partir du produit de solubilité K_s , on peut déterminer la solubilité du sulfure en solution aqueuse. K_s est la constante d'équilibre de la réaction :



Du fait de la réaction d'hydrolyse des ions sulfures S^{2-} (Eq.III-7) nettement déplacée vers la droite (sauf dans des conditions très basiques), il est plus utile, dans le cas de sulfures, de définir un produit de solubilité différent basé sur la réaction Eq.III-8 [17] :



La solubilité à 25°C de ZnS passe de $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en solution acide (pH=3) à $8 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ en solution basique (pH=11) [2].

Des valeurs de solubilité en fonction de la température ont également été déterminées par Verhoogen [18] à partir de la valeur de l'enthalpie libre de formation du sulfure et compte tenu de l'hydrolyse des ions sulfures (Tableau III-3).

Température (°C)	25	100	200	300	400
Mole/litre	$3,08 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	7,2

Tableau III-3 Solubilité du sulfure de zinc en fonction de la température

On notera que le sulfure de zinc est sensible à l'attaque par les acides concentrés et chauds : en présence d'acide chlorhydrique, il est transformé en chlorure [19] ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le décompose [20, 21].

III.1.3. Synthèse de ZnS

III.1.3.1. Littérature

De nombreuses méthodes de synthèse de ZnS sont référencées dans la littérature. Nous les avons répertoriées, de manière non-exhaustive, en plusieurs catégories principalement selon la classification classique utilisée en synthèse inorganique (réactions solide-solide, solide-gaz, en solution) et ajouté une voie haute température entre précurseurs gazeux.

III.1.3.1.1. Réaction solide-solide

Précurseurs				Références
Source de zinc		Source de soufre		
Zn	zinc	S	Soufre	[2]
ZnCO ₃	Carbonate de zinc	S	Soufre	[22]
ZnSO ₄	Sulfate de zinc	S	Soufre	[23]
Zn(CH ₃ COO) ₂	Acétate de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[24]

III.1.3.1.2. Réaction solide-gaz

Précurseurs				Références
Source de zinc		Source de soufre		
ZnO	Oxyde de zinc	H ₂ S (g)	Hydrogène sulfuré	[2]
Zn	Zinc métal	N ₂ /CS ₂ (g)	Azote/sulfure de carbone	[25, 26]
ZnCl ₂	Chlorure de zinc	H ₂ S (g)	Hydrogène sulfuré	[27, 28]
ZnCl ₂	Chlorure de zinc	SnS ₂ (g)	Sulfure d'étain bivalent	[29]

III.1.3.1.3. Réaction en milieu liquide

III.1.3.1.3.1. Précipitation

Précurseurs				Références
Source de zinc		Source de soufre		
ZnCl ₂	Chlorure de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[30-35]
		Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	Thiosulfate de sodium pentahydraté	
		H ₂ SO ₃ ⁻	Acide sulfureux	
		Na ₂ S	Sulfure de sodium	
		(NH ₄) ₂ S	Sulfure d'ammonium	
ZnSO ₄	Sulfate de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[31, 32, 36]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrate de zinc hexahydraté	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[31, 32, 37, 38]
ZnO	Oxyde de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[39, 40]
Zn(CH ₃ COO) ₂	Acétate de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[31, 32, 41]
Zn(Acac) ₂	Acétylacétonate de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[41]
Zn(dMdTC) ₂	Diméthylthiocarbamate de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[41]
Zn(tFMS) ₂	Trifluorométhanesulfonate de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[41]
Sel de zinc		H ₂ S (g)	Hydrogène sulfuré	[33, 42, 43]

III.1.3.1.3.2. Micro-emulsion

Précurseurs				Références
Source de zinc		Source de soufre		
Zn(CH ₃ COO) ₂	Acétate de zinc	Thio-urée (NH ₂) ₂ CS	Cyclohexane, CTAB, 1-pentanol	[44]

III.1.3.1.3.3. Synthèse hydrothermale

Précurseurs				Références
Source de zinc		Source de soufre		
ZnCl ₂	Chlorure de zinc	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	thiosulfate de sodium pentahydraté	[45]

III.1.3.1.3.4. Sol-Gel

Précurseurs					Références
Source de zinc		Source de soufre		Solvant	
Zn(OBu ^t) ₂	Tert-butoxyde de zinc	H ₂ S gaz	Hydrogène sulfuré	Toluène	[46]

III.1.3.1.3.5. Electrospray pyrolysis

Précurseurs					Références
Source de zinc		Source de soufre		Solvant	
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrate de zinc	(NH ₂) ₂ CS	Thio-urée	Ethanol	[47]

III.1.3.1.4. Réaction gaz-gaz

Précurseurs		Pressure	Température	Substrat	Références
ZnS	Commercial ZnS	$< 5 \times 10^{-7}$ Torr	1100°C	Cuivre	[48]
Zn (vap)	H ₂ S (gaz)		630-730°C	Graphite	[2]
Zn (vap)	S (vap)		630-730°C	Graphite	[2]

III.1.3.2. Précipitation en solution aqueuse

Parmi les différentes voies de synthèse décrites précédemment, la précipitation offre les possibilités les plus nombreuses ou est la méthode la plus « adaptable » pour le contrôle des paramètres : taille, morphologie et homogénéité chimique de la poudre céramique. Elle permet, de plus, la préparation de grandes quantités de poudre que réclame la production d'échantillons massifs de taille suffisante. La méthode de précipitation consiste à mettre en solution les éléments à combiner et à les faire réagir entre eux, suite à la modification progressive des conditions physico-chimiques du milieu, pour obtenir le composé final sous la forme d'un précipité. Cette technique peut parfois poser des problèmes de reproductibilité lorsque les réactifs ne sont pas introduits dans les mêmes conditions lors de deux expériences successives. Cela peut entraîner des différences de taille et de morphologie des poudres souvent cruciales pour l'étape de densification.

III.1.3.2.1. Aspect cinétique

Les phases solides obtenues par précipitation en solution sont constituées de particules dont la taille moyenne peut varier de quelques dizaines d'angströms à quelques microns. La morphologie des particules est parfois différente selon les conditions de synthèse et leur vieillissement en suspension aqueuse peut entraîner de profonds changements dimensionnels, morphologiques et structuraux. Afin de comprendre comment se forment des particules de petite taille et quel est le rôle des conditions expérimentales sur leurs caractéristiques et sur les phénomènes évolutifs, il est nécessaire d'examiner l'aspect cinétique du processus de condensation en solution. Dans la référence [49], Jolivet écrit ainsi que la précipitation d'un solide en solution fait intervenir quatre étapes cinétiques :

- I) La génération du précurseur de charge nulle, apte à se condenser et à former une phase solide
- II) La naissance de germes ou nuclei, par condensation des précurseurs de charge nulle
- III) La croissance des germes par apport de matière, jusqu'au stade de particules primaires
- IV) Le vieillissement des particules en suspension.

Les Figures III-4 et III-5 illustrent ces quatre étapes. Elles représentent respectivement l'évolution schématique (a) du nombre et de la taille de particules formées en solution et (b) de la concentration C du précurseur soluble de la phase solide (diagramme de LaMer [50]) au cours de la précipitation et les vitesses de nucléation (n) et de croissance (c) en fonction de la concentration du précurseur en solution.

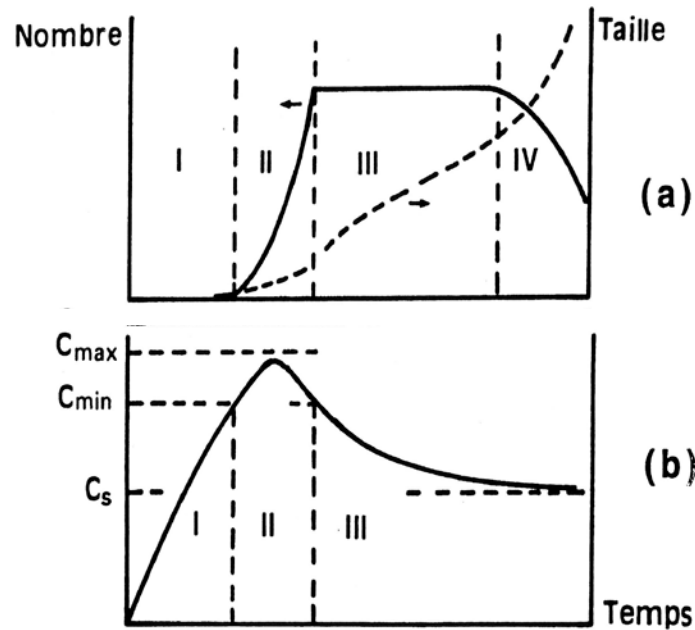


Figure III-4 Evolution schématique (a) du nombre et de la taille de particules formées en solution, (b) de la concentration C du précurseur soluble de la phase solide au cours de la précipitation

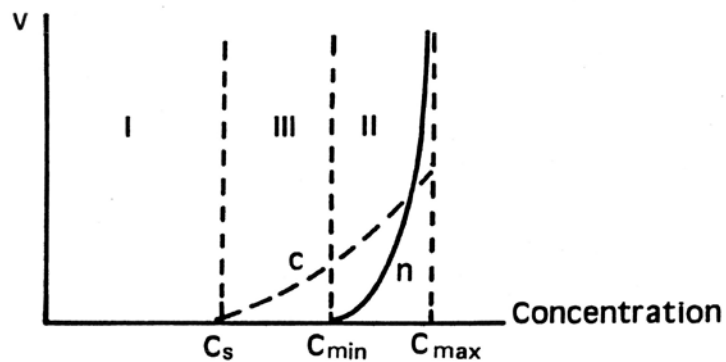


Figure III-5 Vitesses de nucléation (n) et de croissance (c) en fonction de la concentration du précurseur en solution

A partir d'un seuil critique C_{min} , la vitesse de condensation augmente brutalement et des entités polynucléaires, les germes, sont alors formées de façon « explosive » dans tout le sein de la solution (zone II). La nucléation est un phénomène cinétique brutal ; il est extrêmement rapide ou au contraire inexistant dans un étroit domaine de concentration.

La croissance est un processus comparativement plus progressif que la nucléation. La concentration du précurseur pendant la précipitation dépend des vitesses relatives de la génération du précurseur et de la nucléation. Les phases de nucléation et de croissance pourront alors être successives ou au contraire se chevaucher et se dérouler simultanément si la concentration du précurseur reste supérieure à C_{\min} .

Le nombre et donc la taille des particules primaires formées à partir d'une quantité donnée de matière sont liés aux vitesses relatives de nucléation et de croissance. Pour obtenir des particules de taille homogène, il est nécessaire que les phases de nucléation et de croissance soient nettement séparées afin qu'une seule étape de formation de germes ait lieu et que leur croissance, par accumulation de tout le reste de matière disponible, soit régulière. Ceci implique que la vitesse de nucléation soit très supérieure à celle de génération du précurseur. La nucléation est, dans ces conditions, très brève et nettement découplée de la phase de croissance.

Le vieillissement des particules en suspension entraîne différentes modifications des particules primaires après leur croissance. Le « mûrissement d'Ostwald » provoque l'augmentation de la taille moyenne des particules qui peuvent aussi s'agréger (zone IV). Le vieillissement peut aussi entraîner le changement de morphologie et de structure cristalline des particules ou encore la cristallisation de particules amorphes.

III.1.3.2.2. Aspect expérimental

D'un point de vue expérimental, on distingue la **précipitation classique** ou **hétérogène** et la **précipitation homogène** [51].

La **précipitation classique** est la méthode la plus courante. On distingue la précipitation directe qui consiste à ajouter l'agent précipitant à la solution de sels métalliques solubles et la précipitation inverse qui consiste à ajouter la solution de sels métalliques à une solution précipitante. Ces méthodes génèrent d'importantes sursaturations locales dans la zone du jet. Le précipité peut alors présenter une distribution de taille de grains et une morphologie hétérogènes.

Par exemple, le précipité, obtenu par réaction instantanée entre le sulfure de sodium (Na_2S) ou le sulfure d'hydrogène (H_2S) et les ions zinciques, possède des cristallites amorphes, de petites tailles avec une distribution granulométrique assez large (Figure III-6, a).

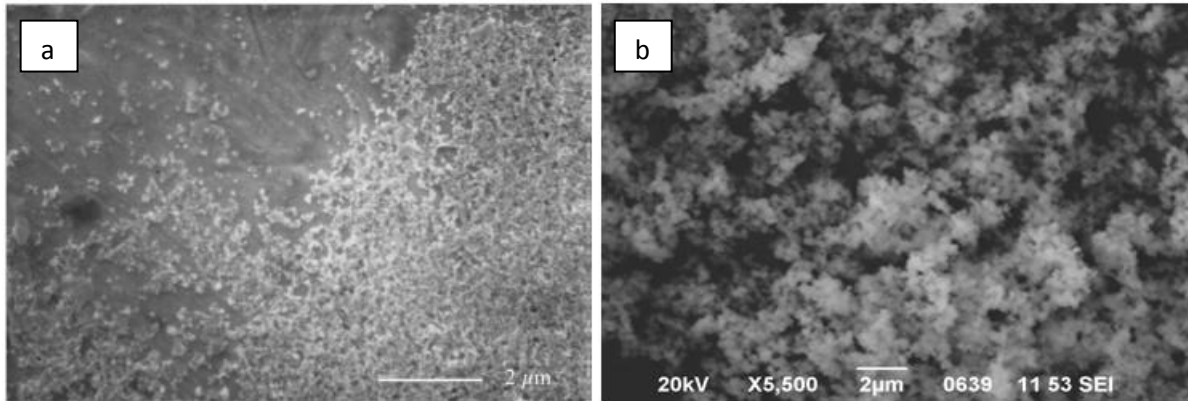


Figure III-6 Clichés MEB de poudres de ZnS préparées par précipitation classique (a, [52]) et précipitation homogène (b, [53])

La précipitation homogène est une méthode où les réactifs sont libérés lentement et progressivement suivant la décomposition de l'un d'entre eux par augmentation de la température ou modification de l'acidité ou de la basicité du milieu. La répartition du réactif se fait de manière homogène dans tout le volume de la solution de manière à empêcher toute sursaturation locale. La précipitation homogène semble apporter des avantages non négligeables par rapport à la précipitation classique à savoir, un meilleur contrôle de la morphologie et de la taille des grains (Figure III-6, b) ainsi que de la reproductibilité de la réaction [32, 39, 54]. Elle peut conduire à l'obtention de solides cristallins et denses qui sont souvent amorphes en précipitation classique.

III.1.3.3. Voie de synthèse utilisée

La méthode choisie, basée sur des travaux antérieurs [30-41, 53, 55-57], utilise un composé organo-soufré, la thioacétamide, comme agent sulfurant.

Précurseurs				Références
Source de zinc		Source de soufre		
ZnCl ₂	Chlorure de zinc	CH ₃ CSNH ₂	Thioacétamide	[30-35, 53]

Dans la continuité des travaux entrepris au sein de notre laboratoire [58], où différentes techniques de synthèse de ZnS, à partir de ZnCl₂ et de thioacétamide, avaient été étudiées et comparées, nous avons décidé de reprendre celle précédemment dénommée FHP (fast homogeneous precipitation). Une poudre monodisperse constituée de grains de taille nanométrique (≈50 nm) avait alors été obtenue. Le protocole expérimental que nous avons ainsi mis au point associe les conditions de la précipitation homogène, par décomposition progressive de la

thioacétamide et d'une précipitation « rapide » (conditions basiques) limitant la superposition des phases de nucléation et de croissance. Ces conditions permettent d'obtenir des particules de taille homogène.

III.1.3.3.1. Mode opératoire

Nous avons utilisé du chlorure de zinc ZnCl_2 anhydre (Alfa Aesar, 99,99%) et de la thioacétamide CH_3CSNH_2 (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, ACS Reagent) comme réactifs. Dans un premier bécher, on introduit la poudre de thioacétamide TAA (0,09 moles, en excès) dans de l'eau distillée que l'on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution. Un second bécher est utilisé pour dissoudre le chlorure de zinc (0,045 moles) dans de l'eau distillée acidifiée à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (37%, Prolabo, AnalaR Normapur). Après dissolution complète des réactifs, on mélange les solutions incolores obtenues. Le pH initial se situe aux alentours de 1. On introduit alors rapidement sous agitation magnétique une solution d'ammoniaque concentrée $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, 30%,) jusqu'à obtention d'un pH basique (10-11). Un précipité blanc de sulfure de zinc apparaît et l'agitation est maintenue pendant 5 minutes. Puis on plonge le bécher dans un bain de glace de manière à maintenir la température du milieu réactionnel constante. Le précipité obtenu est lavé et centrifugé successivement trois fois à l'eau distillée puis une fois à l'éthanol absolu (Prolabo, Normapur). La poudre est ensuite séchée à l'étuve (70°C) pendant 30 minutes. Le mode opératoire est schématisé sur la Figure III-7.

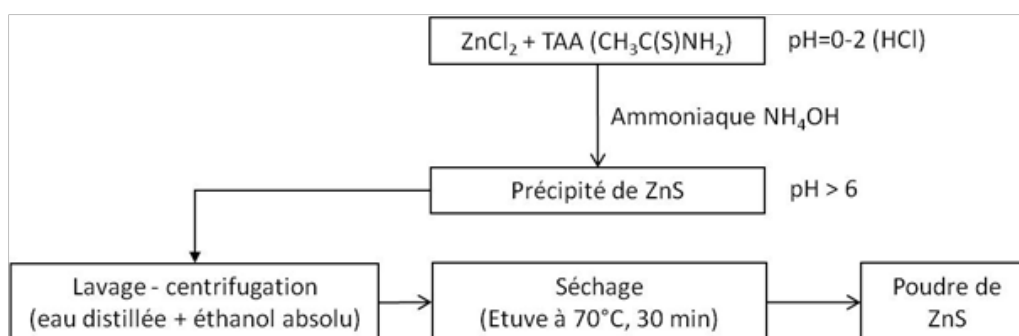


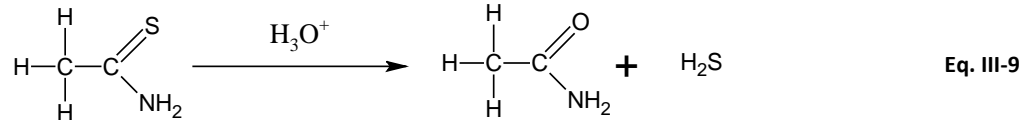
Figure III-7 Mode opératoire de la synthèse de ZnS par précipitation à partir de ZnCl_2 et CH_3CSNH_2

III.1.3.3.2. Décomposition de la thioacétamide et formation du précipité

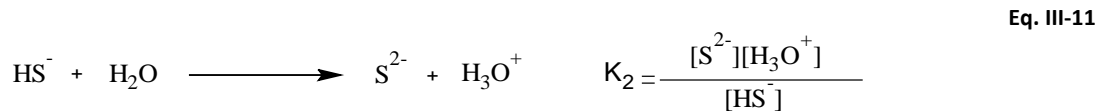
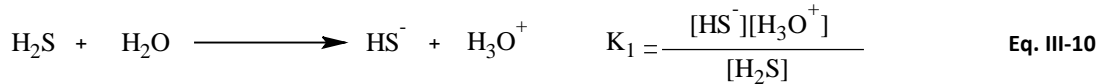
La thioacétamide, ou TAA, de formule CH_3CSNH_2 , est un composé organo-soufré qui est souvent utilisé en synthèse organique ou inorganique comme source de sulfure d'hydrogène pour

diverses applications (matériaux caoutchouteux, agent de nettoyage, métallurgie, pesticides, produits pharmaceutiques, stabilisateur des moteurs fuels, purification des acides chlorhydrique ou sulfurique).

De manière générale, la réaction de décomposition de la thioacétamide en milieu acide peut s'écrire de la façon suivante :



C'est une réaction irréversible [59] catalysée par les ions hydronium (H_3O^+) [56]. Elle conduit à la libération homogène d'hydrogène sulfuré au sein du milieu réactionnel. Dans la solution homogène initiale de pH très acide, la réaction de décomposition de la thioacétamide est limitée et les réactions de H_2S sur l'eau négligeables (Eq.III-10 et Eq.III-11).



La libération des ions sulfures intervient par ajout d'ammoniaque jusqu'à pH basique par suite de la réaction acido-basique avec H_2S . La concentration en ions S^{2-} augmente progressivement au sein de la solution jusqu'à décomposition totale de la thioacétamide. Les ions sulfures libérés réagissent alors avec les ions zinc en solution. Le phénomène de précipitation intervient lorsque le produit de solubilité K_s est atteint (Eq.III-12).



III.1.3.3. Nucléation et croissance des particules de ZnS

Les processus de nucléation et de croissance déterminent la taille et la morphologie des particules solides obtenues par précipitation à partir de solution. On a vu notamment que pour obtenir une poudre monodisperse, il est essentiel d'avoir une étape de nucléation nettement séparée de l'étape de croissance. Ces conditions dépendront des paramètres expérimentaux (concentration des réactifs, pH, nature du solvant, du contre-ion, température, agitation, volume de solution...) avec lesquels la précipitation est réalisée.

Différentes études sur l'influence des paramètres expérimentaux, tels la vitesse d'agitation, le pH, la température, la viscosité ou la présence de contre-ions, sur la formation de particules sphériques de ZnS ont été reportées dans la littérature [31, 36, 60]. Eshuis et al. [21] ont par exemple étudié la précipitation homogène de ZnS à partir de différentes solutions acides d'ions Zn^{2+} et de thioacétamide en fonction de quatre paramètres : pH, nature de l'anion, viscosité et vitesse d'agitation. Ils proposent un processus de précipitation de ZnS en quatre étapes, représentées sur la Figure III-8. Ils montrent que le pH de la solution est le paramètre qui influe le plus sur la formation du solide alors que la nature de l'anion joue un rôle mineur. Pour ces auteurs, l'obtention de particules sphériques monodisperses (présentées sur la Figure III-9) nécessite un $pH < 2$.

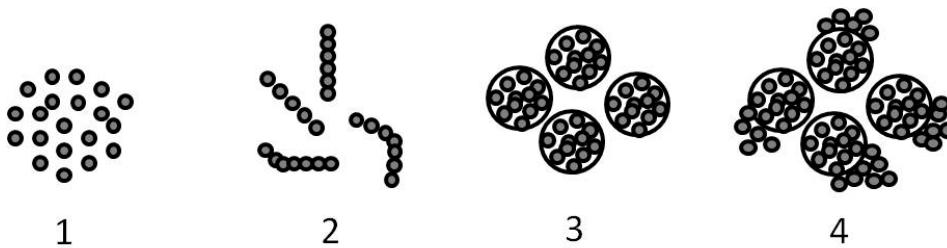


Figure III-8 Les quatre étapes de la formation du précipité de ZnS à partir de $ZnSO_4$ et TAA décrites par Eshuis [32]

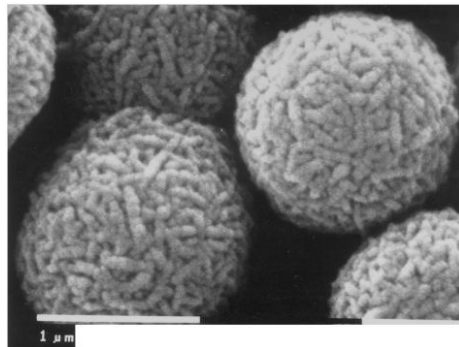


Figure III-9 Particules sphériques de ZnS précipité à pH 1 (méthode Eshuis) [32]

La morphologie des particules de ZnS de la Figure III.1-9 est classiquement observée pour des poudres obtenues par la méthode de précipitation à partir de thioacétamide et de solutions acides ($\text{pH} < 2$) d'ions Zn^{2+} [39] et pour des poudres commerciales [53, 54]. Nous verrons que le mode opératoire que nous avons utilisé, qui se différencie principalement par les conditions de pH (≈ 11), conduit à une morphologie différente des poudres de ZnS.

III.1.3.4. Analyse de la poudre précipitée

La poudre précipitée, puis séchée à l'étuve à 70°C , a été caractérisée à l'aide des méthodes d'analyse suivantes : diffraction des rayons X, mesure de surface spécifique, étude granulométrique, observation au microscope électronique à balayage (MEB), analyse EDS et spectrométrie IR à transformée de Fourier (FTIR).

III.1.3.4.1. Diffraction des rayons X

La Figure III.1-10 présente le diffractogramme RX de la poudre précipitée de ZnS. Les pics de diffraction sont larges indiquant un mauvais état de cristallisation. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu des conditions opératoires de type « chimie douce » utilisées pour la synthèse. Les pics correspondent à ceux de la phase cubique mais la largeur des raies de diffraction ne permet pas d'infirmer ou confirmer la présence d'une phase hexagonale minoritaire.

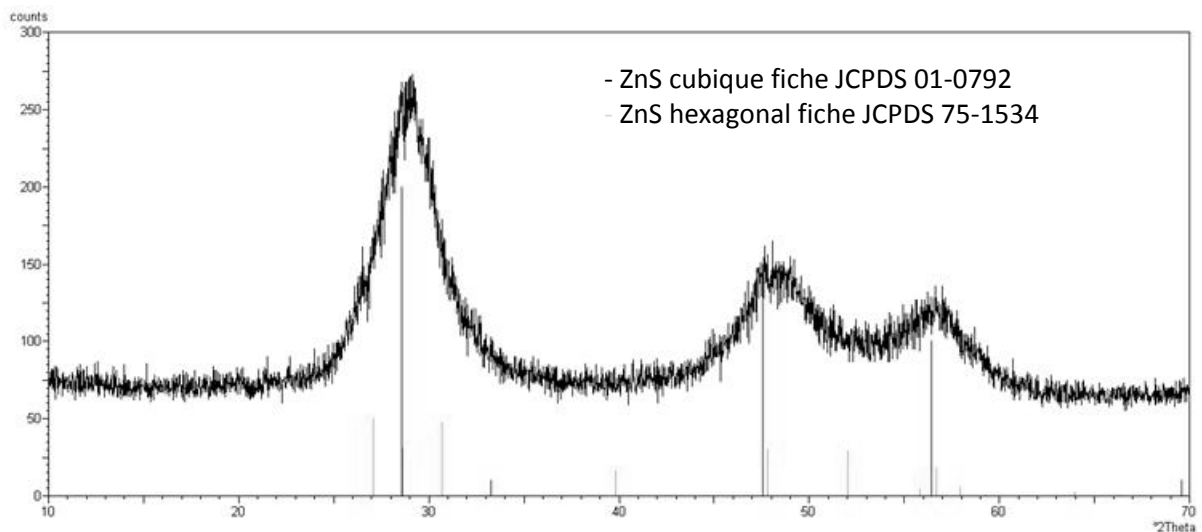


Figure III-10 Diffractogramme RX de la poudre de ZnS obtenue par précipitation à partir de CH_3CSNH_2 et ZnCl_2

D'après la formule de Scherrer définie au Chapitre II, on obtient une taille de cristallites de 17\AA .

III.1.3.4.2. Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre de ZnS a été déterminée par adsorption d'azote à la pression relative P/P_0 de 0,3 (30%N₂/70%He) (méthode du point unique) à la température de l'azote liquide (77 K). Préalablement à la mesure, la poudre est dégazée pendant 30 minutes à 250°C sous flux N₂/He afin d'éliminer les espèces physisorbées à la surface de l'échantillon. On obtient une valeur de surface spécifique élevée: 250 m².g⁻¹.

III.1.3.4.3. Granulométrie de la poudre

D'après la Figure III-11, la taille des grains se répartit en deux fenêtres distinctes : une première fenêtre comprise entre 0,07 et 4 µm et une deuxième entre 4 et 19 µm. La deuxième fenêtre semble correspondre à des tailles d'agglomérats constitués de grains de la première fenêtre. En effet, lorsque la poudre, initialement mise en suspension dans l'eau, est agitée par ultrasons pendant 30 minutes, on observe une diminution de la quantité de « gros » grains au profit des « petits » grains (Figure III-12).

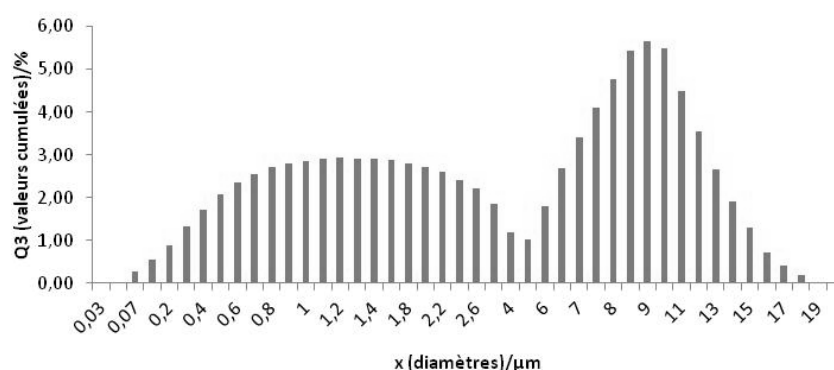


Figure III-11 Distribution de la taille des grains de la poudre de ZnS obtenue par précipitation

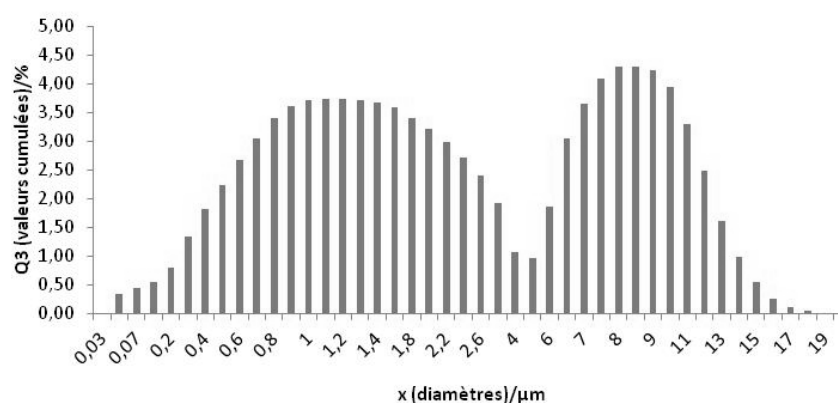


Figure III-12 Distribution de la taille des grains de la poudre ZnS obtenue par précipitation après exposition aux ultrasons pendant 30 minutes.

La poudre obtenue juste après précipitation a donc tendance à s'agglomérer. Cette tendance s'explique par la valeur élevée de la surface spécifique mesurée ($250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) qui confère à la poudre une très grande réactivité. Plus la surface spécifique d'une poudre est élevée, plus la tendance à l'agglomération est forte, mais plus la réactivité au frittage est importante. Nous avons vu que l'élimination des agglomérats peut se faire par traitement par ultra-sons de la suspension. Nous montrerons également l'effet bénéfique d'un post-traitement gazeux de la poudre.

III.1.3.4.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS

Les images MEB de la Figure III-13 mettent en évidence des particules parfois agglomérées de taille comprise entre 0,1 et 1 μm . Un fort grossissement (X 50 000 à droite) montre que ces particules sont des agglomérats de particules plus petites de géométrie sphérique dont le diamètre est voisin de 100nm. On visualise ainsi les agglomérats, formés de particules primaires, mis en évidence par les mesures granulométriques. La taille nanométrique des particules primaires confère à la poudre un état très divisé qui explique sa surface spécifique élevée ($250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

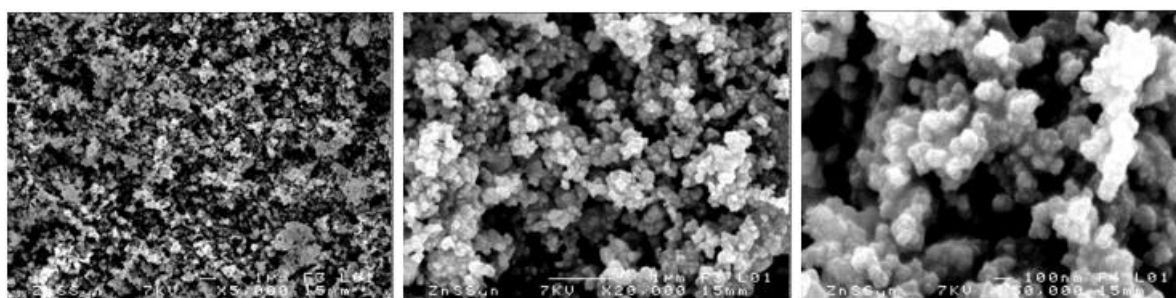


Figure III-13 Images MEB de la poudre de ZnS obtenue par précipitation à différents grossissements (x5000, x20 000, x50 000)

La microanalyse par EDS (Figure III-14) réalisée sur plusieurs agglomérats montre la présence de traces d'oxygène. Ces dernières peuvent être dues à la présence d'espèces physisorbées (ex : groupements OH) en surface des particules très réactives.

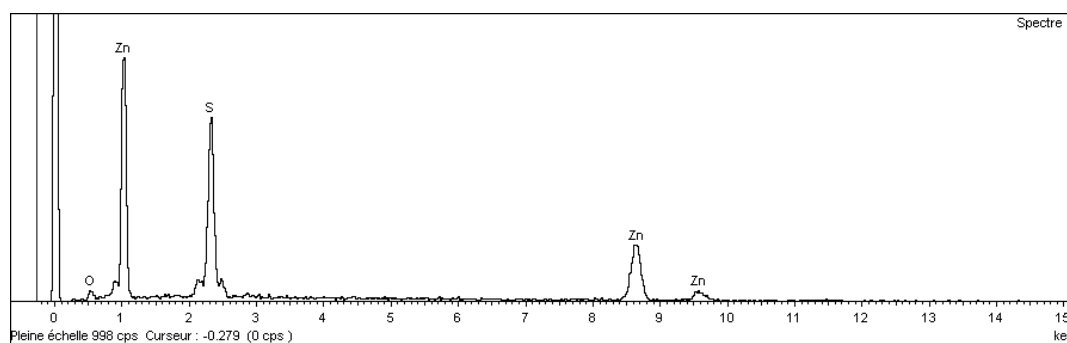


Figure III-14 Analyse EDS de la poudre de ZnS obtenue par précipitation

III.1.3.4.5. Etude de la pureté chimique de la poudre par FTIR

Le précipité est alternativement lavé avec de l'eau distillée puis séparé par centrifugation afin d'éliminer les produits de départ mis en excès (la thioacétamide) et autres espèces en présence au cours de la précipitation (contre-ions, produit d'hydrolyse de la TAA...). Pour s'assurer de leur élimination, une étude par FTIR (Figure III-15) est réalisée aux différentes étapes de lavage du précipité.

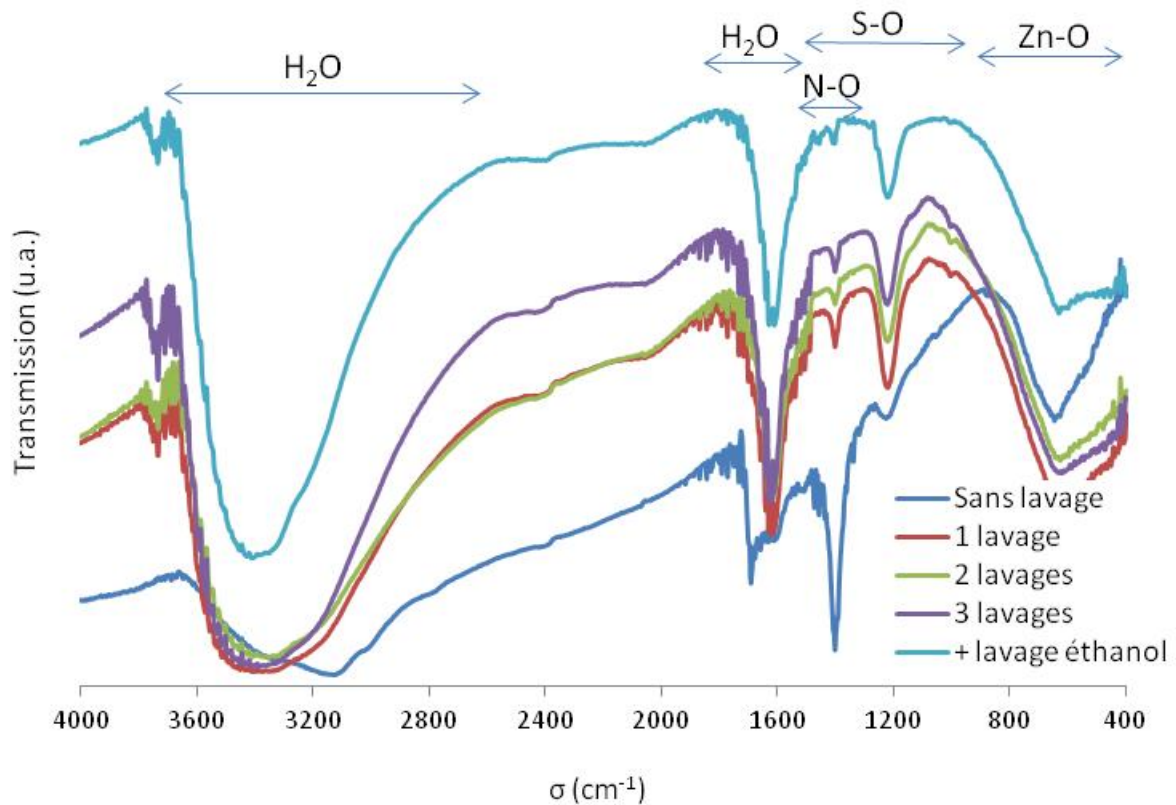


Figure III-15 Spectres FTIR obtenus sur le précipité de ZnS après les différents lavages

Avant lavage, les principales bandes d'absorption observées sont essentiellement les signatures des liaisons suivantes :

- 3200-3600 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} : respectivement, vibrations d'élongation symétrique et de déformation de la molécule d'eau [61, 62]
- 400-900 cm^{-1} : bande large de vibration de la liaison Zn-O [62]
- aux alentours de 980, 1200 et 1400 cm^{-1} : vibrations de la liaison S-O [63]
- 1400 cm^{-1} : vibration de la liaison N-O [64].

Les lavages successifs à l'eau permettent de diminuer la bande d'absorption due à la présence de liaisons N-O dont l'origine n'a pu être identifiée. La bande d'absorption qui subsiste à

1400 cm^{-1} est caractéristique de liaisons S-O puisque les bandes à 980 et 1200 cm^{-1} qui lui sont apparentées restent inchangées. Les bandes d'absorption de l'eau et de la liaison Zn-O ne peuvent être éliminées par simples lavages. Un traitement supplémentaire sera nécessaire à la purification de la poudre.

III.1.4. Traitement de la poudre de ZnS

L'analyse FTIR de la poudre précipitée a mis en évidence la présence, outre des bandes d'absorption de l'eau, des bandes d'absorption relatives aux liaisons S-O et Zn-O. La présence de traces d'oxygène peut s'expliquer par la grande réactivité de la poudre vis-à-vis de l'atmosphère environnante. Pour éliminer ces dernières, nous avons réalisé un post-traitement (sulfuration sous H_2S) de la poudre.

III.1.4.1. Conditions de traitement sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$

La poudre est étalée sur une faible épaisseur dans une nacelle en silice placée dans la zone isotherme d'un four tubulaire horizontal (Figure III-16). Le tube réactionnel est purgé pendant quinze minutes à température ambiante, d'abord sous azote, puis sous mélange $10\%\text{H}_2\text{S}-90\%\text{N}_2$ (Air Liquide). On programme ensuite une montée en température du four jusqu'à la température de traitement à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Différentes températures ont été testées : 200°C , 400°C , 600°C et 700°C . Après un palier de 2 heures à ces températures, on coupe le courant de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ et on effectue le refroidissement sous azote. La poudre est conservée dans le four sous courant d'azote jusqu'à son utilisation pour l'étude ultérieure du frittage.



Figure III-16 Four de sulfuration

III.1.4.2. Analyse de la poudre après traitement sous H_2S/N_2

Nous avons réalisé les mêmes analyses que celles effectuées sur la poudre brute précipitée. Une analyse thermogravimétrique supplémentaire renseigne sur la stabilité thermique du matériau.

III.1.4.2.1. Diffraction des rayons X

La Figure III-17 présente les diagrammes de diffraction RX des poudres de ZnS obtenues après traitement sous H_2S aux différentes températures : 200°C, 400°C, 600°C et 700°C.

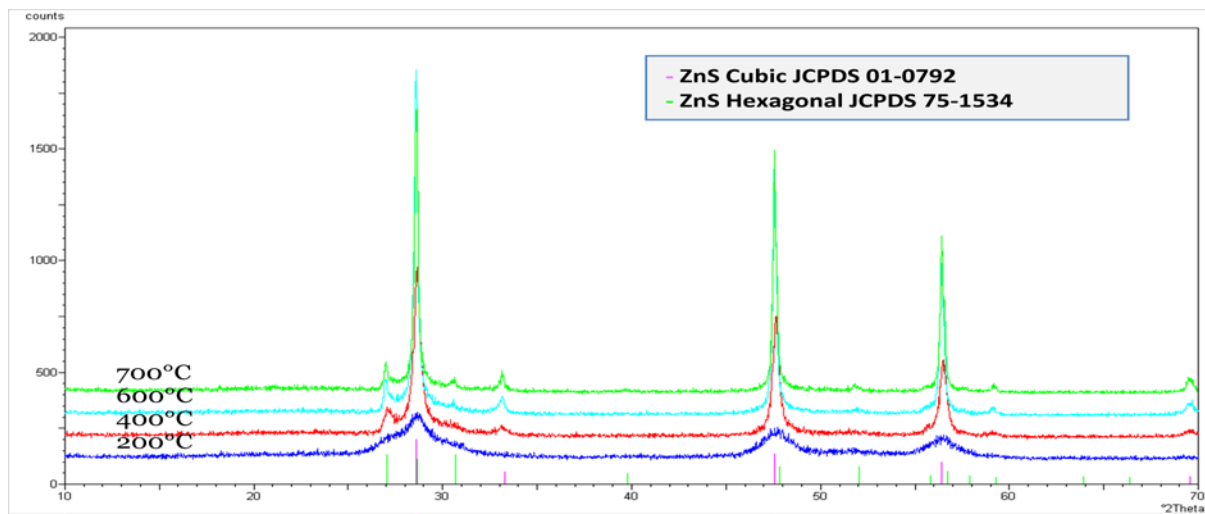


Figure III-17 Diffractogrammes RX des poudres de ZnS après traitement sous H_2S à 200, 400, 600 et 700°C pendant 2 heures

On observe une évolution de la cristallisation de la poudre en fonction de la température de traitement. On identifie la présence conjointe de la phase cubique et de la phase hexagonale. D'un point de vue quantitatif, la phase cubique est nettement majoritaire.

III.1.4.2.2. Analyses ATG et ATD

Pour cette analyse, nous avons utilisé l'appareil SDT 2960 TA Instruments. Il permet d'effectuer simultanément une analyse thermique différentielle et une analyse thermogravimétrique. Une première analyse, sous atmosphère inerte, et une seconde, sous atmosphère oxydante, ont été réalisées.

La Figure III-18 montre le comportement de la poudre de ZnS précipitée et traitée sous H₂S (600°C, 2 heures) lorsque celle-ci est chauffée jusqu'à 1200°C à la vitesse de 10°C.min⁻¹ sous un fort débit d'azote (8,4 L/h). Dans ces conditions, la manipulation est considérée comme étant réalisée sous atmosphère inerte.

On observe une très grande stabilité chimique de la poudre jusqu'à 1000°C. Le pic exothermique vers 1020°C indique la transition de phase : cubique → hexagonale. La perte de masse observée à partir de 1000°C caractérise la tendance à la sublimation du produit.

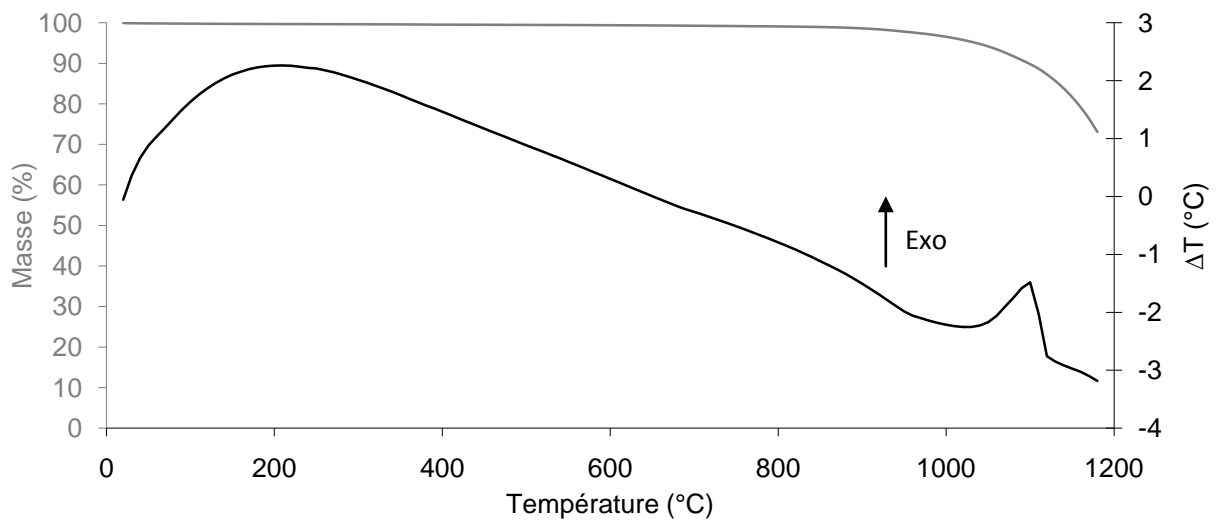


Figure III-18 Courbe ATD-TG de la poudre de ZnS après traitement sous H₂S (600°C/2h) enregistrée à 10°C/min sous fort débit d'azote

La Figure III-19 montre le comportement de la poudre de ZnS précipitée et traitée sous H₂S (600°C, 2 heures) lorsque celle-ci est chauffée jusqu'à 1200°C à la vitesse de 10°C.min⁻¹ sous léger flux d'azote (1,8 L/h). Dans ce cas, la manipulation est considérée comme étant réalisée sous atmosphère oxydante puisque le léger débit d'azote n'exclut pas la présence d'air dans l'enceinte de l'appareil.

On observe une première perte de masse s'accompagnant d'un signal ATD exothermique vers 650°C due au début d'oxydation du produit. Puis vers 1100°C, on retrouve une perte de masse due à la sublimation du produit.

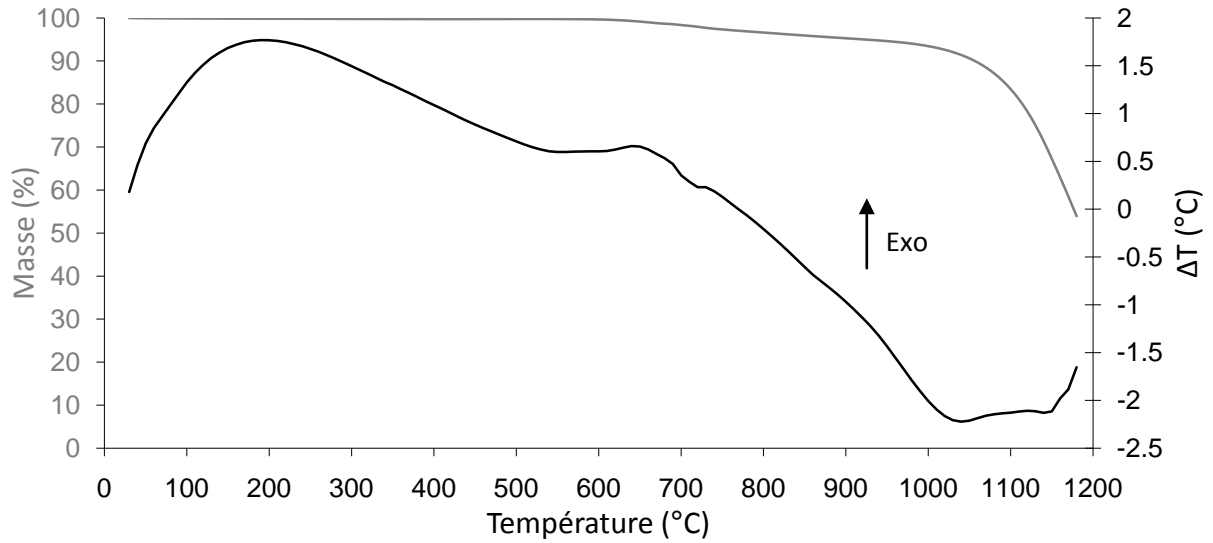


Figure III-19 Courbe ATD-TG de la poudre de ZnS après traitement sous H₂S (600°C/2h) enregistrée à 10°C/min sous léger flux d'azote (présence d'air)

Enfin, la stabilité de la masse aux basses températures laisse indiquer que la poudre de ZnS après traitement est peu ou pas hydratée.

III.1.4.2.3. Surface spécifique de la poudre après traitement sous H₂S

La mesure est effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites au paragraphe III.1.3.3.2. On obtient une surface de $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valeur bien inférieure à celle obtenue pour la poudre non traitée. Ceci peut expliquer la faible réactivité de la poudre vis-à-vis des vapeurs notamment son insensibilité à l'hydratation, mise en évidence par l'analyse thermogravimétrique.

III.1.4.2.4. Granulométrie de la poudre après traitement sous H₂S

La figure III-20 représente la distribution de tailles des grains de la poudre ZnS après sulfuration. Par comparaison avec la Figure III-12, on observe que la population 4-19 μm a disparu et que la taille des grains est sensiblement plus faible.

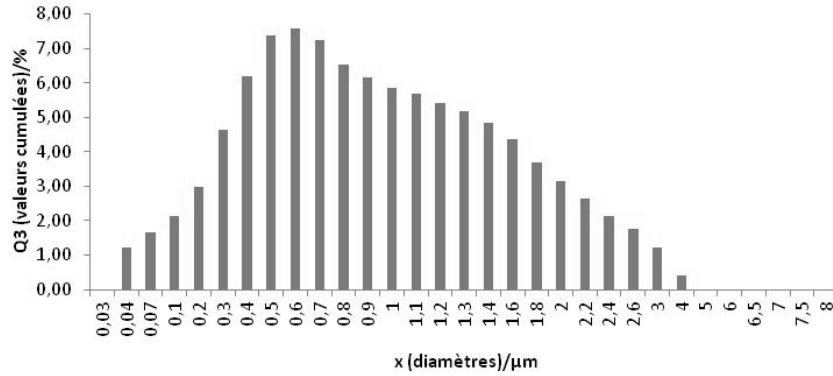


Figure III-20 Distribution de la taille des grains de la poudre ZnS traitée sous H₂S à 600°C pendant 2h après exposition aux ultrasons pendant 30 minutes.

Le traitement sous H₂S semble apporter un rôle bénéfique quant à l’obtention d’une poudre monodisperse, critère favorable à la densification et la réalisation d’une microstructure homogène de la céramique après frittage.

III.1.4.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS

La figure III-21 présente les clichés MEB de la poudre après traitement sous H₂S à 600°C pendant 2h. Par comparaison avec la poudre non traitée (Figure III-13), on distingue notamment sur le cliché à fort grossissement davantage de grains individualisés et de taille plus homogène. Celle-ci demeure cependant inchangée (voisine de 0,1 μm). Ceci est en accord avec l’analyse granulométrique montrant une population unique de grains.

Comme pour la poudre non traitée, on note que les valeurs des mesures granulométriques sont quelque peu supérieures à celles de l’analyse MEB. La comparaison des mesures réalisées par les deux techniques n’est cependant pas possible car l’échantillonnage et le milieu d’observation sont différents.

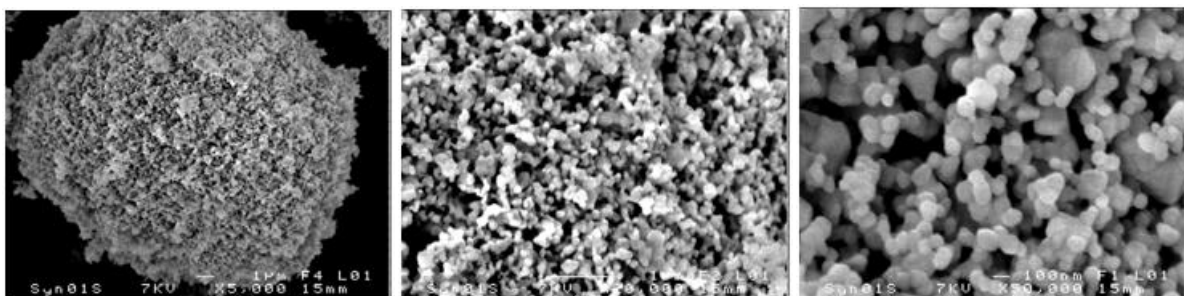


Figure III-21 Images MEB de la poudre de ZnS traitée sous H₂S (600°C/2h) à différents grossissements (x200, x5 000, x50 000)

La microanalyse EDS (Figure III-22) montre que le traitement sous H_2S/N_2 de la poudre a permis d'éliminer les traces d'oxygène. Les pourcentages atomiques mesurés en zinc et soufre donnent une composition proche de la composition stœchiométrique ZnS.

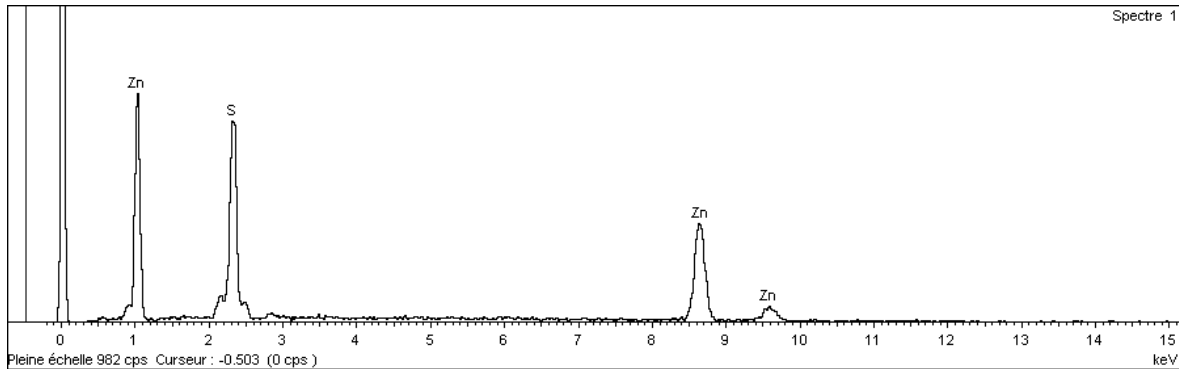


Figure III-22 Analyse EDS de la poudre ZnS traitée sous H_2S (600°C, 2h)

III.1.4.2.6. Etude de la pureté de la poudre traitée sous H_2S par FTIR

Les bandes d'absorption caractéristiques de liaisons O-H, Zn-O et S-O observées sur la poudre précipitée après lavages à l'eau et à l'éthanol (III.1.3.3.5) sont toujours présentes après traitement sous H_2S/N_2 à 200°C et 400°C (Figure III-23). Leur élimination complète nécessite un traitement à une température $T \geq 600^\circ C$.

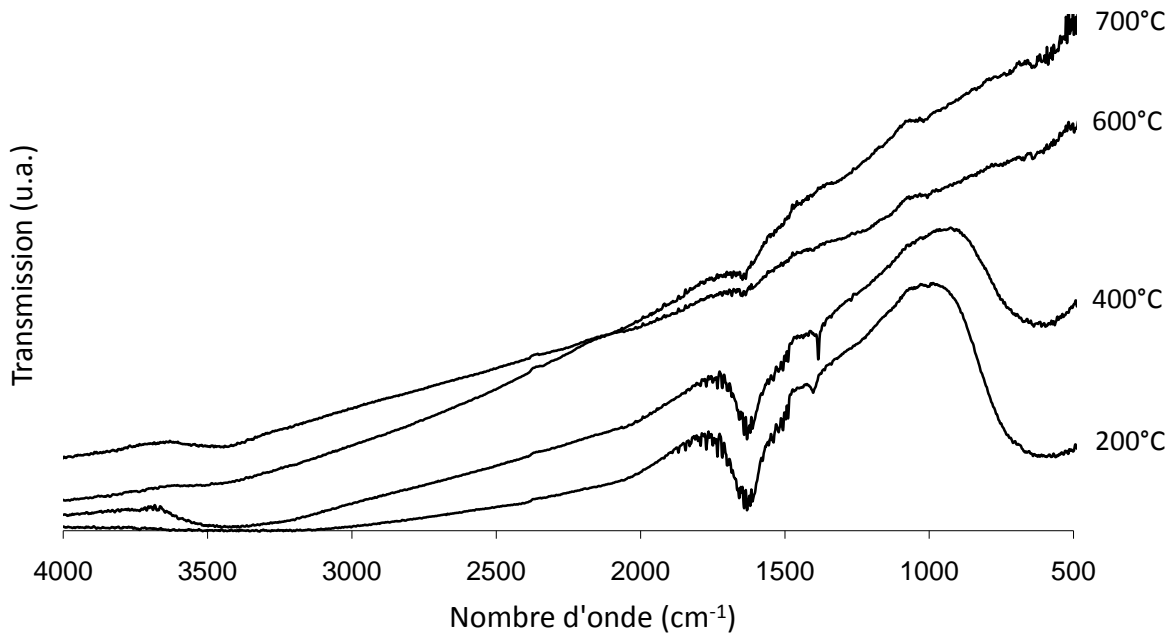


Figure III-23 Spectres FTIR de la poudre de ZnS traitée sous H_2S à différentes températures (200,400, 600, 700°C)

III.1.5. Conclusion

Le procédé de synthèse des poudres de ZnS a consisté en la précipitation en milieu basique à partir de thioacétamide et de chlorure de zinc. Des analyses par spectroscopie infrarouge sur la poudre obtenue ont permis de mettre en évidence la présence de traces d'oxygène ainsi que de molécules d'eau. Une étape de sulfuration a été ajoutée au procédé afin de purifier la poudre. Cette étape a permis également de diminuer la forte tendance de la poudre brute à l'agglomération tout en conservant la taille des grains.

On obtient une poudre monodisperse, constituée de grains de taille de l'ordre de 100 nm (analyse MEB), de structure cubique et possédant une bonne surface spécifique. Ces critères sont primordiaux pour l'étape de la densification et l'obtention d'optiques céramiques.

III.2. Sulfures ternaires $M\text{La}_2\text{S}_4$ ($M=\text{Ca}, \text{Ba}$)

Avant de nous intéresser aux sulfures ternaires (CaLa_2S_4 et BaLa_2S_4), nos travaux de recherche ont d'abord porté sur le sulfure binaire La_2S_3 présentant une très bonne transmission dans la fenêtre 0,5-14 μm . Différents essais de synthèse ont été réalisés, utilisant notamment la voie solide-gaz, en faisant réagir H_2S sur différents précurseurs oxyde ou oxysulfure, mais aucun n'a donné de résultats concluants. La sulfuration est toujours incomplète et peut conduire à la formation de sous-produits. Des études ont montré que la formation de la phase cubique stabilisée à des températures supérieures à 1350°C est rarement totale [65]. La complexité des autres méthodes reportées dans la littérature rend ces dernières inapplicables pour une capacité de production suffisante pour l'étape de frittage. D'autres études [65] ont montré que la présence de faibles quantités de cations divalents volumineux (éléments alcalino-terreux) stabilise la structure cubique à des températures beaucoup plus basses tout en conservant des propriétés physico-chimiques très similaires à celles de La_2S_3 . C'est pourquoi, nous nous sommes finalement tournés vers ces compositions de type $M\text{La}_2\text{S}_4$ ($M=\text{Ca}, \text{Ba}$) plus faciles à synthétiser à basse température.

Avant de décrire la synthèse de ces matériaux, nous précisons dans une première partie les différentes coordinations des terres rares dans les chalcogénures ainsi que la cristallographie du sulfure binaire La_2S_3 , utiles à la compréhension de la cristallographie des compositions $M\text{La}_2\text{S}_4$ et $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

III.2.1. Chalcogénures de terres rares

III.2.1.1. Polyèdres de coordination

Une large proportion de structures chalcogénures possède des mailles compactes (épaisseur d'environ 4 Å pour les sulfures). Ceci est probablement dû à la forte tendance des terres rares à se trouver dans un environnement prismatique, l'épaisseur des mailles correspondant à la hauteur des prismes. On rencontre deux sortes de polyèdres de coordination pour les terres rares dans les chalcogénures : un premier type de polyèdre découle du prisme triangulaire ; le second type dérive de l'octaèdre [66]. Ces polyèdres sont décrits ci-dessous ; la lettre R désigne la terre rare et la lettre X désigne l'élément chalcogène.

III.2.1.1.1. Prisme triangulaire

Dans le cas du prisme triangulaire, les atomes chalcogène additionnels sont situés dans le plan équatorial du prisme, en avant des faces latérales (prismes mono-, bi- ou tri- capé¹)(Figures III-24 et III-25).

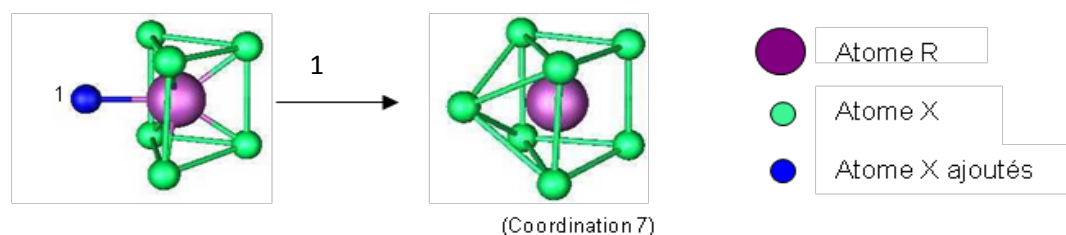


Figure III-24 Obtention d'un prisme triangulaire augmenté par addition d'un chalcogène

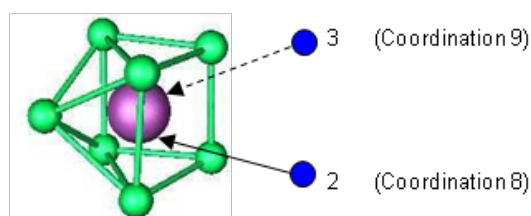


Figure III-25 Obtention des prismes triangulaires bi- et tri- augmentés par addition de chalcogènes supplémentaires

Ainsi, les coordinences obtenues sont de 7, 8 et 9 avec respectivement 1, 2 et 3 atomes X, la coordinence 6 représentative d'un prisme simple n'étant jamais rencontrée pour les éléments R. Dans la plupart des cas, la longueur de la liaison R-X équatoriale est supérieure à celle des six autres, formées avec les sommets du prisme. Ces prismes sont caractéristiques des lanthanides dits "légers", la coordinence diminuant progressivement du lanthane au gadolinium.

III.2.1.1.2. Octaèdre

Dans le cas de l'octaèdre, ce dernier est toujours orienté de telle sorte que le plan carré formé par les quatre atomes X et contenant l'atome R est parallèle à l'axe court des mailles compactes. Cela signifie que les deux autres liaisons R-X sont de part et d'autre du plan carré, parallèles à la base de la maille. Cet octaèdre est le seul environnement pour Yb^{3+} , Lu^{3+} et Sc^{3+} . Mais pour les autres éléments R, on observe une modification caractéristique de l'octaèdre résultant de la

¹ Figures géométriques faisant partie des solides de Johnson (J49, J50, J51)

substitution d'un sommet par deux atomes X contigus, en face du carré (Figures III-26 et III-27). Ces deux atomes X sont très proches l'un de l'autre : 3,20 à 3,40 Å dans le cas du soufre, sachant que la distance normale séparant deux atomes de soufre proches mais non liés est généralement de 3,60 à 3,90 Å. Une autre distorsion de l'octaèdre peut également résulter du déplacement de l'atome R vers ce sommet « double ».

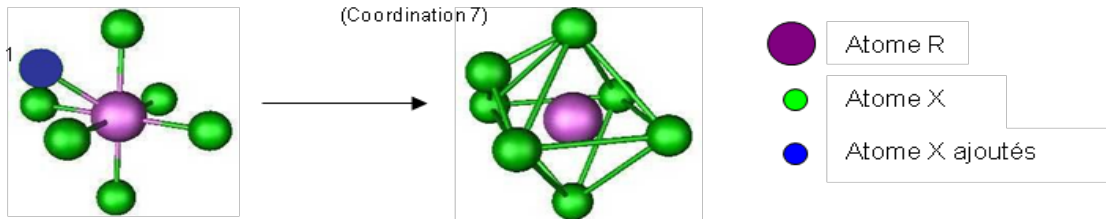


Figure III-26 Obtention d'un octaèdre monocapé par addition d'un chalcogène

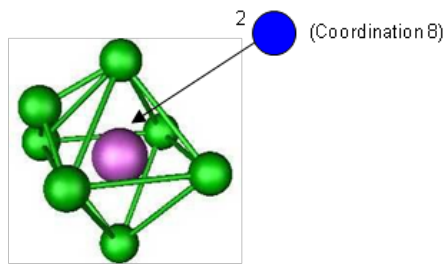


Figure III-27 Obtention d'un octaèdre augmenté par addition d'un chalcogène supplémentaire

Ces polyèdres de coordination sont classés selon les formes abrégées 7-, 8-, ou 9-prismatique et 6- ou 7- octaédrique (Figure III-28).

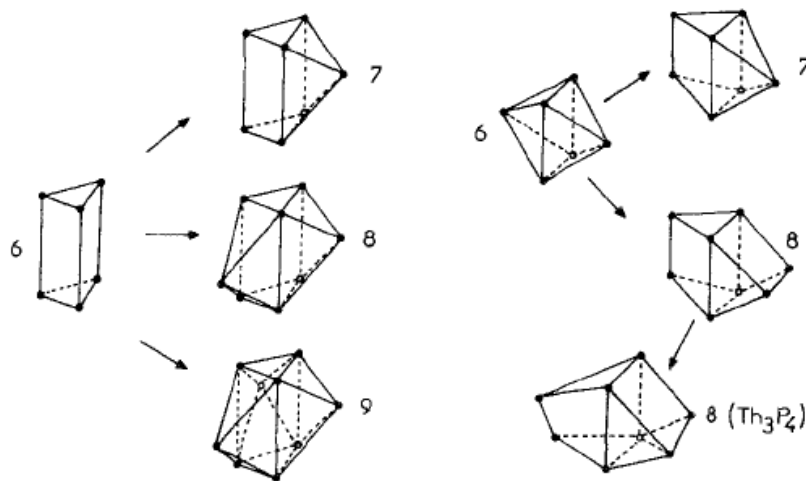


Figure III-28 Polyèdres de coordination des terres rares dans les structures chalcogénures. Ils se rapportent à un prisme triangulaire (à gauche) ou à un octaèdre (à droite).

III.2.2. Sulfure binaire La_2S_3

Les compositions de type R_2X_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) présentent une large palette de types structuraux qui sont étroitement liés à la modification de l'environnement des atomes R du lanthane au lutécium. De plus, ces environnements présentent généralement de basses symétries (excepté Yb^{3+} et Lu^{3+} qui se trouvent au sein d'octaèdres) impliquant des structures complexes et des polymorphismes fréquents (Figure III-29) [66].

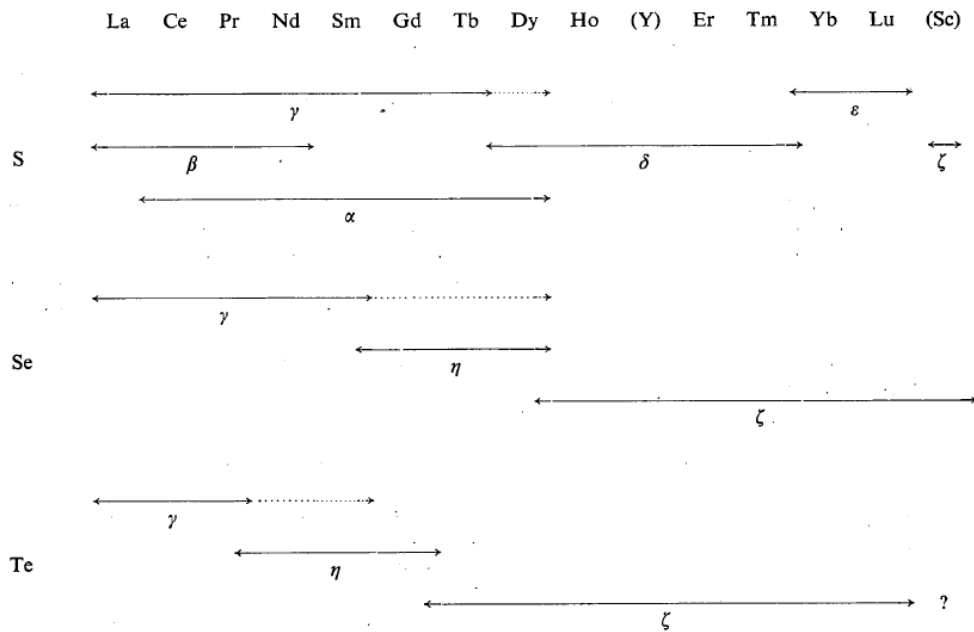


Figure III-29 Types cristallins des composés R_2X_3

Les lettres grecques furent attribuées par Flahaut et al. [67] pour désigner chacune des cinq structures des composés R_2X_3 , du fait des nombreux polymorphes. La cristalochimie des sulfures de terres rares a été décrite par Guittard [68], Flahaut et Laruelle [67, 69], White [70] et Sleight [71]. Dans le cas qui nous intéresse, celui des structures allotropiques du sulfure de lanthane, seulement trois polymorphes différents ont été observés : $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$, et $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$.

La transition $\alpha\text{-}\beta$ s'effectue à des températures supérieures à 900°C puis la transformation vers la forme γ se produit au-delà de 1350°C (Figure III-30).

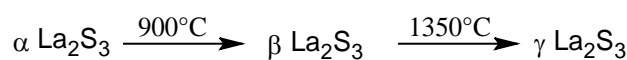


Figure III-30 Transformations polymorphiques de La_2S_3

III.2.2.1. Littérature

Nous présentons ci-dessous un récapitulatif sur les principaux travaux et résultats obtenus sur la cristallographie des trois formes allotropiques de La_2S_3 .

$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$		
Année	Description des travaux et principaux résultats	Ref.
1968	Prewitt et al. ont déterminé certaines structures de sulfures de terres rares ainsi que certains de leurs paramètres de maille.	[71]
1969	Besançon et al. ont déterminé, sur la base des travaux de Flahaut entre 1956 et 1960, le système cristallin et la structure cristalline de la variété α	[72]
1972	Eliseev et al. ont étudié les polyèdres de coordination des terres rares formés par les chalcogènes.	[73]
1973	Besançon a étudié les transitions α - β et α - γ se produisant à hautes températures.	[74]
1977	Grizik et al. ont montré la stœchiométrie de la variété α .	[75]

$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$		
Année	Description des travaux et principaux résultats	Ref.
1930	Klemm, Meisel & Vogel signalent pour la première fois l'existence de la variété β des sulfures de terres rares à côté de la forme cubique normale de Pr_2S_3 contenant environ 5% en oxygène.	[76]
1951	Eastman, Brewer, Bromely, Gilles & Lofgren observent également cette même phase et lui donnent le nom de phase complexe.	[77]
1952	Banks, Stripp, Newkirk & Ward tentent de vérifier l'hypothèse de la présence d'oxygène, mais n'établissent aucune formule définitive.	[78]
1956	Flahaut & Guittard identifient alors cette phase à une nouvelle variété de sulfures de terres rares, L_2S_3 , dite forme β .	[79]
1968	Besançon montre que la formule L_5S_7 doit être préférée à L_2S_3 et en utilisant un cristal de sulfure de praséodyme de variété β , il décrit un réseau cristallin de maille quadratique et de paramètres ($a=15,06 \text{ \AA}$ et $c=20,01 \text{ \AA}$), le groupe spatial étant $I(4_1/a)cd$.	[80]
1969-1973	Carré, Laruelle & Besançon établissent la structure cristalline et montrent, sur un cristal de sulfure de praséodyme de variété β , que la formule de ces composés est en réalité $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, la maille contenant 8 unités formulaires.	[81]

$\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$		
Année	Description des travaux et principaux résultats	Ref.
1949	W.H. Zachariasen établit la structure de Ce_2S_3 comme étant cubique et isostructurale de celle de La_2S_3 .	[82]
1965	Holtzberg et al. étudient les compositions La_3S_4 , La_3Se_4 , Gd_2Se_3 .	[83]
1966	Cox et al. étudient la composition La_2Te_3 .	[84]
1971	Atoji étudie la structure de Ce_2S_3 .	[85]
1969-1970	Eatough et al. obtiennent, en utilisant de fortes pressions (77 kbar) et des températures élevées (2000°C), le type Th_3P_4 pour tous les lanthanides (Ln) de formules Ln_2S_3 et Ln_2Se_3 .	[86, 87]

III.2.2.2. Description des structures cristallines

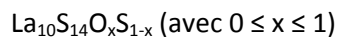
La forme α - La_2S_3 possède une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pnma et une maille allongée et compacte. Les sites des atomes de lanthane dans la maille sont de deux sortes, à savoir le 8-prismatique et le 7-octaédrique [66]. Le composé de couleur rouille est exactement stœchiométrique et stable à basse température.

La forme β des sulfures de terres rares est celle d'une famille d'oxysulfures, existant du La au Sm [76, 77]. Dans le cas du lanthane, la forme β - La_2S_3 (de couleur jaune pâle) possède une structure tétragonale (ou quadratique) appartenant au groupe d'espace $\text{I4}_1/\text{acd}$. Les atomes d'oxygène sont placés en position particulière, au centre de tétraèdres réguliers OLa_4 . En ce qui concerne les atomes de lanthane, plusieurs sortes d'environnements sont possibles au sein de la maille, à savoir les formes 7-octaédrique (LaS_7) et 8-octaédriques (LaS_7O) et (LaS_8). Cette dernière forme est similaire à l'environnement du métal de la structure de type Th_3P_4 .

La structure de β - La_2S_3 découle de la substitution totale des atomes d'oxygène par des atomes de soufre au sein de la structure $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Cette dernière possède une cavité assez grande, entre les deux atomes d'oxygène, pour recevoir un atome de soufre (Figure III-31). Besançon en 1973 [81] a étudié cette substitution et envisage deux mécanismes :

1. Les atomes d'oxygène situés au centre des tétraèdres OLa_4 sont remplacés par des atomes de soufre ;
2. Un atome de soufre vient s'insérer au centre de la cavité inoccupée.

Après une étude approfondie, il constate que la cavité reste vacante et que le mécanisme (1) est le seul à se produire. La substitution des atomes d'oxygène par les atomes de soufre conduit à la formation d'une solution solide de formule :



La substitution de l'oxygène par le soufre est rendue possible grâce à la légère migration des atomes de lanthane autour de l'oxygène permettant de créer un nouveau tétraèdre autour de la cavité qui recevra l'atome de soufre. Le domaine d'homogénéité diminue du La au Sm, le phénomène de substitution étant en effet également caractérisé par une diminution continue des paramètres de maille.

La substitution totale des atomes d'oxygène par les atomes de soufre ne s'obtient que dans le cas du lanthane et conduit à la forme β de La_2S_3 . Celle-ci se forme lorsque le niveau d'oxygène est inférieur à 500 ppm en masse, ce qui équivaut à une valeur de x inférieure à 0,06 [88-90].

Il a été noté, dans une étude menée par J.R. Henderson et al. [91], qu'il était très difficile d'obtenir la sulfuration complète ($x = 0$) de l'oxyde de lanthane pour obtenir la forme β - La_2S_3 .

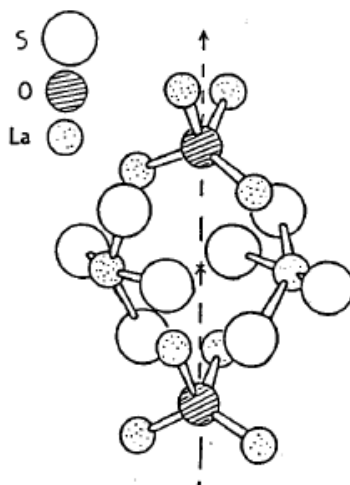


Figure III-31 Représentation de la maille de $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$

La forme γ cristallise dans une maille cubique centrée qui s'apparente à la maille Th_3P_4 déficitaire (vacances métalliques). C'est la seule forme rencontrée à la fois dans les sulfures, les sélénures et les tellures avec les éléments de tête de la série des terres rares [67] (Figure III-29). Dans le cas des sulfures, elle constitue la forme la plus stable à haute température. Son groupe d'espace est $I\bar{4}3d$. La maille de γ - La_2S_3 contient 16 atomes de soufre et $10\frac{2}{3}$ atomes de lanthane, ces derniers étant arrangés au hasard de telle sorte, qu'une fois sur neuf, une position se trouve être vacante. Le lanthane se trouve dans un environnement de coordination 8 non-habituel. Il s'agit d'un dodécaèdre triangulaire, qui peut être décrit comme formé par la superposition de deux tétraèdres, un plat et un autre allongé. Sur la Figure III-28, il est classé comme étant un octaèdre de coordination 8 de type Th_3P_4 .

Le remplissage des lacunes métalliques conduit à la formation d'une solution solide allant de R_2X_3 (ou $\text{R}_{8/3}[\]_{1/3}\text{X}_4$) à la composition R_3X_4 . Pour les compositions R_2X_3 , l'équilibre des charges ioniques confère aux composés une très grande résistivité électrique. Par contre, le non-équilibre des charges ioniques dans R_3X_4 conduit à la présence d'électrons libres, donnant à ces composés un comportement métallique réducteur pour une utilisation comme optique infrarouge.

III.2.3. Les sulfures ternaires MLa_2S_4 (M=Ca, Ba)

Le Tableau III-4 répertorie les structures cristallines des sulfures ternaires de type $M(II)R(III)_2S_4$ avec R= terre rare. Nous nous intéresserons principalement à l'étude des compositions $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$ isostructurales de La_2S_3 cubique.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm(III)	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb(III)	Lu	Y
R_2S_3	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	δ	δ	δ	δ	ϵ	ϵ	δ
$Yb(II)R_2S_4$	T	T	T	T	T	T	T	T	A'T	A'A	A'A	A'	A'	A'T
CaR_2S_4	T	T	T	T	T	T	T	T	A'T	A'A	A'A	A'A	A'A	A'A
$Eu(II)R_2S_4$	T	T	T	T	T	T	T	T	B	B	B	B	B	B
$Sm(II)R_2S_4$	T	T	T	T	T	T	T	T	B	B	B	B	B	B
PbR_2S_4	T	T	T	T	T	T	(T)	(T)	B	B	B	B	B	B
SrR_2S_4	T	T	T	T	T	T	B	B	B	B	B	B	B	B
BaR_2S_4	T	T	T	B, T	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

For the MR_2S_4 compounds:

T: cubic Th_3P_4 -type

A: orthorhombic Er_2MnS_4 -type

A': orthorhombic Yb_3S_4 -type

B: orthorhombic $CaFe_2O_4$ -type

For the R_2S_3 compounds:

γ : cubic Th_3P_4 -type

δ : monoclinic Y_2S_3 -type

ϵ : rhombohedral Al_2O_3 α -type

In the case of dimorphism, the first indicated form is stable at low temperature, and the second one is stable at high temperature.

Tableau III-4 Structures cristallines des composés $M(II)R(III)_2S_4$ et forme haute température de R_2S_3 [66]

Les composés définis $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$ cristallisent dans une structure type Th_3P_4 cubique. Dans cette structure, le métal (Ca, Ba) et la terre rare (La) ont la même coordinence 8. On admet que les deux séries d'atomes métalliques (Ca et La, Ba et La) occupent de façon désordonnée tous les sites du réseau des atomes de soufre [67].

III.2.3.1. Composé $CaLa_2S_4$

III.2.3.1.1. Littérature

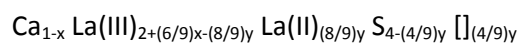
On a répertorié de manière chronologique les faits marquants des travaux réalisés sur $CaLa_2S_4$ et les principaux résultats.

Année	Description des travaux et principaux résultats	Ref.
1962-1965	J. Flahaut et al. étudient les compositions de types ML_2S_4 et ML_2Se_4 (M = alcalino-terreux, L = lanthanide). Ils attribuent leurs types cristallins et déterminent les paramètres de maille pour les composés cubiques de type Th_3P_4 . De plus, ils constatent un domaine d'homogénéité L_2X_3 - ML_2X_4 de type Th_3P_4 .	[67]

1977	Provenzano et al. réalisent une étude vibrationnelle de sulfures ternaires de type structural Th_3P_4 .	[92]
1981	W.B. White et al. déterminent certaines propriétés physiques de CaLa_2S_4 . Ils mesurent la microdureté, la résistance du matériau à l'action de l'eau et enregistrent le spectre de transmission infrarouge.	[93]
1983	W.B. White et al. développent une méthode de préparation, appelée "Evaporative Decomposition of Solution" (EDS), de poudres d'oxyde, précurseurs de céramiques de sulfures ternaires. Celle-ci conduit à des tailles de grains de l'ordre du micromètre permettant après frittage une diminution de la porosité.	[94, 95]
	W.B. White et al. mesurent le gap optique ainsi que l'absorption optique de quelques sulfures binaires et ternaires.	
	J.A. Beswick et al. ainsi que K.L. Lewis et al. décrivent la préparation de céramiques de CaLa_2S_4 à partir de poudres de sulfures ternaires en utilisant différentes techniques de densification.	[96, 97]
1984	W.B. White et al. réalisent une étude plus complète des propriétés physiques de certaines céramiques de sulfures ternaires par la détermination de leur température de fusion, coefficient de dilatation thermique et microdureté.	[98]

III.2.3.1.2. Non-stœchiométrie

Lors de leurs travaux, J. Flahaut et al. ont observé que CaLa_2S_4 forme une solution solide avec La_2S_3 et La_3S_4 [65]. Celle-ci est représentée sur la Figure III-32. On visualise dans le domaine de composition triangulaire les conditions d'obtention du composé défini CaLa_2S_4 . Ces auteurs établissent une formule chimique générale pour CaLa_2S_4 , définie comme suit :



avec $0 \leq x, y \leq 1$ et \square site vacant d'un atome de soufre.

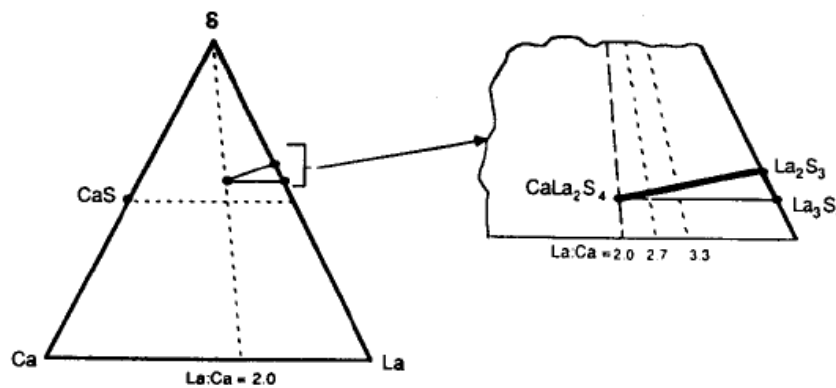


Figure III-32 Diagramme de composition ternaire dans le système Ca-La-S montrant les domaines de phase CaLa_2S_4 , La_2S_3 et La_3S_4

III.2.3.1.3. Propriétés physico-chimiques

III.2.3.1.3.1. Propriétés physiques

Quelques propriétés physiques de CaLa_2S_4 sont regroupées dans le Tableau III-5 [67, 98, 99].

Composé	Transmission (μm)	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	Coefficient de dilatation thermique ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Microdureté Vickers	Module de Young (GPa)	Densité	Conductivité thermique, k ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)
CaLa_2S_4	0,5-14	1800	14,8	600	96	4,61	0,0168

Tableau III-5 Quelques propriétés physiques de CaLa_2S_4 issues de la littérature

III.2.3.1.3.2. Données cristallographiques

CaLa_2S_4 cristallise dans une maille cubique type Th_3P_4 de paramètre de maille égal à 8,67 Å [67].

III.2.3.1.3.3. Données optiques

L'indice de réfraction de CaLa_2S_4 , proche de 2,4 entre 4 et 10 μm , permet d'approximer une transmission maximale proche de 71% dans le domaine de l'infrarouge [14, 100].

III.2.3.1.3.4. Stabilité chimique

Les céramiques de CaLa_2S_4 élaborées au Naval Weapons Center (CA, USA) [99], ont montré une sensibilité en environnement très humide à 49°C. Toutefois, la dégradation de la céramique peut être évitée par dépôt d'une fine couche d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3). Celle-ci joue également le rôle de couche anti-reflet et permet d'augmenter la résistance mécanique ainsi que celle à l'érosion par l'eau.

III.2.3.1.4. Synthèse

III.2.3.1.4.1. Littérature

Nous avons répertorié, ci-dessous, les principales méthodes de synthèse de CaLa_2S_4 trouvées dans la littérature.

1- Mélange solide-solide

Dans la littérature, on trouve le plus souvent des mélanges de sulfures binaires traités en ampoule scellée à 1200°C pendant plusieurs jours [67]. Cependant, la sulfuration de mélanges de carbonate de calcium et d'hydroxyde ou oxyde de lanthane peut également être réalisée à des températures comprises entre $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$ pendant plusieurs jours [93].

2- Méthode des alcoxydes

Des poudres d'oxydes de calcium et de lanthane, préparées par précipitation à partir d'alcoxydes, sont sulfurées à 1050°C pendant 48 heures sous H_2S [101-103].

3- Méthodes développées en Angleterre [96, 97] :

Type A (BDH Chemicals Ltd)

Une solution de nitrates, placée en creuset de platine, est évaporée très lentement jusqu'à obtention d'un liquide visqueux qui est ensuite porté en température jusqu'à 900°C sous air pendant 24 heures. Le solide expansé formé est broyé et de nouveau traité à 900°C pendant 15 heures afin d'obtenir une poudre d'oxydes entièrement blanche. Les oxydes sont ensuite convertis en sulfures sous l'action d'un mélange gazeux d' $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ à $1150\text{-}1350^\circ\text{C}$ pendant 24 heures.

Type B (BDH Chemicals Ltd)

Une solution de nitrates est décomposée très rapidement dans un creuset de platine ou de silice par chauffage rapide à 1000°C dans un four à moufle sous air. Le mélange d'oxydes obtenu est ensuite converti en sulfure sous action du mélange gazeux $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ à des températures comprises entre 900 et 1100°C .

Type C (BDH Chemicals Ltd)

Une fine poudre d'oxydes est obtenue par atomisation d'une solution homogène de nitrates au sein d'un four opérant sous air à 1000°C (spray-pyrolysis). Les oxydes sont convertis en sulfure sous action d'un mélange gazeux d'H₂S/N₂ à 900°C.

Type D (Plessey Research (Caswell) Ltd)

Les oxalates de calcium et de lanthane sont précipités à partir d'une solution de nitrates. La poudre récupérée après filtration et séchage est traitée sous air à haute température afin d'obtenir les oxydes. La sulfuration de cette poudre à 960°C permet d'obtenir CaLa₂S₄.

Type E (Plessey Research (Caswell) Ltd)

Une solution contenant les nitrates et un acide organique est convertie en une mousse solide volumineuse dans un évaporateur rotatif. Ce précurseur est converti en oxydes par traitement thermique sous air puis en sulfure sous action d'un mélange gazeux H₂S/N₂ à 950°C.

Type F (AERE, Harwell Laboratory)

Harwell Laboratory utilise un procédé sol-gel permettant d'obtenir une poudre formée de particules sphériques de diamètre contrôlé. Les oxydes sont alors convertis en sulfure comme précédemment sous flux d'H₂S.

Synthèse	Température de sulfuration (°C)	Apparence du produit	Composition	Taille des particules (µm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Concentration en oxygène (ppm x M)
A	1350	Solide expansé	CaLa ₂ S ₄	10	< 0,1	1,5.10 ⁻²
B	900	Poudre fine	CaLa ₂ S ₄ + trace de CaS	1	-	-
C	900	Poudre fine	CaLa ₂ S ₄ + trace de CaS	0,5-2	0,83	2.10 ³
D	960	Poudre fine	CaLa ₂ S ₄ + trace de CaS	0,5-2	-	3.10 ³
E	950	Poudre fine	CaLa ₂ S ₄	0,5-2	0,83	2,9.10 ³
F	1050	Poudre fine	CaLa ₂ S ₄ + trace de CaS	2-10	0,35	-

Tableau III-6 Caractéristiques des différentes poudres synthétisées par les méthodes A-F

4- Croissance d'un monocristal de CaLa_2S_4 [88]

La croissance de monocristaux se fait par la technique de Ströber à partir de sulfures binaires portés à 2200°C [88]. Toutefois, cette technique pose certains problèmes comme la volatilisation du soufre et la réaction chimique entre la masse en fusion et le creuset en tungstène pouvant entraîner la précipitation de ce dernier.

III.2.3.1.4.2. Principaux procédés de fabrication

Dans les années 80, deux procédés de fabrication de céramiques de CaLa_2S_4 ont été développés aux Etats-Unis par la société Raytheon et en Angleterre par l'équipe de B. White du "Royal Signals and Radar Establishment".

Le premier procédé est une méthode de précipitation (Raytheon [65, 99]) consistant, à partir d'une solution de nitrates de calcium et de lanthane, à faire précipiter les carbonates par ajout de carbonate d'ammonium. La poudre obtenue est séchée à l'étuve à 40°C pendant 48 heures puis sulfurée à 1000°C pendant 20 heures sous une pression de 1 atm. d'hydrogène sulfuré pour obtenir une poudre légèrement jaune de CaLa_2S_4 . Après ajout d'un liant, le polyvinylpyrrolidone, les poudres sont atomisées et pressées isostatiquement afin d'obtenir un compact. La pastille est ensuite traitée par hot isostatic pressing (HIP) après avoir été pré-frittée sous flux d'hydrogène sulfuré pendant 10 heures de 1050°C à 1150°C. La céramique obtenue possède une densité proche de la densité théorique.

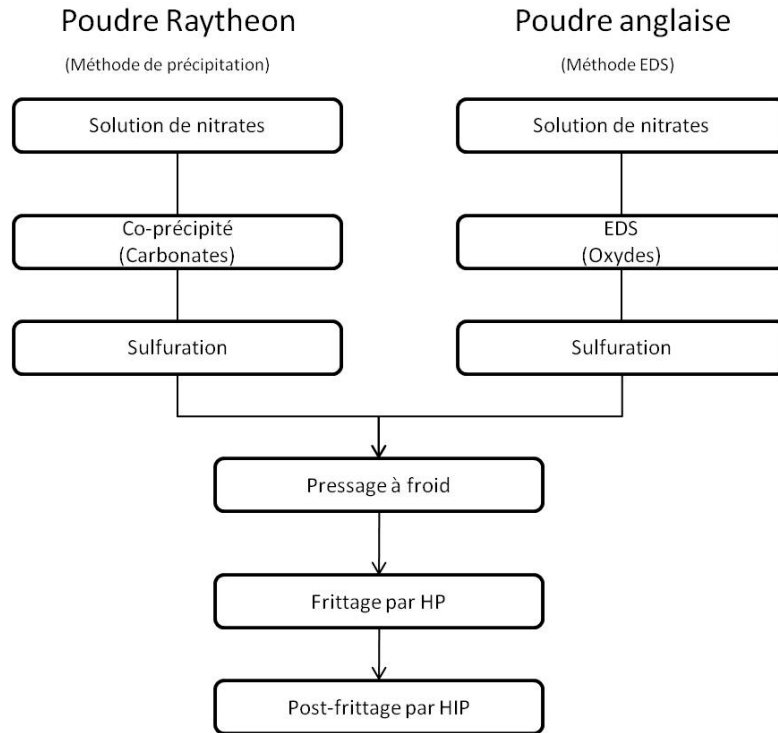


Figure III-33 Procédés de synthèse de CaLa_2S_4

Le deuxième procédé développé par White et al. [93] est basé sur une technique appelée Evaporative Decomposition of Solution (EDS). Elle permet d'obtenir une poudre micrométrique (3-5 μm) d'oxydes par évaporation à 1000°C d'une solution contenant les réactifs de départ, nitrate de lanthane et nitrate de calcium. La poudre est ensuite convertie en sulfure par réaction sous flux d'hydrogène sulfuré à 1000-1350°C puis densifiée par Hot Pressing [89, 94, 98].

III.2.3.1.4.3. Voies de synthèse étudiées

Les méthodes de synthèse que nous avons choisi d'étudier sont présentées ci-dessous. Elles consistent à préparer, dans une première étape, les précurseurs par des méthodes de précipitation (carbonates, hydroxydes, oxalates), complexation (citrate), synthèse par combustion puis à les sulfurer par traitement sous H_2S .

1- Synthèse des précurseurs

a-Méthode des carbonates

Les carbonates de lanthane et de calcium sont précipités par ajout de carbonate d'ammonium à une solution de nitrates de lanthane et de calcium.

b-Méthode des hydroxydes

Les hydroxydes sont précipités par ajout de soude à une solution de nitrates de lanthane et de calcium. Les oxydes sont ensuite obtenus par traitement thermique sous air à 800°C pendant 15h.

c-Méthode citrate

Les citrates métalliques sont obtenus par ajout d'acide citrique à une solution de nitrates de lanthane et de calcium. Le gel obtenu est ensuite traité sous air pendant 6 heures à une température comprise entre 150 et 250°C. Le solide obtenu est broyé puis traité en four à moufle sous air à une température de 600°C pendant 15 heures afin d'obtenir une poudre fine d'oxydes.

d-Méthode des oxalates

Les oxalates sont formés par ajout d'acide oxalique à une solution de nitrates de lanthane et de calcium. Les oxydes sont obtenus par traitement du gel obtenu dans un four à moufle à 800°C pendant 15 heures.

e-Synthèse par combustion

La synthèse par combustion est une technique importante de préparation de poudres qui utilise l'exothermicité d'une réaction d'oxydo-réduction permettant d'atteindre de hautes températures. L'augmentation de température est généralement très rapide ce qui entraîne un temps de réaction relativement court (de l'ordre de quelques minutes) faisant de cette technique une voie de synthèse particulière.

La synthèse est réalisée à partir de solutions aqueuses contenant des quantités stœchiométriques d'oxydants (nitrates métalliques) et de carburant. La plupart des carburants utilisés (urée, carbohydrazide, glycine, acide citrique...) sont sources de C, H et N qui génèrent du CO₂, H₂O, N₂ et NO_x suite à la combustion, libérant ainsi de la chaleur [104]. Le carburant que nous avons utilisé est la thioacétamide (TAA).

La solution obtenue, après dissolution dans l'eau des nitrates de lanthane et de calcium et de la TAA, est placée dans un four à moufle préchauffé à 500°C. Après réaction, le solide est conservé 5 minutes à l'intérieur du four avant d'être retiré.

2- Sulfuration des précurseurs

L'étape de sulfuration est commune à toutes les méthodes précédemment décrites. Les précurseurs sont traités sous flux d'un mélange d'hydrogène sulfuré (10%) et d'azote (90%) à 1100°C pendant deux heures (Figure III-34).

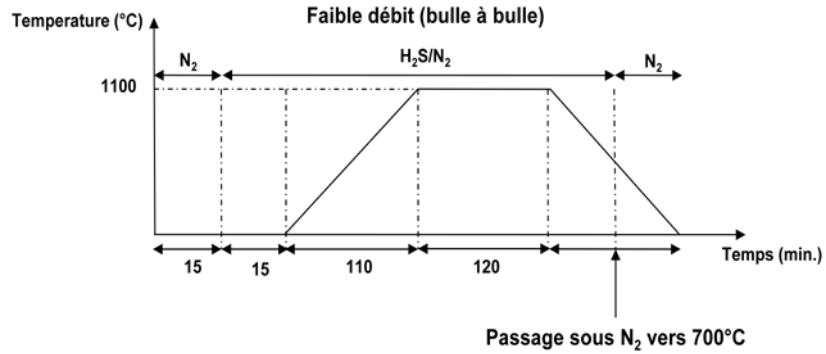


Figure III-34 Paramètres de sulfuration des précurseurs

La Figure III-35 présente l'organigramme récapitulatif des différentes méthodes de synthèse étudiées.

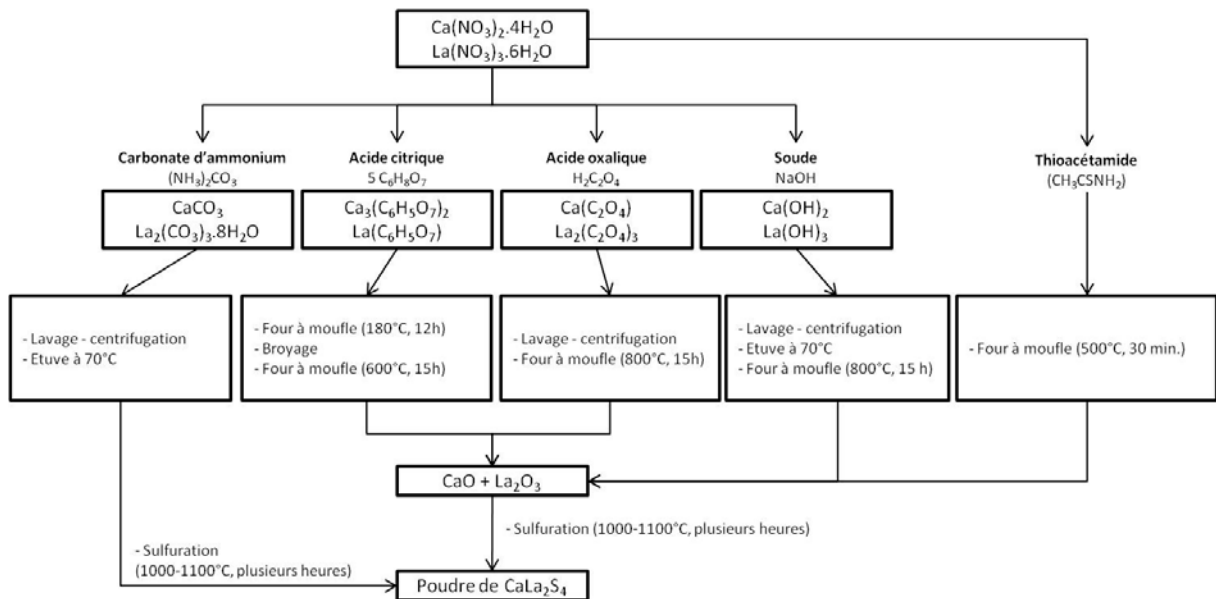


Figure III-35 Récapitulatif des méthodes de synthèse de CaLa₂S₄ étudiées

III.2.3.1.4.4. Résultats

1- Diffraction des rayons X

a-Voies oxalate et hydroxyde

La Figure III-36 présente les diagrammes de diffraction des RX des poudres obtenues après sulfuration ($1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) des précurseurs oxydes préparés par les voies hydroxyde et oxalate. On constate que ces méthodes de synthèse ne permettent pas d'obtenir, dans les conditions utilisées, le composé souhaité. En effet, les diagrammes DRX montrent la formation du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ comme phase majoritaire (précurseur hydroxyde) ou comme phase quasi-exclusive (précurseur oxalate). On note, entre 31° et 32° en 2θ , la présence d'un petit pic de diffraction attribué à du sulfure de calcium.

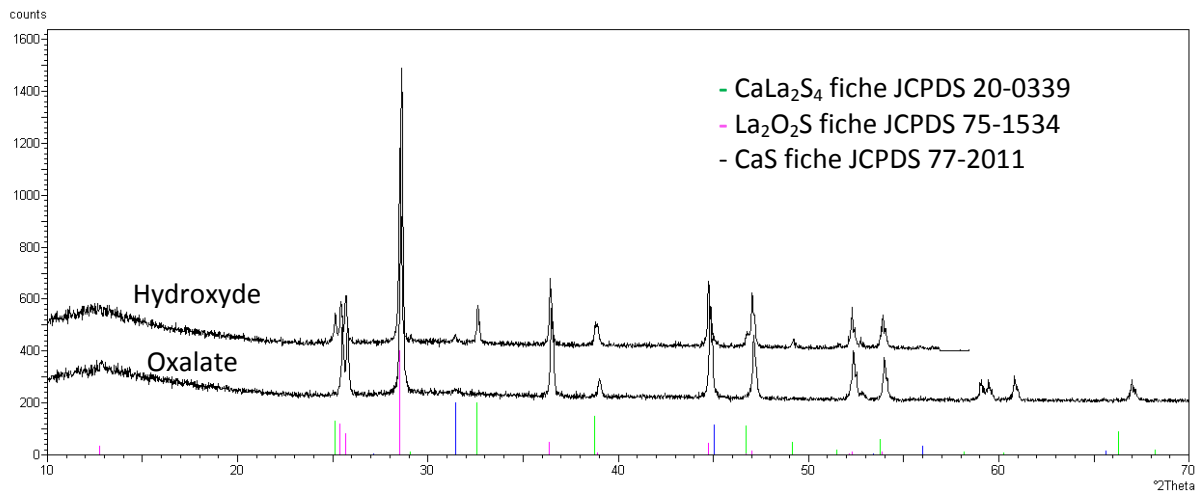


Figure III-36 Diffractogrammes RX des poudres synthétisées par les voies hydroxyde et oxalate et sulfurées à 1100°C pendant 2h.

b-Voies carbonate et citrate

La Figure III-37 présente les diagrammes de diffraction des RX des poudres obtenues après sulfuration ($1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) des précurseurs oxydes préparés par les voies carbonate et citrate. Elle met en évidence la présence de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et de CaLa_2S_4 en quantités comparables. Les conditions opératoires apparaissent ainsi plus favorables à l'obtention de CaLa_2S_4 , que dans le cas des précurseurs oxalate et hydroxyde, sans toutefois permettre l'obtention du composé pur.

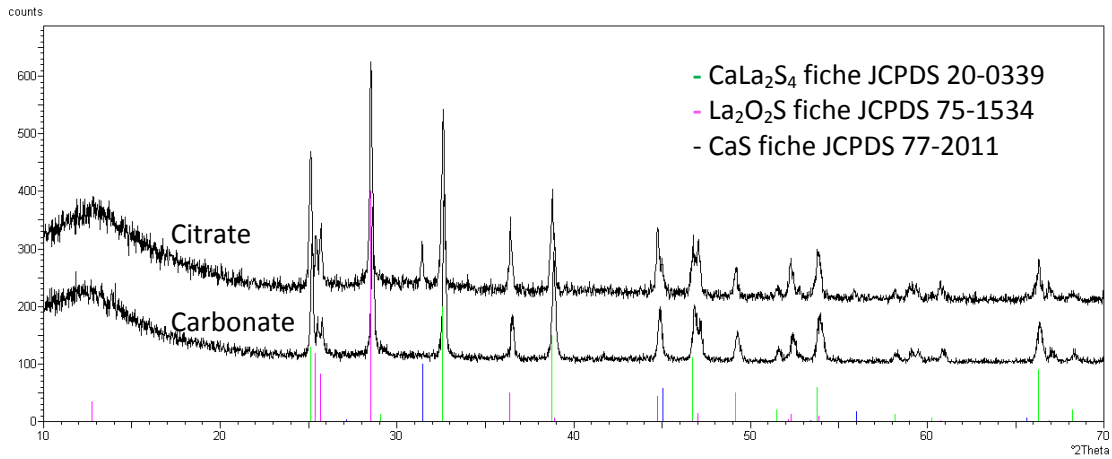


Figure III-37 Diffractogrammes RX des poudres synthétisées par les voies citrate et carbonate et sulfurées à 1100°C pendant 2h.

On note toutefois, pour la voie citrate, la présence de sulfure de calcium en quantité non négligeable.

c-Synthèse par combustion

Cette voie de synthèse a fait l'objet d'une étude plus détaillée; comme on le verra, elle donne en effet de meilleurs résultats que les méthodes précédentes. On a ainsi réalisé une étude en température et une étude en fonction du temps de traitement sous H₂S.

i) Etude en température

On a fait varier la température de traitement sous H₂S des précurseurs entre 1000°C et 1100°C. La durée du traitement est maintenue à 2h. Les diagrammes de diffraction des RX des poudres obtenues sont présentés sur la figure III-38.

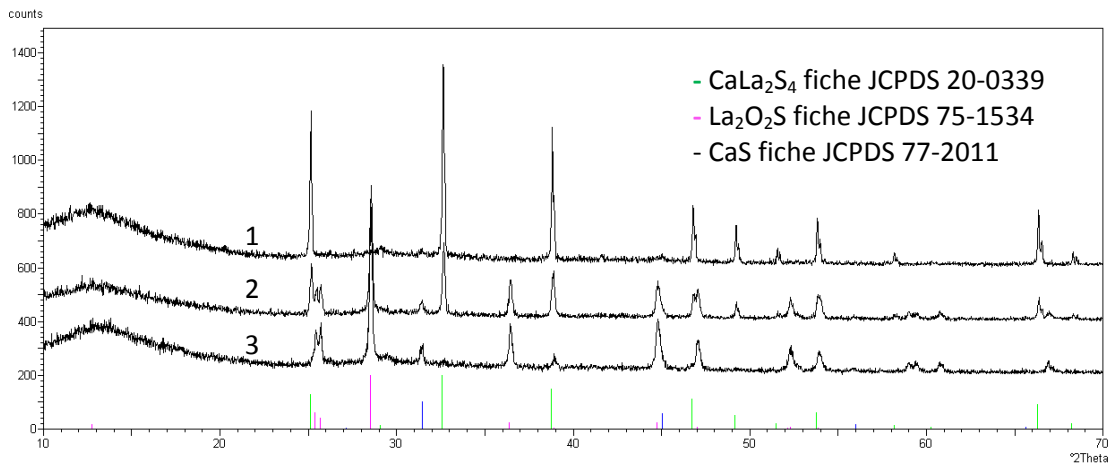


Figure III-38 Diffractogrammes RX des poudres synthétisées par synthèse par combustion et sulfurées pendant 2h à (1) 1100 °C, (2) 1050 °C, (3) 1000 °C

La Figure III-38 montre une évolution très nette de la composition des poudres en fonction de la température de sulfuration. A 1000°C, on observe la formation de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ comme phase majoritaire et la présence de CaS en quantité beaucoup plus faible. A 1050°C, apparaissent les raies de diffraction du composé CaLa_2S_4 ; la poudre est alors constituée d'un mélange de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et CaLa_2S_4 en quantité comparable et de CaS en faible quantité. A 1100°C, on obtient le composé CaLa_2S_4 quasi-pur ; il subsiste quelques traces de CaS .

Par comparaison avec les résultats obtenus précédemment, on montre que le précurseur obtenu par synthèse par combustion est plus réactif puisque, dans les mêmes conditions de sulfuration (1100°C/2h) que celles utilisées pour les autres précurseurs, ce précurseur conduit au produit quasi-pur. Ces résultats laissent suggérer que les précédents précurseurs (hydroxyde, oxalate, citrate et carbonate) pourraient conduire également à CaLa_2S_4 mais des températures de sulfuration plus élevées seraient exigées.

ii) Etude du temps de palier

A cause d'un problème technique rencontré suite aux divers traitements thermiques à 1100°C (cristallisation du tube réactionnel en silice), nous avons dû réaliser l'étude du temps de palier à une température inférieure (1050°C). La Figure III-39 présente les diagrammes RX obtenus sur les différentes poudres sulfurées à 1050°C pendant 2h, 4h ou 6h.

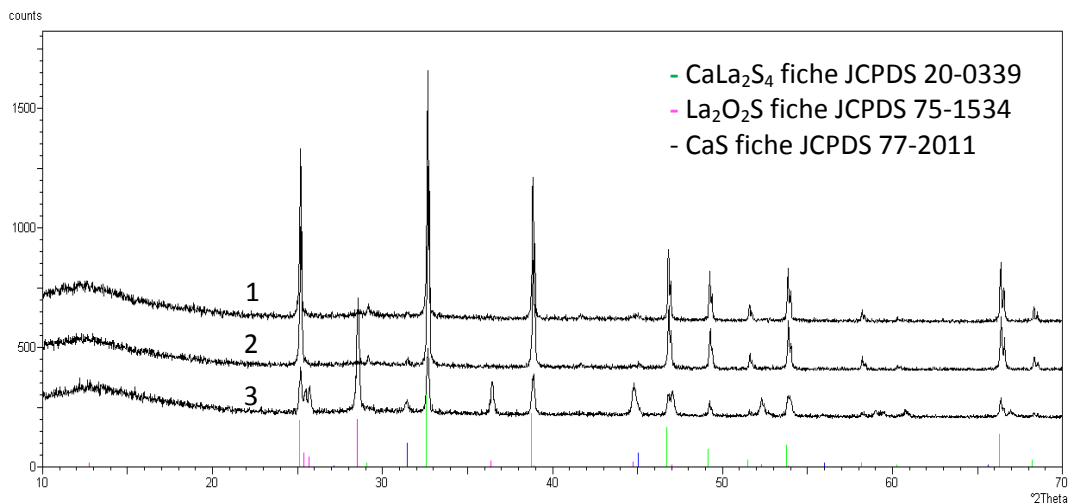


Figure III-39 Diffractogrammes RX des poudres préparées par synthèse par combustion et sulfurées à 1050°C pendant (1) 6 heures, (2) 4 heures, (3) 2 heures.

On observe qu'en augmentant la durée de traitement sous H_2S , on augmente la quantité de CaLa_2S_4 formé. Le mélange obtenu après 2h de sulfuration, constitué de CaLa_2S_4 , CaS et $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$,

s'appauvrit en ces deux derniers composés, par augmentation du temps de palier, pour donner le composé CaLa_2S_4 quasi-pur après 6h de traitement. La purification du produit n'est donc pas un problème. Les traces de CaS encore présentes après un traitement de 2h à 1100°C (Figure III-38) peuvent être facilement éliminées par augmentation du temps de palier.

Nous avons ainsi défini les paramètres de sulfuration du précurseur préparé par synthèse par combustion. Pour minimiser le grossissement des grains, inhérent à tout traitement thermique à haute température, nous privilégierons, dans nos études futures, le traitement à 1100°C , pendant des temps courts, en utilisant un tube réactionnel en alumine plus réfractaire que la silice.

III.2.3.2. Composé BaLa_2S_4

III.2.3.2.1. Données cristallographiques/optiques

BaLa_2S_4 est isostructural de CaLa_2S_4 . Il cristallise dans une maille cubique type Th_3P_4 appartenant au groupe d'espace $I\bar{4}3d$. Le paramètre de maille est de $8,917 \text{ \AA}$ [105]. Le Tableau III-7 rassemble les données cristallographiques de la maille. Comme CaLa_2S_4 , il forme une solution solide avec La_2S_3 [67].

Sites	Elément	x	y	z	Occupation
S1	S	0,08333	0,08333	0,08333	1
M1	0,670 La^{3+} 0,330 Ba^{2+}	$\frac{3}{8}$	0	$\frac{1}{4}$	1

Tableau III-7 Données cristallographiques de la maille de BaLa_2S_4 avec x,y,z : coordonnées des atomes [105]

Ce matériau possède une transmission proche de 70% dans la fenêtre $0,5\text{-}14 \mu\text{m}$ [65].

III.2.3.2.2. Synthèse

Les techniques de synthèse référencées dans la littérature sur la préparation de BaLa_2S_4 sont peu nombreuses. On trouve principalement la réaction directe, entre sulfure de baryum et sulfure de lanthane, en ampoule scellée sous vide, à 1200°C pendant plusieurs jours [67].

Compte tenu des bons résultats obtenus pour CaLa_2S_4 avec un précurseur préparé par synthèse par combustion, nous avons choisi d'utiliser cette même voie de synthèse pour BaLa_2S_4 .

III.2.3.2.2.1. Mode opératoire

Le mode opératoire est analogue à celui utilisé pour la préparation de CaLa_2S_4 . On dissout les réactifs, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,99%) et $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Acros Organic, +99%), dans un mélange (eau + éthanol) contenu dans un bécher. Celui-ci est ensuite placé dans un four à moufle préchauffé à 500°C . Après réaction, le bécher est maintenu 30 minutes au four à moufle. On récupère alors un solide qui est ensuite finement broyé dans un mortier. La poudre est alors sulfurée sous mélange gazeux $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ à 1100°C pendant 2 heures selon les conditions précédemment décrites pour CaLa_2S_4 (figure III-34).

III.2.3.2.2.2. Résultats

La Figure III-40 présente le diagramme RX du précurseur préparé par synthèse par combustion après sulfuration à 1100°C pendant 2h.

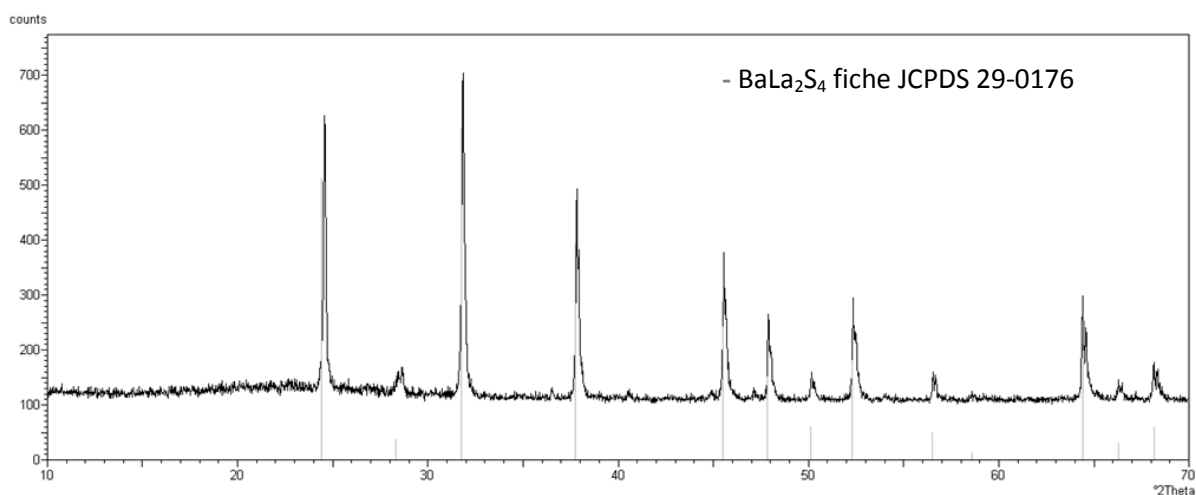


Figure III-40 Diffractogramme RX de la poudre BaLa_2S_4 préparée par synthèse par combustion et sulfurée à 1100°C pendant 2h

L'indexation des raies de diffraction met en évidence la formation de BaLa_2S_4 . On observe toutefois, la présence de raies supplémentaires de faibles intensités qui ne correspondent à aucun composé du système Ba-La-S. Nous suspectons une pollution provenant du four à moufle lors de la synthèse du précurseur.

III.2.4. Conclusion

Les premiers résultats de synthèse de CaLa_2S_4 montrent que la synthèse par combustion permet l'obtention d'un précurseur plus réactif puisqu'il conduit à la phase désirée à plus basse température. Les paramètres de sulfuration ont pu être déterminés (1100°C, temps de sulfuration estimé à 3 heures). Les autres voies de synthèse n'ont pas permis, dans les conditions étudiées, de préparer le composé pur. Il est cependant probable que d'autres conditions expérimentales de sulfuration conduisent au composé recherché.

En ce qui concerne la synthèse de BaLa_2S_4 , on a montré que la sulfuration dans des conditions semblables à celles du précurseur CaLa_2S_4 (1100°C, 2h) conduit au composé recherché. Ce résultat est le fruit d'un premier essai. Une étude complémentaire devra être réalisée notamment pour expliquer la présence d'impuretés et permettre l'obtention du produit pur.

Par la suite, les sulfures ternaires ainsi préparés seront caractérisés puis pourront être frittés pour obtenir des optiques IR actives ou passives.

III.3. Oxysulfure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

III.3.1. Propriétés physico-chimiques

III.3.1.1. Propriétés physiques

Bor Jou Tsay et Li Hsing Wang ont comparé les propriétés physiques de différentes optiques infrarouges sulfures et oxysulfure de lanthane [106]. Elles sont répertoriées dans le Tableau III-8.

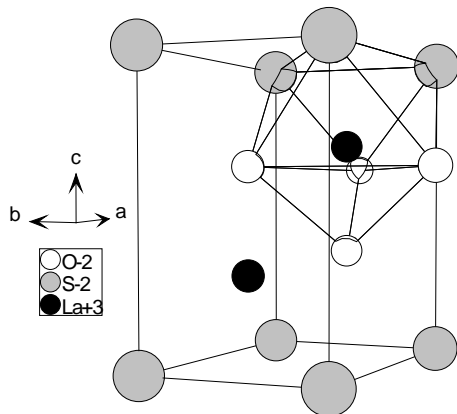
Composé	Point de fusion (°C)	Dureté Knoop (kg/mm ²)	Transparence (μm)	Coefficient de dilatation thermique α (10 ⁻⁶ /°C)	Conductivité thermique k (W.cm ⁻¹ .°C ⁻¹)
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	2070	780	0,35-8	6 (parallèle à l'axe c) 3 (perpendiculaire à l'axe c)	0,05
$\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$	2100	670	0,5-14	14,7	0,0168
CaLa_2S_4	1810	570	0,5-14	14,7	0,0168

Tableau III-8 Propriétés physiques d'optiques infrarouges sulfures et oxysulfure de lanthane

On constate que $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ et CaLa_2S_4 possèdent des propriétés physiques assez proches. L'oxysulfure présente des caractéristiques physiques quelque peu différentes, en particulier le domaine de transparence, le coefficient de dilatation thermique et la conductivité thermique. L'origine de ces différences réside essentiellement dans la nature de la liaison chimique au sein de ces matériaux. La force des liaisons chimiques au sein d'un cristal diminue avec le poids des atomes. Les matériaux possédant des liaisons chimiques fortes présentent généralement de bonnes propriétés thermomécaniques mais une faible transmission dans l'infrarouge alors que les matériaux possédant des liaisons chimiques plus faibles présentent une bonne transmission et de faibles propriétés thermomécaniques. Ainsi, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ présente une transmission plus faible que $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ et CaLa_2S_4 mais des propriétés thermomécaniques bien supérieures.

III.3.1.2. Données cristallographiques

L'oxysulfure de lanthane cristallise dans le système hexagonal, de groupe d'espace $P\bar{3}m1$ [107, 108]. On peut décrire sa structure à l'aide d'une maille trigonale (Figure III-41).



Structure	Trigonale
Groupe d'espace	$P\bar{3}m1$
Paramètres de maille	$a = 4,03\text{Å}$ $c = 6,88\text{Å}$
Coordonnées des atomes	O ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,64$) S (0, 0, 0) La ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,29$)
Densité calculée	$5,866\text{ g/cm}^{-3}$

Figure III-41 Représentation de la maille trigonale de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (à gauche), données cristallographiques (à droite)

Les atomes de soufre occupent les sommets de la maille trigonale. Les atomes de lanthane et d'oxygène sont respectivement situés aux coordonnées $\pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,29)$ et $\pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,64)$. Le lanthane, de coordination 7, se trouve à l'intérieur d'un site prismatique monocapé constitué de quatre atomes d'oxygène et de trois atomes de soufre.

III.3.2. Synthèse

III.3.2.1. Littérature

Nous avons répertorié, ci-dessous, les principales méthodes de synthèse de l'oxysulfure de lanthane issues de la littérature.

III.3.2.1.1. Décomposition de l'oxycarbonate de lanthane

La méthode consiste à décomposer l'oxycarbonate de lanthane sous flux d'hydrogène sulfuré à 750°C pendant 24 heures [106].

III.3.2.1.2. Décomposition de l'oxysulfate de lanthane

L'oxysulfure de lanthane est obtenu à partir d'une poudre commerciale d'oxysulfate de lanthane hydraté traitée à 900°C sous azote pendant 5 heures. Un second traitement sous hydrogène à 800°C permet d'obtenir l'oxysulfure de lanthane [109].

III.3.2.1.3. Synthèse par combustion

Les réactifs de départ sous forme de nitrates sont dissous dans une solution alcoolique, tiédie. On ajoute à cette solution de la thioacétamide (ou de la thiourée). Le mélange est ensuite introduit dans un four à moufle préchauffé à 400°C. La réaction dure une quinzaine de minutes. On obtient l'oxysulfure de lanthane plus ou moins pur. Un traitement supplémentaire de purification peut s'avérer nécessaire [104].

III.3.2.2. Voies de synthèse étudiées

III.3.2.2.1. Sulfuration de l'oxyde de lanthane

La première méthode envisagée utilise la réaction classique solide-gaz en faisant réagir H_2S sur l'oxyde La_2O_3 . L'oxyde de lanthane utilisé est une poudre commerciale (Aldrich, 99,99%). La sulfuration est réalisée à 1100°C pendant 2 heures sous courant d' H_2S/N_2 avec des débits variables. Lors de l'étude du dopage de La_2O_2S par des terres rares (Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+}), cette voie de synthèse s'est avérée inappropriée pour l'obtention d'une poudre homogène et n'a donc pas été retenue par la suite.

III.3.2.2.2. Synthèse par combustion

La méthode est analogue à celle utilisée pour la préparation des sulfures ternaires $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$. Les réactifs de départ sont la thioacétamide (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$, ACS Reagent), le nitrate de lanthane hexahydraté (Alfa Aesar, 99,99%, REO) et l'éthanol absolu (Prolabo) comme solvant.

III.3.3. Analyses des poudres

La poudre « brute » a été caractérisée par diffraction des rayons X, adsorption d'azote (surface spécifique) et observation MEB.

III.3.3.1. Diffraction des rayons X

La Figure III-42 présente le diffractogramme RX de la poudre « brute » préparée par synthèse par combustion. On distingue la présence de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ comme phase majoritaire mais aussi celle, en quantités plus faibles, d'oxyde La_2O_3 et d'oxysulfate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Nous verrons que ces sous-produits sont facilement éliminés par l'étape de traitement sous H_2S .

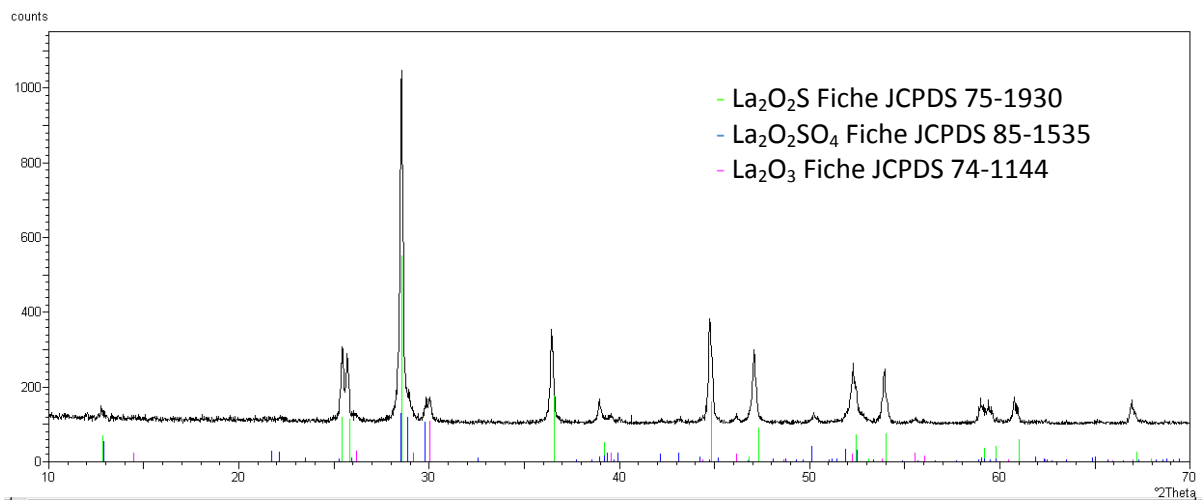


Figure III-42 Diffractogramme RX de la poudre brute de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ préparée par synthèse par combustion

III.3.3.2. Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre est déterminée par adsorption d'azote (méthode BET monopoint) à la température de l'azote liquide (77 K). Préalablement à la mesure, la poudre est dégazée pendant 30 minutes à 250°C sous flux N_2/He . La mesure donne alors une valeur de surface spécifique de l'ordre de $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

III.3.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Figure III-43 rassemble des clichés MEB obtenus, à différents grossissements, sur la poudre brute de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. La poudre est formée d'agglomérats poreux formant des cages. La porosité provient du départ rapide des produits gazeux (NO_2 , CO_2 et H_2O) formés au cours de la combustion. Ces agglomérats sont de taille inhomogène ($10\mu\text{m}$ - $500\mu\text{m}$) et sont facilement friables.

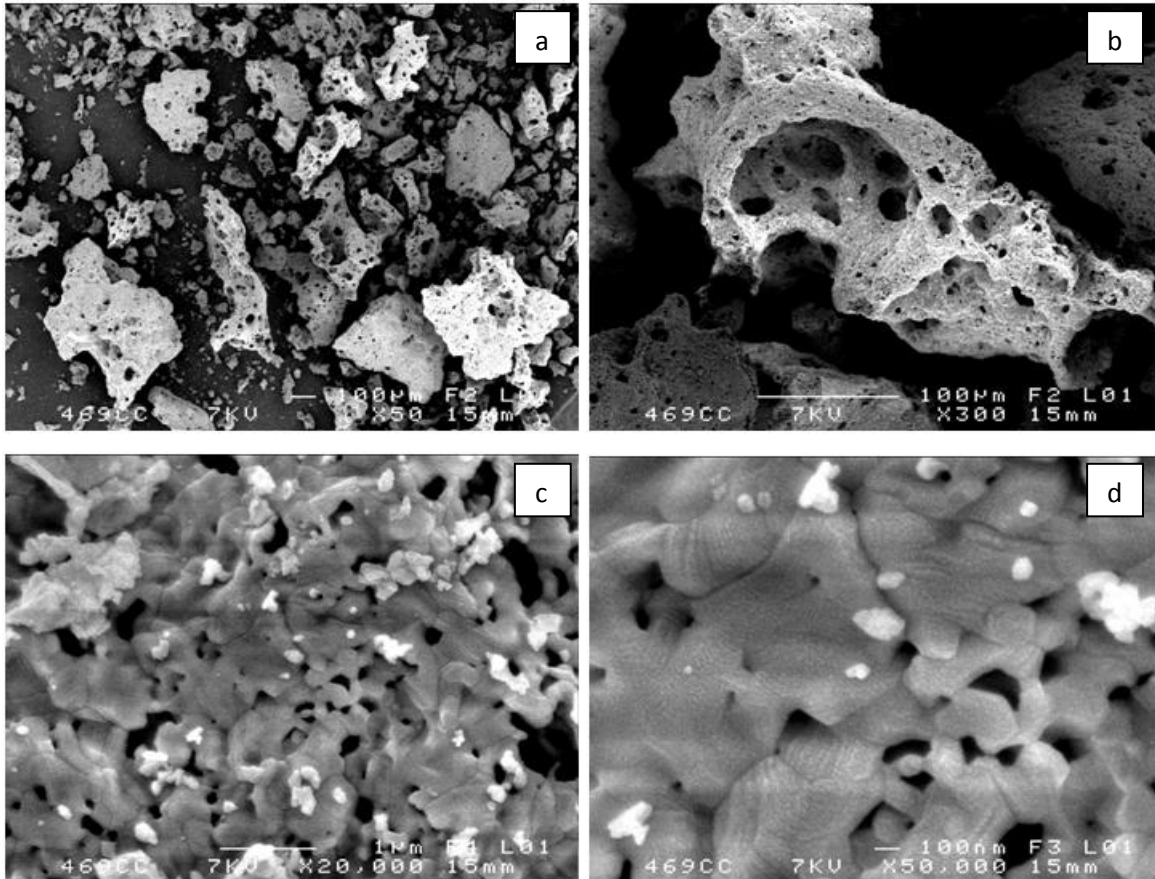


Figure III-43 Images MEB de la poudre brute de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ préparée par synthèse par combustion à différents grossissements (a) x50, (b) x300, (c) x20 000 et (d) x50 000.

A fort grossissement, les particules primaires sont difficilement individualisables. Un grand nombre d'entre elles semblent avoir "fusionné" révélant un certain degré de frittage dû à une température de flamme élevée atteinte au cours de la réaction.

III.3.4. Purification des poudres et analyses

Différentes conditions de traitement ont été étudiées afin de purifier la poudre brute contenant des traces de $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ et La_2O_3 (Figure III-44). Nous décrivons par la suite le traitement qui permet l'obtention du produit pur et les nouvelles analyses effectuées pour le caractériser.

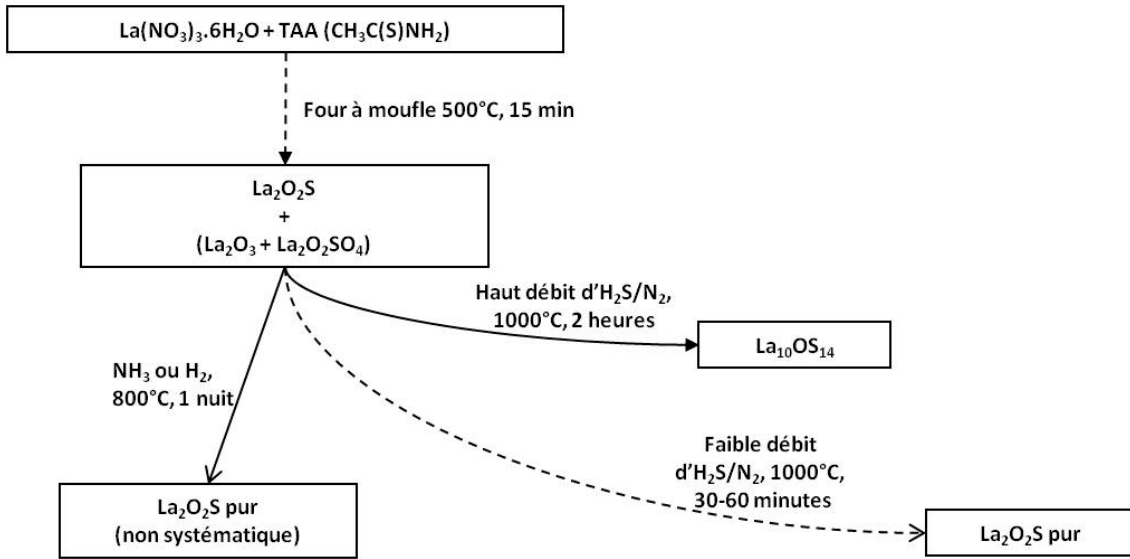


Figure III-44 Préparation de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ par synthèse par combustion

III.3.4.1. Traitement sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$

La poudre à traiter, placée dans une nacelle en silice, est introduite dans la zone isotherme d'un four tubulaire (Figure III-16). Le four est purgé sous azote pendant 15 minutes à température ambiante puis amené à la température de palier (1000°C) à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. L'azote est alors remplacé par un mélange gazeux $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ (10/90). On a fait varier la durée du traitement à 1000°C entre 30 et 60 minutes. Le refroidissement à température ambiante est réalisé sous azote. Le profil thermique du procédé de sulfuration est schématisé sur la Figure III-45.

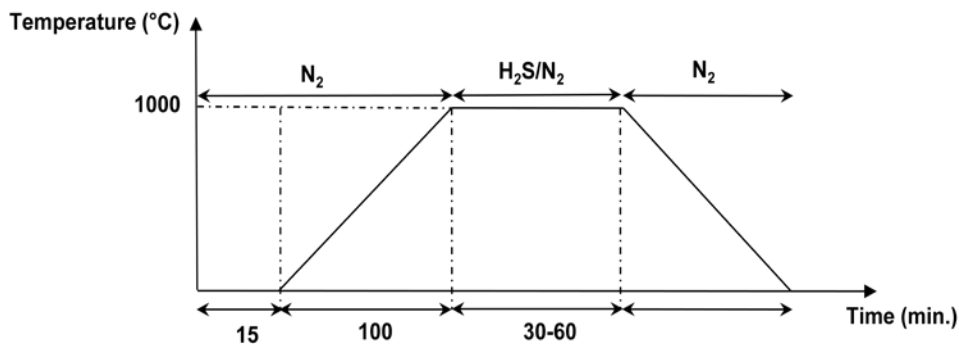


Figure III-45 Procédé de sulfuration de la poudre brute de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

III.3.4.1.1. Diffraction des rayons X

La Figure III-46 présente les diffractogrammes RX de la poudre d'oxysulfure de lanthane obtenue après différentes durées de traitement sous H_2S à $1000^\circ C$.

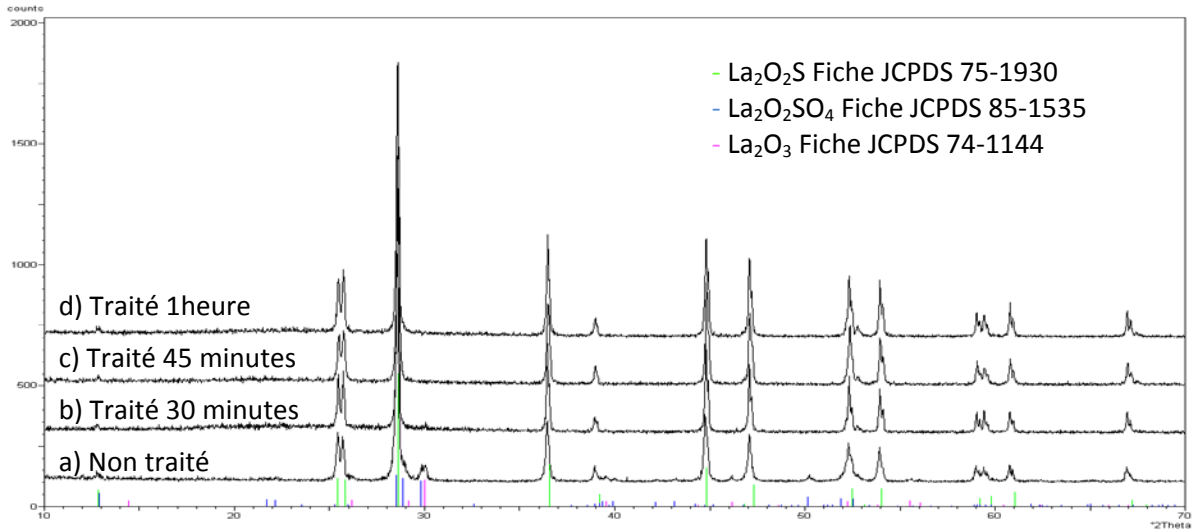


Figure III-46 Diffractogrammes RX de la poudre brute (a) de La_2O_2S et des poudres traitées sous H_2S à $1000^\circ C$ pendant (b) 30, (c) 45 et (d) 60 minutes

On constate qu'après 45 minutes de traitement sous H_2S les pics de diffraction associés à l'oxyde et à l'oxysulfate ont disparu. La purification de la poudre s'obtient ainsi facilement par simple post-traitement sous H_2S pendant un temps court.

III.3.4.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre traitée sous flux d' H_2S est alors de l'ordre de $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. On constate que le traitement à $1000^\circ C$ n'affecte quasiment pas la surface spécifique du composé.

III.3.4.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Figure III-47 présente des clichés MEB de la poudre après traitement sous H_2S . Les clichés a et b sont similaires aux clichés MEB réalisés avant traitement sous hydrogène sulfuré (Figure III-43). La poudre conserve une structure alvéolée. Toutefois, on note à fort grossissement une plus grande netteté au niveau des joints de grains permettant de visualiser les grains et leur arrangement. La taille des grains de forme polyédrique varie entre 100 et 800 nm. Enfin, on observe de manière plus distincte, comparé à la poudre brute, la présence de plans de croissance sur les grains les plus volumineux (Figure III-47, d).

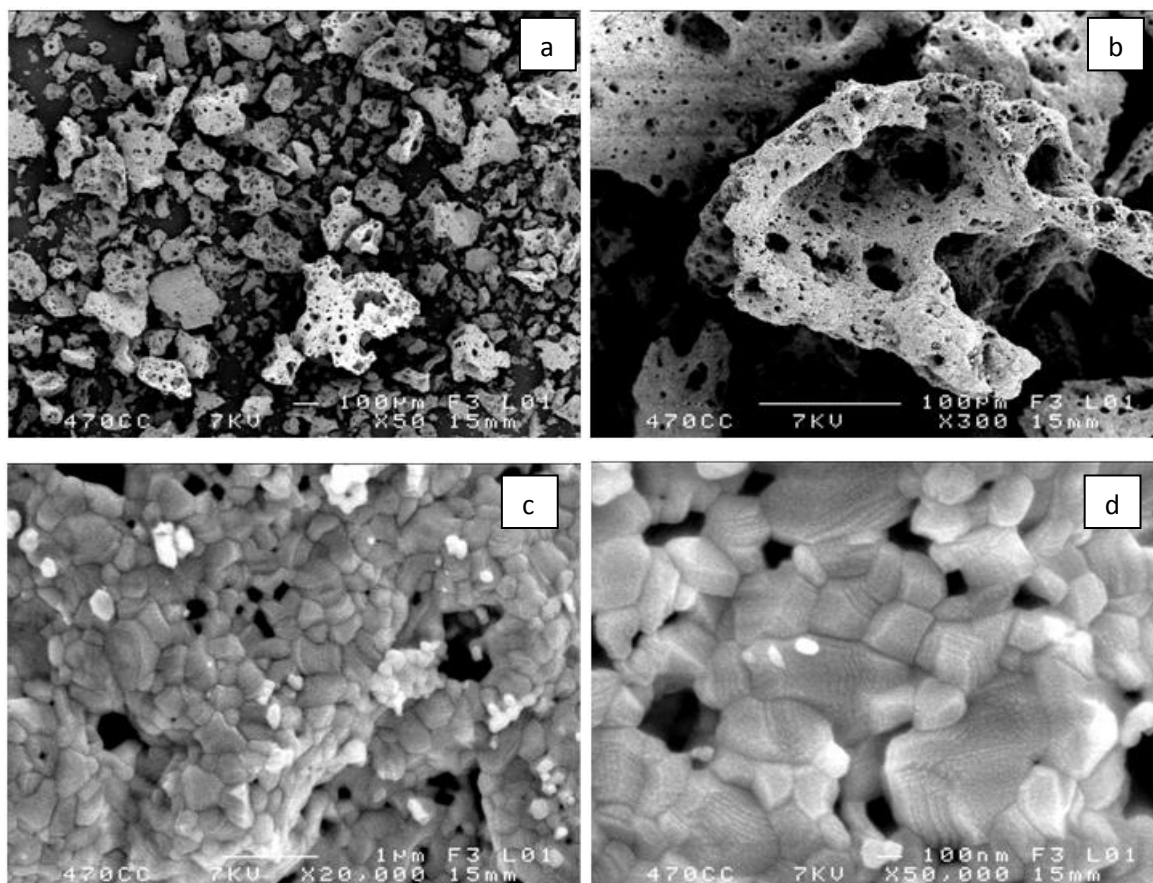


Figure III-47 Images MEB de la poudre de La₂O₃S préparée par synthèse par combustion et traitée sous H₂S (1h, 1000°C) à différents grossissements (a) x50, (b) x300, (c) x20 000 et (d) x50 000.

III.3.4.1.4. Analyses ATG et ATD

Les enregistrements ont été effectués sous un léger débit d'azote (1,8 L/h), entre la température ambiante et 1200°C (température maximale d'utilisation du four), avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Le débit d'azote est utilisé afin d'éviter tout dépôt sur les parois du four durant le traitement thermique ; l'influence de ce débit sur les seuils d'oxydation des produits étudiés est négligeable.

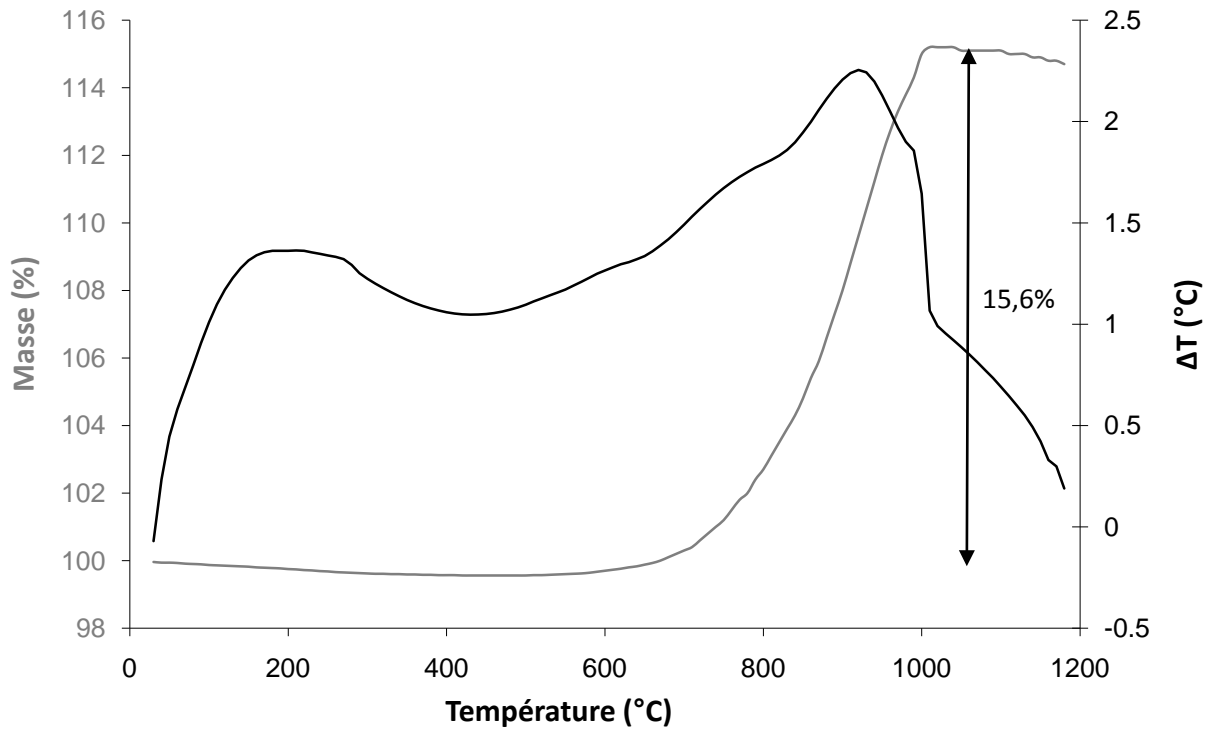


Figure III-48 Courbe ATG-ATD de la poudre pure de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ sous faible débit d'azote

D'après le thermogramme de la Figure III-48, on constate une augmentation de la masse de l'échantillon or nous nous attendions à une diminution avec la formation de La_2O_3 . Nous avons donc réalisé une analyse par diffraction des rayons X du produit récupéré et celle-ci a montré la présence d'oxyde de lanthane ainsi que d'oxysulfate de lanthane. Ce résultat s'est avéré cohérent avec les résultats obtenus par une équipe japonaise [109] concernant des travaux portant sur les capacités des oxysulfates de lanthanides à stocker de l'oxygène. Ces auteurs montrent en effet que l'oxysulfure de lanthane s'oxyde vers 700°C pour former l'oxysulfate de lanthane. Au-delà de 1000°C, la prise de masse mesurée (15,6%) correspond à la transformation de l'oxysulfure en oxysulfate (18,7%). Celle-ci n'est pas complète car à ces mêmes températures une compétition a lieu entre la formation de l'oxysulfate et celle de l'oxyde.

III.3.4.1.5. Etude de la pureté de la poudre par FTIR

Une petite quantité (2mg) de poudre de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est diluée dans du KBr anhydre (200mg). Le mélange est ensuite pastillé dans une matrice de 13 mm de diamètre à l'aide d'une presse uniaxiale appliquant une pression de 5 tonnes. La Figure III-49 présente les spectres enregistrés sur la poudre brute (0 min) et les poudres traitées sous H_2S pendant des temps différents.

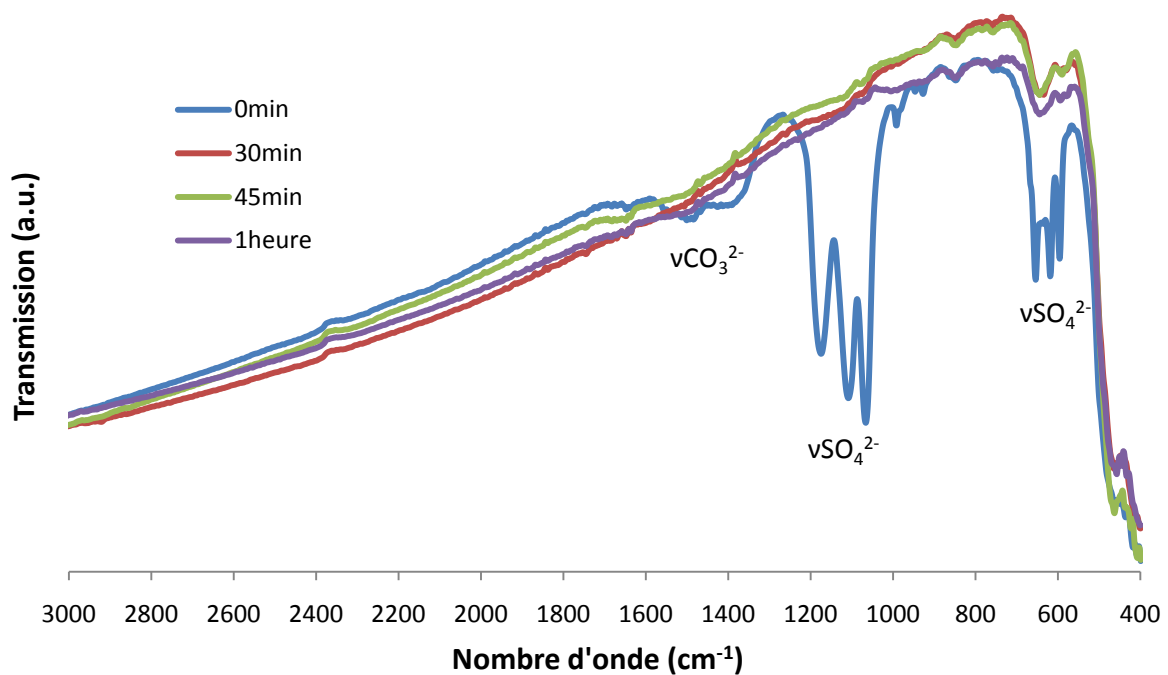


Figure III-49 Spectres FTIR des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ après différents temps de traitement sous H_2S à 1000°C

On observe sur le spectre de la poudre avant traitement la présence de bandes d'absorption dans les domaines :

- $560\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ puis $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques de groupements sulfate [104]
- $1280\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques de groupements carbonate [104].

Les vibrations d'élongation de groupements sulfate, observées à $560\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ et à $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, sont dues à l'oxysulfate $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ précédemment identifié par DRX. La bande large de vibration de la liaison C-O des carbonates est observée entre $1280\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$. Celle-ci est due à l'absorption de CO_2 à la surface des cristaux de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, déjà observée pour des compositions similaires [104]. Enfin, les bandes d'absorption à $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ et à $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations des liaisons La-O et La-S (confondues avec une des bandes du groupement sulfate).

On constate, qu'après 30 minutes de traitement sous H_2S , les bandes d'absorption dues aux sulfates et carbonates ont totalement disparu. Sachant que la spectroscopie FT-IR est une technique très sensible (plus que la diffraction des RX en particulier) pour détecter la présence d'impuretés, nous pouvons affirmer que le procédé de synthèse que nous avons mis au point conduit à une poudre extra-pure.

III.3.5. Conclusion

Des poudres pures de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ont été obtenues par synthèse par combustion. Cette méthode s'est révélée être particulièrement intéressante puisqu'elle permet l'obtention de poudres quasi-pures en une seule étape et en un temps très court. Les conditions de post-traitement sous H_2S , nécessaire à la purification du produit, ont été déterminées. Elles supposent un contrôle précis du débit gazeux $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. La maîtrise de ce paramètre permet en effet d'éviter la formation de $\text{La}_{10}\text{OS}_{14}$ très stable.

Nous verrons par la suite au chapitre V que la maîtrise de cette synthèse a permis de préparer des poudres dopées : Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} pour l'étude de l'effet laser et des phénomènes d'up-conversion et de down-conversion.

Références

- [1] O. Johnsen, L'encyclopédie des minéraux, Edition française, Delachaux et Niestlé, p 101, (2002)
- [2] P. Pascal, Zinc - Cadmium - Mercure, Nouveau Traité de Chimie Minérale V, p 219, (1962)
- [3] E. Parthé, Cristallographie des structures tétraédriques, Gordon & Breach, p 250, (1972)
- [4] Wyckoff, Crystal structures, Volume 1, second edition, Interscience Publishers, p 108, (1963)
- [5] L.G.P. Champion, P. Poupeau, Diagrammes de phases des matériaux cristallins, Masson, deuxième édition, p156, (1981)
- [6] B. Frere., Rapport de cristallographie : Etude de structures cristallines à l'aide du logiciel crystalmaker, Rapport de stage, Université de Liège, Belgique, (2004)
- [7] D.C. Harris, Materials for infrared windows and domes, spie press, (1999)
- [8] High Frequency Properties of Dielectric Crystals, Piezooptic and Electrooptic Constants, Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, III/30A, (1996)
- [9] H.H. Li, Refractive Index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and Its Wavelength and Temperature Derivatives, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 13, 1, p 103-150, (1984)
- [10] M.A.X. Herzberger and C. D. Salzberg, Refractive Indices of Infrared Optical Materials and Color Correction of Infrared Lenses, J. Opt. Soc. Am., 52, 4, p 420-424, (1962)
- [11] A. Feldman, D.Horowitz, R.M. Walker and M.J. Dodge, Optical Materials Characterization Final Technical Report, Nat. Bur. Standards Technical Note 993, (February 1979)
- [12] C.A. Klein, Room-temperature dispersion equations for cubic zinc sulfide, Appl. Opt., 25, 12, p 1873-1875, (1986)
- [13] M. Debenham, Refractive indices of zinc sulfide in the 0.405-13- μm wavelength range, Appl. Opt., 23, 14, p 2238-2239, (1984)
- [14] D.C. Harris, Materials for Infrared Windows and Domes, Properties and Performance, SPIE Press, (1999)
- [15] Kapustinskii, C.R. Acad. Sci. U.R.S.S., 28, p 144, (1940)
- [16] G.F. Goates, J. Am. Chem. Soc., 74, p 835, (1952)
- [17] Handbook of chemistry and physics, 89th edition, (2008-2009)
- [18] Verhoogen, Econ. Geol., 33, p 775, (1938)
- [19] M.E.S. Wöhler, Z. anorg. Chem., 127, p 273, (1923)
- [20] Regnault, Ann. Chim. Phys., 2, 62, p 380, (1836)
- [21] Berthelot, Ann. Chim. Phys., 5, 4, p 187, (1875)
- [22] T. Sidot, Recherches sur la cristallisation de quelques sulfures métalliques, C R Académie des Sciences de Paris, 62, p 999, (1866)
- [23] Rose, Pogg. Ann., 110, p 120, (1860)
- [24] L.P. Wang and G.Y. Hong, A new preparation of zinc sulfide nanoparticles by solid-state method at low temperature, Materials Research Bulletin, 35, 5, p 695-701, (2000)
- [25] Frankel, Met., 6, p 683, (1909)
- [26] Frémy, Ann. Chim. Phys., 3, 38, p 327, (1853)
- [27] Durocher, C.R., 136, p 823, (1851)
- [28] Schuler, Liebigs Ann., 87, p 34, (1853)
- [29] Viard, C.R., 136, p 892, (1903)
- [30] Z. Shizen, M. Hongli, J. Rocherullé, O. Merdrignac-Conanec, J.-I. Adam, J. Lucas and Z. Xianghua, Preparation and hot pressing of ZnS nano powders for producing transparent ceramics, Optoelectronics and advanced materials - Rapid communications, 1, 12, p 667-671, (2007)

- [31] A. Celikkaya and M. Akinc, Morphology of Zinc Sulfide Particles Produced from Various Zinc Salts by Homogeneous Precipitation, Journal of the American Ceramic Society, 73, 2, p 245-250, (1990)
- [32] A. Eshuis, G.R.A. van Elderen and C.A.J. Koning, A descriptive model for the homogeneous precipitation of zinc sulfide from acidic zinc salt solutions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151, 3, p 505-512, (1999)
- [33] E.T. Allen and J.L. Crenshaw, Effect of temperature and acidity in the formation of marcasite (FeS_2) and wurtzite (ZnS); a contribution to the genesis of unstable forms, Am J Sci, s4-38, 227, p 393-431, (1914)
- [34] Guntz, C.R., p 226, (1948)
- [35] A.S.A.H.L. Vishwakarma, Synthesis and Optical Properties of Bulk and Doped Zinc Sulfide Nanocrystals, International Journal of nanotechnology and Applications, 3, 2, p 77-81, (2009)
- [36] M.K. Mekki Berrada, F. Gruy and M. Cournil, Synthesis of zinc sulfide multi-scale agglomerates by homogeneous precipitation-parametric study and mechanism, Journal of Crystal Growth, 311, 8, p 2459-2465, (2009)
- [37] D.M. Wilhelmy and E. Matijevic, Preparation and properties of monodispersed spherical-colloidal particles of zinc sulphide, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 80, 3, p 563-570, (1984)
- [38] D.F. Bowersox, D.M. Smith and E.H. Swift, The precipitation of zinc sulphide from acid solutions by thioacetamide, Talanta, 3, 3, p 282-295, (1960)
- [39] R. Williams, P.N. Yocom and F.S. Stofko, Preparation and properties of spherical zinc sulfide particles, Journal of Colloid and Interface Science, 106, 2, p 388-398, (1985)
- [40] T.H. Muster, G. Toikka, R.A. Hayes, C.A. Prestidge and J. Ralston, Interactions between zinc sulphide particles under flotation-related conditions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 106, 2-3, p 203-211, (1996)
- [41] R. Vacassy, S.M. Scholz, J. Dutta, C.J.G. Plummer, R. Houriet and H. Hofmann, Synthesis of Controlled Spherical Zinc Sulfide Particles by Precipitation from Homogeneous Solutions, Journal of the American Ceramic Society, 81, 10, p 2699-2705, (1998)
- [42] Baubigny, C.R., 107, p 1148, (1888)
- [43] Berthelot, Ann. Chim. Phys., 5, p 201, (1875)
- [44] Y. Li, X. He and M. Cao, Micro-emulsion-assisted synthesis of ZnS nanospheres and their photocatalytic activity, Materials Research Bulletin, 43, 11, p 3100-3110, (2008)
- [45] C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, W. Yu and Y. Qian, Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres, Materials Chemistry and Physics, 103, 1, p 24-27, (2007)
- [46] V. Stanic, T. H. Etsell, A. C. Pierre and R. J. Mikula, Sol-gel processing of ZnS, Materials Letters, 31, 1-2, p 35-38, (1997)
- [47] I.W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Fernández de la Mora and N. Tohge, preoperation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis, Journal of Aerosol Science, 31, 1, p 121-136, (2000)
- [48] J.C. Sánchez-López and A. Fernández, The gas-phase condensation method for the preparation of quantum-sized ZnS nanoparticles, Thin Solid Films, 317, 1-2, p 497-499, (1998)
- [49] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes, Chimie, Savoir Actuelle, CNRS Edition, EDP Sciences, p 51, (1994)
- [50] V.K. LaMer and R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, Journal of the American Chemical Society, 72, 11, p 4847-4854, (1950)
- [51] M.K.M. BERRADA, Synthèse d'agglomérats multi-échelles de sulfure de zinc par précipitation homogène, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2007)
- [52] H. Hofmann, Particle Synthesis in Condensed Phases, Eastern Michigan University - USA, ACS PRF Summer School on Nanoparticle Materials, (Juin 2004)
- [53] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conanec, C. Roucau, M. Dollé, P. Rozier, V. Bouquet and X. H. Zhang, A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS), Optical Materials, In Press, Corrected Proof

- [54] Y.D. Kim, K. Sonezaki, H. Maeda and A. Kato, Sintering behaviour of monodispersed ZnS powders, Journal of Materials Science, 32, 19, p 5101-5106, (1997)
- [55] E.A. Butler, D.G. Peters and E.H. Swift, Hydrolysis Reactions of Thioacetamide in Aqueous Solutions, Analytical Chemistry, 30, 8, p 1379-1383, (1958)
- [56] O.M. Peeters and C.J. de Ranter, Pathways in thioacetamide hydrolysis in aqueous acid: detection by kinetic analysis, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 15, p 1832-1835, (1974)
- [57] G. Chiu, The preparation of monodisperse zinc sulfide sols, Journal of Colloid and Interface Science, 83, 1, p 309-310, (1981)
- [58] S. Zhu, H.L. Ma, J. Rocherullé, O. Merdrignac-Conanec, J. L. Adam, J. Lucas and X. H. XZhang, Preparation and hot pressing of ZnS nano powders for producing transparent ceramics, Optoelectronics and Advanced Materials, 1, 12, p 667, (2007)
- [59] T. Sugimoto, S. Chen and A. Muramatsu, Synthesis of uniform particles of CdS, ZnS, PbS and CuS from concentrated solutions of the metal chelates, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 135, 1-3, p 207-226, (1998)
- [60] T. Nomura, Y. Kousaka, M. Alonso and M. Fukunaga, Precipitation of Zinc Sulfide Particles from Homogeneous Solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 223, 2, p 179-184, (2000)
- [61] P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien and M. Mortier, Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF₂ ceramics, Optical Materials, 31, 5, p 750-753, (2009)
- [62] A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H.R. Zargar, M.R. Bayati and S.K. Sadrnezhad, Microwave-assisted synthesis of narciss-like zinc oxide nanostructures, Journal of Alloys and Compounds, 497, 1-2, p 325-329,
- [63] R. Kugel and H. Taube, Infrared spectrum and structure of matrix-isolated sulfur tetroxide, The Journal of Physical Chemistry, 79, 20, p 2130-2135, (1975)
- [64] S. Anas, R.V. Mangalaraja and S. Ananthakumar, Studies on the evolution of ZnO morphologies in a thermohydrolysis technique and evaluation of their functional properties, Journal of Hazardous Materials, 175, 1-3, p 889-895,
- [65] P.N. Kumta and S.H. Risbud, Chemical processing of rare earth chalcogenides, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 22, 4, p 321-383, (1991)
- [66] J. Flahaut, K.A. Gschneidner and J. a. L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishing Company, 4, p 1-88, (1979)
- [67] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.P. Pardo, S.M. Golabi and L. Domange, Phases cubiques type Th₃P₄ dans les sulfures, les sélénures et les tellures L₂X₃ et L₃X₄ des terres rares, et dans leurs combinaisons ML₂X₄ avec les sulfures et sélénures MX de calcium, strontium et baryum. Formation et propriétés cristallines, Acta Crystallographica, 19, 14, p 14-19, (1965)
- [68] M. Guittard and J. Flahaut, Acta Crystallographica, 21, p 832, (1966)
- [69] J. Flahaut and P. Laruelle, Chimie cristalline des sulfures, sélénures et tellures binaires des éléments des terres rares, Progress in Sciences and Technology of the Rare earths (Pergamon Press), 3, p 151-208, (1968)
- [70] J.G. White and J.P. Dismukes, Inorganic Chemistry, 4, p 970, (1965)
- [71] A.W. Sleight and C.T. Prewitt, Crystal chemistry of the rare earth sesquisulfides, Inorg. Chem., 7, 11, p 2282-2288, (1968)
- [72] P. Besançon and P. Laruelle, Comptes rendus de l'académie des sciences de paris, série chimie, 268, p 48, (1969)
- [73] A.A. Eliseev, S.I. Uspenskaya, A.A. Fedorov and V.A. Tolstova, Crystal structure of α -M₂S₃ (M=La, Nd, Sm), Journal of Structural Chemistry, 13, 1, p 66-69, (1972)
- [74] P. Besançon, D. Carré and P. Laruelle, Mécanisme de la solution solide des oxysulfures de terres rares L₁₀S_{15-x}O_x, Acta Crystallographica, B29, p 1064-1066, (1973)
- [75] A.A. Grizik, A.A. Eliseev, G.P. Borodulenko and V.A. Tolstova, Low-temperature form of Ln₂S₃ (Ln = Eu, Sm, Gd), Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 22, 2, p 558-559, (1977)

- [76] W. Klemm, K. Meisel and H.U.V. Vogel, Über die Sulfide der seltenen Erden, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 190, 1, p 123-144, (1930)
- [77] E.D. Eastman, L. Brewer, L.A. Bromley, P.W. Gilles and N.L. Lofgren, Preparation and Properties of the Oxide-Sulfides of Cerium, Zirconium, Thorium and Uranium, J. Am. Chem. Soc., 73, 8, p 3896-3898, (1951)
- [78] E. Banks, K.F. Stripp, H.W. Newkirk and R. Ward, Cerium(III) Sulfide and Selenide and Some of their Solid Solutions, Journal of the American Chemical Society, 74, 10, p 2450-2453, (1952)
- [79] J. Flahaut and M. Guittard, Comptes rendus de l'académie des sciences de paris, 243, p 1419-1422, (1956)
- [80] P. Besançon, Comptes rendus de l'académie des sciences de paris, 267, p 1130-1132, (1968)
- [81] D. Carré, P. Laruelle and P. Besançon, Comptes rendus de l'académie des sciences de paris, 270, p 537-539, (1970)
- [82] W. Zachariassen, Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VI. The Ce₂S₃-Ce₃S₄ type of structure, Acta Crystallographica, 2, 1, p 57-60, (1949)
- [83] F. Holtzberg, Y. Okaya and N. Stemple, American crystallographic association meeting, Gatlinburg, Tenn., (1965)
- [84] W.L. Cox, H. Steinfink and W.F. Bradley, The Structure Refinement of La₂Te₃, a Th₃P₄ Type Structure, Inorganic Chemistry, 5, 2, p 318-319, (1966)
- [85] M. Atoji, Neutron Diffraction Study of Ce₂S₃ at 300-5°K, The Journal of Chemical Physics, 54, 7, p 3226-3227, (1971)
- [86] N.L. Eatough, A. W. Webb and H.T. Hall, High-pressure Th₃P₄-type polymorphs of rare earth sesquichalcogenides, Inorganic Chemistry, 8, 10, p 2069-2071, (1969)
- [87] N.L. Eatough and H.T. Hall, High-pressure Th₃P₄-type polymorphs of rare earth sesquiselenides, Inorganic Chemistry, 9, 2, p 417-418, (1970)
- [88] P.J. Walker and R.C.C. Ward, The preparation of some ternary sulphides MR₂S₄ (M = Ca, Cd; R = La,Sm,Er) and the melt growth of CaLa₂S₄, Materials Research Bulletin, 19, 6, p 717-725, (1984)
- [89] O. Schevciw and W.B. White, The optical absorption edge of rare earth sesquisulfides and alkaline earth - Rare earth sulfides, Materials Research Bulletin, 18, 9, p 1059-1068, (1983)
- [90] P. Besançon, Teneur en oxygène et formule exacte d'une famille de composés habituellement appelés "variété [beta]" ou "phase complexe" des sulfures de terres rares, Journal of Solid State Chemistry, 7, 2, p 232-240, (1973)
- [91] J.R. Henderson, M. Muramoto, E. Loh and J.B. Gruber, Electronic Structure of Rare-Earth Sesquisulfide Crystals, The Journal of Chemical Physics, 47, 9, p 3347-3356, (1967)
- [92] P.L. Provenzano, S.I. Boldish and W.B. White, Vibrational spectra of ternary sulfides with Th₃P₄ structure, Materials Research Bulletin, 12, 9, p 939-946, (1977)
- [93] W. B. White, D. Chess, C. A. Chess and J. V. Biggers, CaLa₂S₄: ceramic window material for the 8 to 14µm region, Proceedings of SPIE, 297, p 38-43, (1981)
- [94] D.L. Chess, C.A. Chess and W.B. White, Precursor Powders for Sulfide Ceramics Prepared by Evaporative Decomposition of Solutions, Journal of the American Ceramic Society, 66, 11, p c205-c206, (1983)
- [95] D.L. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers and W.B. White, Processing Ternary Sulfide Ceramics: Powder Preparation, Sintering, and Hot-Pressing, Journal of the American Ceramic Society, 66, 1, p 18-22, (1983)
- [96] J.A. Beswick, D.J. Pedder, J.C. Lewis and F.W. Ainger, New infra-red window materials, New optical materials, SPIE Proceedings, 400, p 12, (1983)
- [97] K.L. Lewis, J.A. Savage, K.J. Marsh and A.P.C. Jones, Recent developments in the fabrication of rare-earth chalcogenide materials for infrared optical applications, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 400, p 21-28, (1983)
- [98] D.L. Chess, C.A. Chess and W.B. White, Physical properties of ternary sulfide ceramics, Materials Research Bulletin, 19, 12, p 1551-1558 (1984)
- [99] M.E. Hills, Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as an 8- to 12-µm Transmitting Ceramic, Report from the Naval Weapons Center, (1989)

- [100] M.E. Hills, Preparations, properties and development of calcium lanthanum sulfide as an 8- to 12- micrometer transmitting ceramic, Naval weapons center, (1989)
- [101] L.H. Wang and M.H. Hon, Effects of Sulfidization and Sintering Temperatures of CaLa_2S_4 Powder on Its Optical Property, The Japan Society of Applied Physics, 31, p 2177, (1992)
- [102] B.J. Tsay, L.H. Wang and M.H. Hon, Formation and densification of CaLa_2S_4 powders by sulfidization of modified metal alkoxides in different atmospheres, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 72, 1, p 31-35, (2000)
- [103] Y. Han and M. Akinc, Preparation of Calcium Lanthanum Sulfide Powders via Alkoxide Sulfurization, Journal of the American Ceramic Society, 74, 11, p 2815-2819, (1991)
- [104] X. Luo and W. Cao, Ethanol-assistant solution combustion method to prepare $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Pr}$ nanometer phosphor, Journal of Alloys and Compounds, 460, 1-2, p 529-534, (2008)
- [105] D.L. Flahaut, M. Patrie, Combinaisons formées par les sulfures des éléments du groupe des terres rares. Etude cristallographique des phases ayant le type structural du phosphore de thorium Th_3P_4 , Bulletin de la société chimique de France, p 2048-2054, (1962)
- [106] B.J. Tsay and L.H. Wang, A study on infrared transmission of lanthanum sulfide and oxysulfide in the 2.5-14 μm region, Materials Letters, 34, 3-6, p 180-183, (1998)
- [107] W. Zachariasen, Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VII. The crystal structure of $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$, Acta Crystallographica, 2, 1, p 60-62, (1949)
- [108] B. Morosin, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ structure refinement and crystal field, Acta Crystallographica Section B, 29, 11, p 2647-2648, (1973)
- [109] M. Machida, K. Kawamura, K. Ito and K. Ikeue, Large-Capacity Oxygen Storage by Lanthanide Oxysulfate/Oxysulfide Systems, Chemistry of Materials, 17, 6, p 1487-1492, (2005)

Chapitre IV

Etude du frittage des poudres de ZnS

Chapitre IV

Etude du frittage des poudres de ZnS

IV.1. Aspect théorique du frittage	150
IV.1.1. Généralités	150
IV.1.2. Aspect thermodynamique.....	151
IV.1.3. Frittage en phase solide	153
IV.1.4. Frittage en phase liquide.....	156
IV.2. Mise en forme du corps cru	157
IV.3. Techniques de frittage.....	159
IV.3.1. Frittage sous charge ou hot pressing	159
IV.3.2. Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS)	160
IV.4. Approche expérimentale du frittage	163
IV.4.1. Etude du frittage par Hot Pressing	163
IV.4.2. Frittage flash.....	187
IV.5. Conclusion	191

IV. Etude du frittage des poudres de ZnS

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

- Synthèse de la poudre
- Mise en forme à froid
- Frittage.

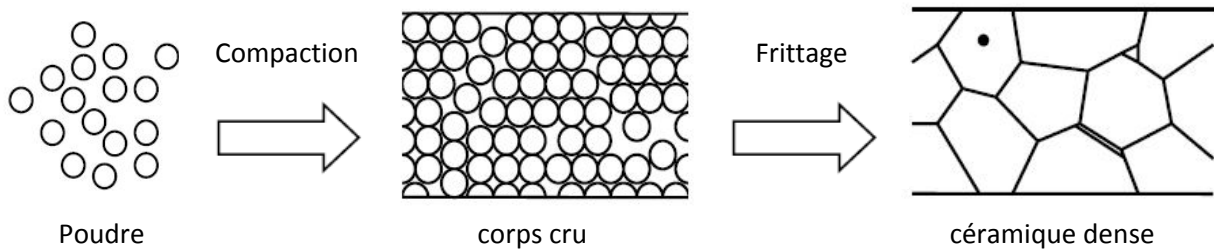


Figure IV-1 Schéma représentant l'élaboration de céramiques

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.

Ce chapitre sera structuré en quatre parties. Nous présentons, dans un premier temps, 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, les techniques de frittage utilisées et les résultats relatifs à l'étude de la densification des poudres de ZnS dont la synthèse et les caractérisations ont été présentées au chapitre III.

IV.1. Aspect théorique du frittage

IV.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 différentes techniques, telles que la compaction uniaxiale 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, empêchant leur mise en forme par coulée du produit fondu, une grande fragilité et 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** ou conventionnel) mais peut être, dans des cas compliqués, assisté par l'application d'une pression extérieure (**frittage sous charge ou compaction isostatique à chaud**). 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, outre la densification, permet la réaction chimique entre les produits de départ conduisant au composé souhaité, on parle alors de **frittage réactif**. Ce frittage réaction, 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 Si_3N_4 [4].

IV.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.

IV.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].

Un corps cru correspondant à une mole de matière est constitué de N particules sphériques de rayon a . Le nombre de particules peut s'écrire :

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

où ρ 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 :

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

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

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

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 cubique composée de particules sphériques de rayon $a = 1 \mu\text{m}$ correspondant à une mole. En prenant $\gamma_{sv} = 0,65 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ [6] et $V_m = 23 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ [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. Afin de favoriser le frittage ultérieur, des poudres submicroniques sont généralement utilisées.

IV.1.2.2. Application d'une pression extérieure

En l'absence de 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 frittage sous charge (Hot Pressing) 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 elle reste, dans la plupart des cas, très nettement inférieure à celle apportée par la pression extérieure. Pour une mole de particules, le travail fourni par la pression extérieure est donné par la relation :

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

où p_a est la pression appliquée et V_m est le volume molaire. En reprenant l'exemple de la poudre de ZnS ($V_m = 23 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$) et en considérant $p_a = 30 \text{ MPa}$ (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.

IV.1.2.3. Réaction chimique

Une réaction chimique peut apporter en principe une force motrice de frittage si elle peut aider le procédé de densification. La variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction chimique est donnée par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Eq. IV-5}$$

où R est la constante des gaz parfaits (8,3 J/mol), T est la température absolue, et K_{eq} est la constante d'équilibre de la réaction. Un calcul rapide, en prenant $T = 1000\text{K}$ et $K_{eq} = 10$, donne $\Delta G^0 \approx 20\,000$ J/mol. Cette diminution d'énergie est bien supérieure à la force motrice due à l'application d'une contrainte extérieure. En pratique, cependant, une réaction chimique est rarement utilisée délibérément pour mener le procédé de densification de céramiques avancées. Le contrôle de la microstructure est, en effet, 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.

IV.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. 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]. Le frittage en phase solide exige des particules très fines (micrométriques) et de hautes températures de traitement.

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 IV-2).

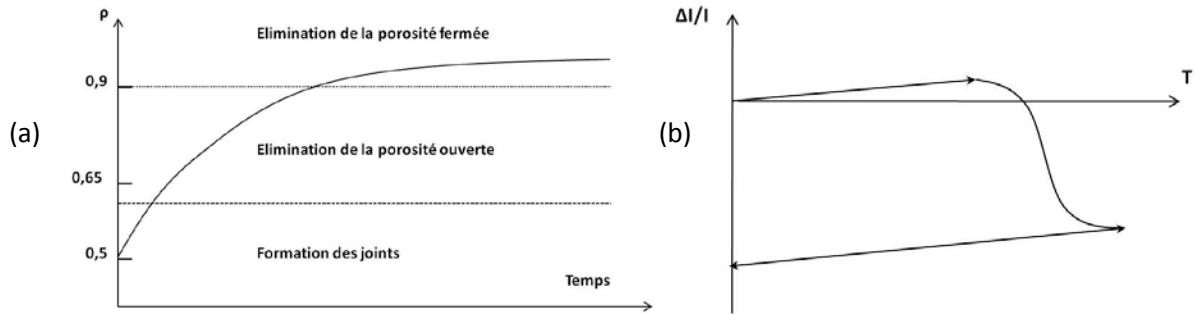


Figure IV-2 (a) Courbe de densification isotherme d'un comprimé de poudre, (b) Courbe de dilatométrie d'un comprimé de poudre lors d'une montée en température à vitesse constante

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

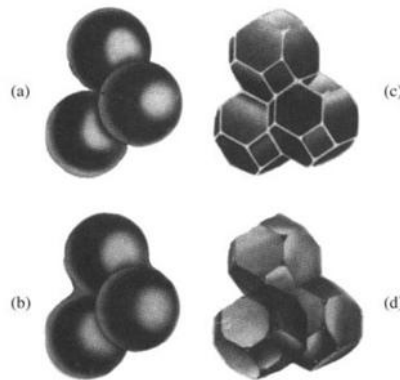
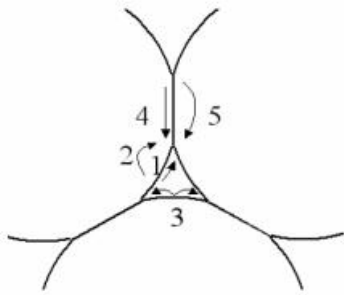


Figure IV-3 Microstructures schématisées des différents stades du frittage [2]. (a) « Etape 0 », formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d)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

Nous décrivons ici brièvement 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 IV-3. La croissance des ponts se fait par transport de matière par des chemins qui définissent les mécanismes de frittage (Figure IV-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 IV-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).

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 IV-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.

IV.1.4. Frittage en phase liquide

Le frittage exclut une fusion totale du matériau et peut donc être réalisé sans intervention d'aucune phase liquide. Cependant, il peut être facilité par la présence d'une phase liquide, en quantité plus ou moins abondante. Cette phase liquide peut provenir de la fusion de certains des constituants de départ ou des produits de réaction entre ces constituants (phase liquide abondante, cas des céramiques silicatées) mais également de la réaction avec un ajout de frittage, par exemple par formation d'un eutectique à température de fusion inférieure à la température de frittage (phase liquide très minoritaire, cas de céramiques techniques comme Si_3N_4) [8]. Dans ce dernier cas, le liquide favorise les mouvements de matière, en particulier grâce à des phénomènes de dissolution-reprécipitation.

IV.2. Mise en forme du corps cru

Pour la mise en forme du corps cru, nous avons eu recours au pressage uniaxial à sec. Celui-ci, directement réalisé à l'aide des dispositifs de frittage, a consisté à appliquer une pression sur un moule constitué de deux pistons et d'une matrice en graphite. Selon la technique de frittage utilisée, la pression est exercée dans une seule direction (pressage dit à *action simple*) ou dans deux directions opposées (pressage dit à *double action*).

La poudre, exempte de tout additif, est introduite au sein d'une matrice de graphite permettant la préparation de compacts cylindriques de diamètre pouvant varier, selon le procédé de frittage, de 8 à 20 mm. Lors de cette compaction uniaxiale, le plus difficile est d'éviter tout gradient de densité au sein du compact. Inévitablement, 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 IV-5).

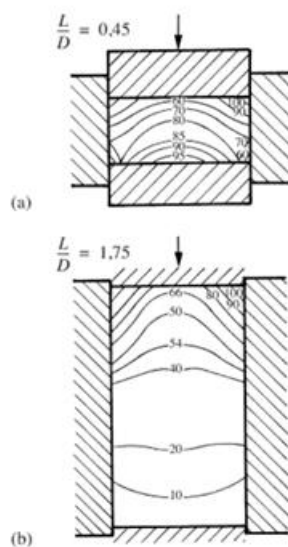


Figure IV-5 Gradients de densité dans un compact après pressage uniaxial à froid : (a) $L/D=0,45$; (b) $L/D=1,75$ (d'après [9])

D'après la Figure IV-5, dans le cas d'un pressage uniaxial d'une pièce cylindrique, plus le rapport hauteur sur diamètre (L/D) est faible, plus la pièce est dense. Pour l'élaboration de nos pastilles, compte tenu des matrices utilisées, les masses de poudre introduites ont été déterminées de manière à produire des pièces crues de quelques millimètres d'épaisseur. Ainsi, par exemple, dans

le cas de l'élaboration d'une pastille crue de ZnS de diamètre 13 mm, par pressage uniaxial (20 MPa) mis en œuvre par hot pressing, environ 2 g de poudre sont utilisés.

IV.3. Techniques de frittage

IV.3.1. Frittage sous charge ou hot pressing

IV.3.1.1. Description du dispositif

La Figure IV-6 montre une photographie du dispositif de hot pressing dont on dispose dans notre équipe Verres et Céramiques. 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 IV-6 Photographie du dispositif hot pressing (à gauche); intérieur du four avec moule en graphite en position sur la presse (à droite)

IV.3.1.2. Procédure expérimentale

La procédure expérimentale habituelle, utilisée au laboratoire, a consisté dans un premier temps à appliquer la pression requise sur le moule pour réaliser la mise en forme du corps cru (20 MPa pendant 15 min) et à la relâcher ensuite avant la montée en température. Le four est alors amené rapidement jusqu'à la température de palier où la pression est de nouveau 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.

En ce qui concerne le suivi de la densification, celui-ci peut être obtenu à partir de la mesure du déplacement du piston. Cependant, notre dispositif n'est pas équipé pour réaliser une telle mesure. La densification est suivie, dans ce cas, par mesure de la densité relative des échantillons.

IV.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) et qui est disponible depuis peu en Europe, semble être une solution séduisante pour 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 de montée en température élevée et les temps de séjour à haute température relativement courts, la densification du matériau ne s'accompagne pas, ou très peu, d'une croissance cristalline.

IV.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 IV-7). Les matériaux constituant le dispositif ainsi que les matrices sont dans la plupart des cas en graphite. 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 [10].

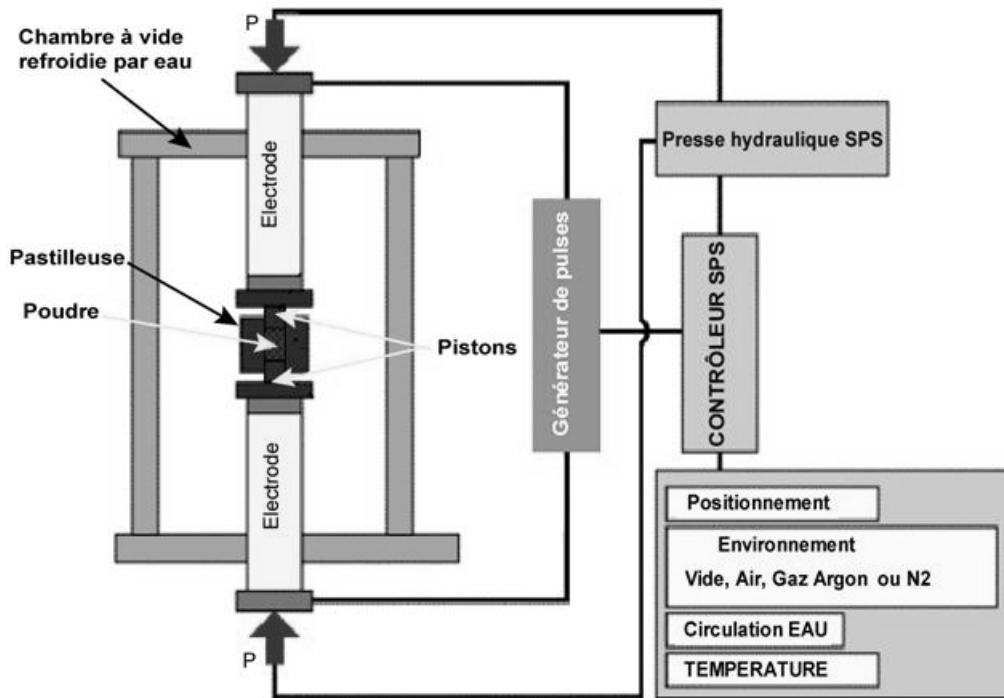


Figure IV-7 Schéma de principe du SPS



Figure IV-8 Machine Sumitomo 2080 de la Plateforme Nationale de Frittage Flash (CEMES, Toulouse)

IV.3.2.2. Procédure expérimentale

Les expériences de frittage flash² ont été réalisées à la Plateforme Nationale de Frittage Flash PNF² (CEMES, Toulouse). L'équipement utilisé (Dr. Sinter 2080 Syntex, Figure IV-8) délivre des

² Je tiens à remercier Gaëlle Delaizir, CEMES Toulouse, pour les nombreuses expériences réalisées sur l'appareil de SPS.

séquences de pulse de courant continu de 3 ms pouvant atteindre 8000A. Les échantillons sont préparés de la même manière que pour le hot pressing. La matrice de graphite est amenée à la température de frittage en un temps très court (une dizaine de minutes au maximum) suivi d'un temps de palier de l'ordre de quelques minutes. Le déplacement des pistons est enregistré et permet de suivre la densification au cours du frittage. Le suivi de la température se fait à l'aide d'un thermocouple placé dans le moule de graphite au niveau de l'échantillon.

IV.4. Approche expérimentale du frittage

Cette partie présente les résultats obtenus sur l'étude du frittage des poudres de ZnS. Dans cette approche empirique, un grand nombre de manipulations ont été réalisées et nous nous attachons à présenter de manière synthétique les principaux résultats. Pour cette étude, nous avons principalement utilisé la technique conventionnelle de frittage sous charge ou hot pressing. Cette étude a été menée de manière à étudier l'influence des paramètres -température, temps de palier, granulométrie des poudres et utilisation d'un ajout- sur la cristallographie, la densité, la microstructure et la transmission IR des céramiques frittées.

Outre la température, l'un des facteurs limitant dans l'étape du frittage classique, même réalisé sous pression, est bien évidemment sa durée. Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS), technique émergente permettant d'augmenter significativement les cinétiques de frittage, nous a semblé intéressant à tester. Nous présentons ainsi, dans une seconde partie, les résultats d'une étude comparative du frittage, par hot pressing et SPS, d'une même poudre de ZnS.

IV.4.1. Etude du frittage par Hot Pressing

IV.4.1.1. Sans ajout

Pour la détermination des paramètres de frittage, nous nous sommes inspirés des conditions de frittage utilisées par la société Sumitomo Electric Industries³, Ltd (Japon), fabricant d'optiques ZnS pour la protection de caméras infrarouges :

- pression comprise entre 50 et 60 MPa
- température de frittage dans le domaine 925°C-950°C
- temps de palier compris entre 30 minutes et une heure et demie
- poudre de ZnS constituée de particules de taille inférieure à 1-2 μm

Les céramiques obtenues ont été caractérisées au moyen des techniques expérimentales suivantes et décrites au chapitre 2 :

- diffraction des rayons X,

³ <http://global-sei.com/>

- mesure de densité,
- microscopie électronique à balayage,
- transmission IR.

La diffraction des rayons X permet de déterminer la variété cristalline de ZnS (wurtzite et/ou blende) et d'identifier les impuretés éventuelles. La densité expérimentale (d_{exp}) des céramiques a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède dans l'éthanol à l'aide d'une balance de précision. Soit d_{th} la densité théorique, c'est-à-dire la densité de l'échantillon supposé totalement dense (sans porosité), le rapport d_{exp}/d_{th} est appelé densité relative ou taux de densification ; il sera noté Γ . Pour d_{th} , nous avons utilisé la valeur 4,09, calculée à partir du paramètre de maille cubique de ZnS ($a=5,41 \text{ \AA}$) reporté dans la littérature (Chapitre III). 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%, qui est le seuil de transparence de nos échantillons. Des photographies ont été réalisées permettant de visualiser l'impact du taux de densification sur l'aspect (transparence, translucidité ou opacité) de nos échantillons.

Les observations au MEB ont été effectuées sur des surfaces polies des céramiques puis sur des fractures permettant l'observation au cœur des pastilles. Elles nous renseignent sur la microstructure de la céramique avec la forme et la taille des grains ainsi que la présence de porosité et sa répartition.

Enfin, la transmission infrarouge (2-16 μm) des céramiques a été mesurée ; cette caractérisation optique permet notamment de comparer, entre elles, les céramiques densifiées à plus de 99%.

IV.4.1.1.1. Etude en température

IV.4.1.1.1.1. Poudre utilisée et paramètres de frittage

Pour cette étude, nous avons choisi, compte tenu des critères précédents, de travailler à 900°C et 950°C et de partir d'une poudre de ZnS, obtenue par post-traitement à 600°C pendant 2h sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ d'une poudre brute précipitée (désignée par la suite ZnS syn.). Nous avons montré, en effet, au chapitre III, qu'une telle poudre présente toutes les caractéristiques favorables à une grande réactivité au frittage et à la transparence, notamment : taille de grains submicronique (de l'ordre de 0,1 μm), structure cubique, quantité faible d'agglomérats.

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. Une pression uniaxiale de l'ordre de 20 MPa est appliquée sur la matrice à froid pendant 15 minutes puis relâchée. Après plusieurs purges à l'azote, le four est placé sous vide primaire dynamique et la montée en température est programmée à une vitesse de $\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A la température de palier (900°C ou 950°C), une pression de 50 MPa est appliquée, celle-ci est coupée lors du refroidissement. Le temps de palier a été fixé à 30 min. La procédure de frittage est schématisée sur la Figure IV-9.

Après frittage, les céramiques sont démoulées à température ambiante puis polies pour être ensuite analysées.

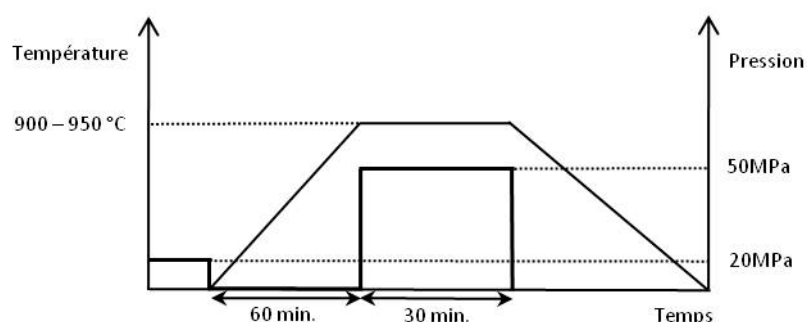


Figure IV-9 Procédure de frittage des poudres ZnS syn. – Influence de la température

IV.4.1.1.1.2. Diffraction des rayons X

La Figure IV-10 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les céramiques frittées à 900°C et 950°C. Par comparaison avec les fiches de référence JCPDS des variétés cubique et hexagonale de ZnS, on montre la présence d'une phase cubique majoritaire et d'une phase hexagonale très nettement minoritaire. La quantité relative des deux variétés, déterminée par le rapport des intensités des raies les plus intenses, est sensiblement la même à ces deux températures.

IV.4.1.1.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les Figures IV-12 et IV-13 présentent respectivement les images MEB de surfaces polies métallisées à l'or-palladium et de fractures des échantillons frittés à 900°C et 950°C. Les images de la surface nous renseignent seulement, et de manière très approximative, sur la quantité et la répartition de la porosité à la surface des échantillons puisque nous n'avons pas réalisé de gravage thermique ou chimique pour révéler les joints de grains. En revanche, les clichés des fractures permettent d'observer plus précisément l'arrangement des grains, leur taille, leur forme ainsi que la porosité résiduelle isolée.

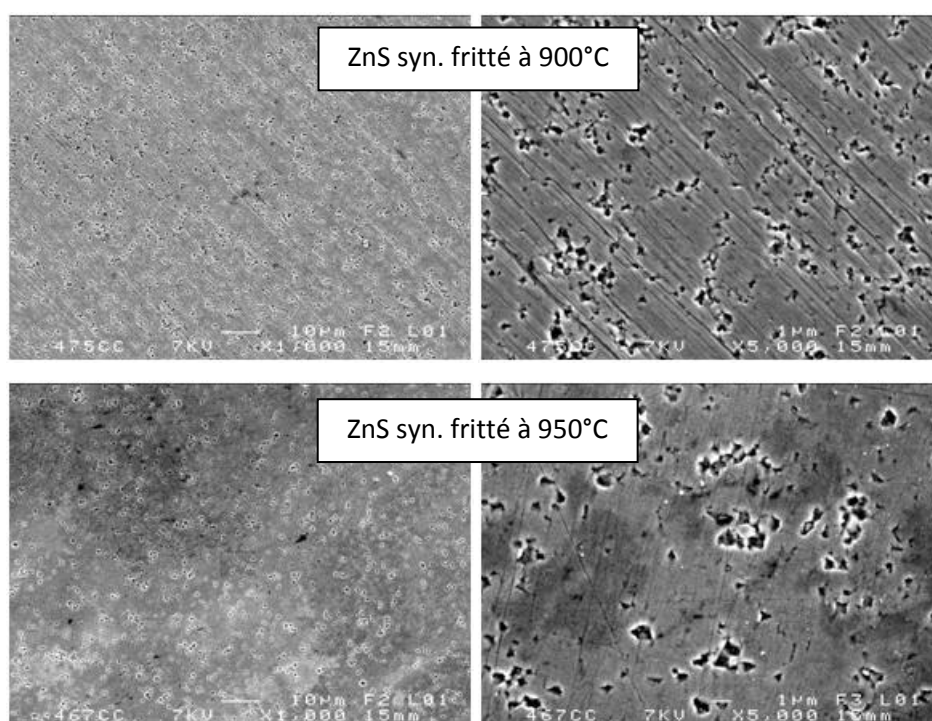


Figure IV-12 Clichés MEB (x1000, x5000) réalisés sur la surface polie des céramiques ZnS obtenues par frittage à 900°C et 950°C pendant 30 min de poudres ZnS syn

On constate, et ceci peut être surprenant, qu'en dépit d'un taux de densification presque maximal, il subsiste encore une quantité non négligeable de pores, que ce soit à 900°C ou 950°C. On note cependant une différence notable dans la répartition et dans la taille de ces pores. Dans l'échantillon fritté à 900°C, les pores sont disséminés un peu partout sur la surface et sont homogènes en taille. Dans l'échantillon fritté à 950°C, il existe des zones où la porosité semble avoir disparu et des zones où, au contraire, les pores semblent avoir augmenté en taille.

La Figure IV-13, présentant les images de fracture, met en évidence une répartition de grains homogène en taille et en forme. Des différences sensibles apparaissent cependant entre les deux échantillons. L'échantillon fritté à 900°C est constitué de grains de taille moins homogène que l'échantillon fritté à 950°C. Cette taille demeure néanmoins nettement submicronique ($\sim 0,5 \mu\text{m}$). Pour l'échantillon fritté à 950°C, on observe une microstructure régulière formée par des grains plus gros mais de taille homogène ($\sim 1 \mu\text{m}$). De plus, les grains apparaissent plus intimement « soudés » dans l'échantillon fritté à plus haute température.

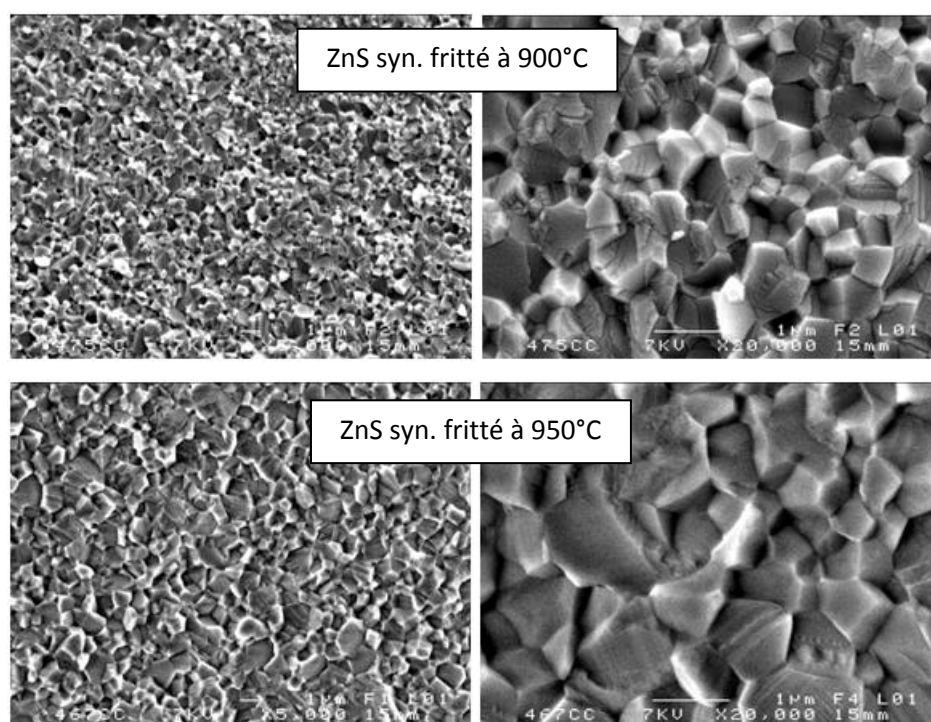


Figure IV-13 Clichés MEB (x5000, x20000) réalisés au niveau de la fracture des céramiques ZnS obtenues par frittage à 900°C et 950°C pendant 30 min de poudres ZnS syn.

Ces microstructures sont finalement caractéristiques de céramiques en fin de frittage. Elles sont caractéristiques d'abord de par la forme des grains ; en effet, comme nous l'avons mentionné à la partie IV.1.3 de ce chapitre, pour le frittage en phase solide, la densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains (à comparer à la forme sphérique des grains de la poudre de départ, Figure III-21). Ensuite, la microstructure lors de l'élimination de la porosité isolée, pendant le stade final, évolue avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. Dans notre cas, nous observons bien un grossissement des grains à plus haute température; cependant, ce dernier reste faible et la microstructure obtenue se caractérise par une répartition homogène en taille et en forme des grains. Ce dernier résultat laisse supposer un

grossissement normal des grains avec déplacement simultané des pores et des joints de grains. Les pores entraînés dans le mouvement des joints de grains fusionnent par collision les uns avec les autres [11]. Ceci pourrait ainsi expliquer la présence de pores plus gros et en quantité moindre dans l'échantillon fritté à 950°C (Figure IV-13, x 20000).

IV.4.1.1.1.5. Spectres de transmission IR

Les spectres de transmission des céramiques polies, d'épaisseur 1 mm (Figure IV-11), ont été enregistrés entre 2 μm et 16 μm et sont présentés sur la Figure IV-14. De manière générale, les spectres de transmission font apparaître une absorption large entre 6 et 8 μm caractéristique du groupement carbonate CO_3^{2-} ainsi qu'une absorption à 8,85 μm pouvant être attribuée à l'élément carbone. Vers les faibles longueurs d'onde, une faible déviation de la ligne de base est observée du fait de la présence d'un phénomène de diffusion. Ce fond de diffusion peut avoir plusieurs origines. Dans notre cas, la principale origine est la présence de porosité fermée au sein de nos échantillons. L'échantillon fritté à 950°C présente une meilleure transmission dans l'infrarouge. Ce gain peut être attribué à la microstructure plus homogène et plus régulière formée par des grains semblables en forme et en taille et mieux soudés. Si l'on regarde la transmission maximale, celle-ci se rapproche de la transmission de référence ZnS Multispectral de la Figure III-3. La perte de transmission est principalement attribuée à la porosité résiduelle mais également à la présence de carbone graphite pouvant provenir de la matrice (Figure IV-11).

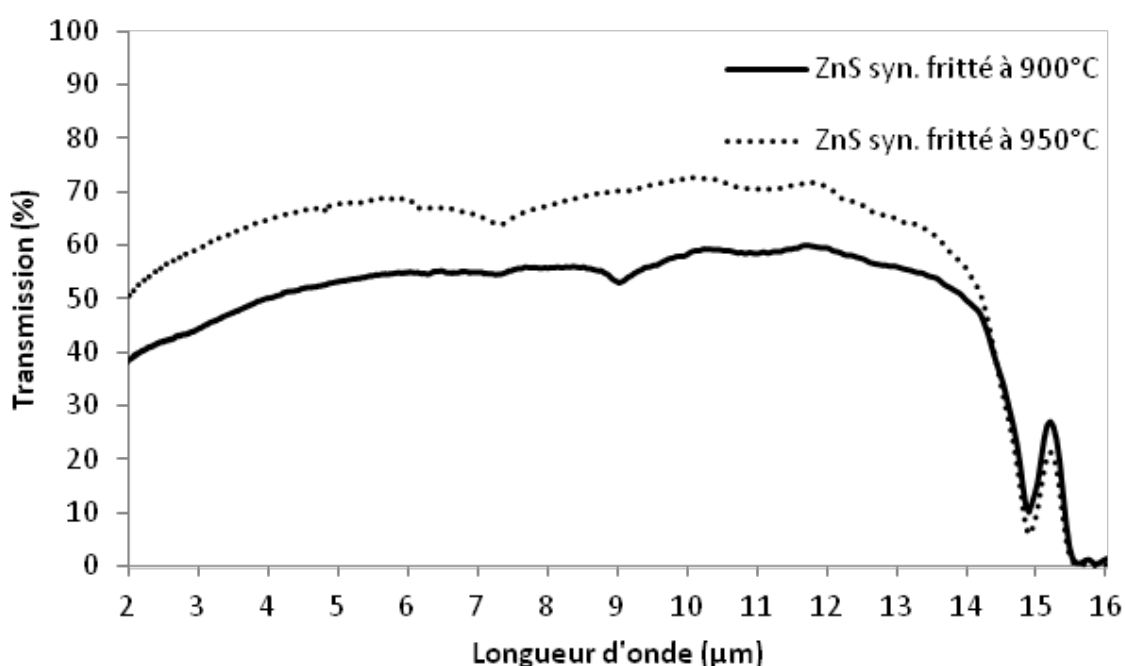


Figure IV-14 Spectres de transmission IR des céramiques ZnS obtenues par frittage à 900°C et 950°C pendant 30 min de poudres ZnS syn. (épaisseur des céramiques : 1mm)

IV.4.1.1.2. Etude de l'influence du temps de palier

IV.4.1.1.2.1. Poudre utilisée et paramètres de frittage

La poudre utilisée est une poudre préparée dans les mêmes conditions que celle utilisée pour l'étude en température, à savoir une poudre ZnS syn. obtenue par post-traitement à 600°C pendant 2h sous H₂S/N₂ d'une poudre brute précipitée. Nous nous sommes intéressés ici à l'étude de l'influence de la durée du frittage sur la densification des céramiques. La température de frittage a été fixée à 950°C. Le profil utilisé pour la pression est le même que dans l'étude précédente.

Nous comparerons ainsi la céramique (Figure IV-11, droite) obtenue par frittage à 950°C sous 50 MPa pendant 30 min à une céramique dont la poudre de départ est identique mais frittée dans les conditions de la Figure IV-15. La montée en température et la durée du palier à la température de frittage ont été fixées, chacune, à 2h.

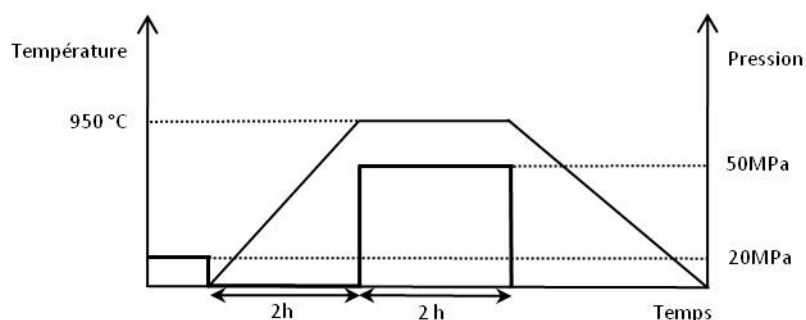


Figure IV-15 Procédure de frittage des poudres ZnS syn. à 950°C pendant 2h.

IV.4.1.1.2.2. Diffraction des rayons X

La Figure IV-16 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les céramiques frittées à 950°C avec des temps de palier de 30 minutes et de 2 heures. On observe, dans les deux cas, la présence de la variété cubique, majoritaire, et de la variété hexagonale, minoritaire. Le rapport des intensités des raies les plus intenses nous indique, cependant, que la quantité de phase hexagonale est plus faible après un frittage de 2h. L'application de la pression pendant un temps plus long semble favoriser la transformation vers la variété cubique stable à basse température.

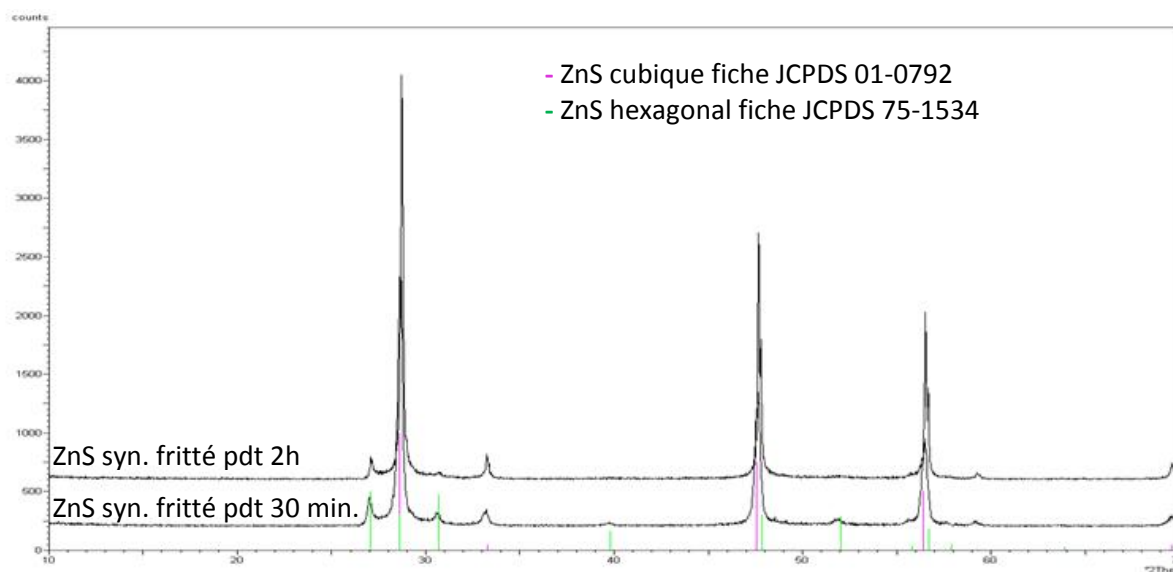


Figure IV-16 Diffractogrammes RX des céramiques ZnS obtenues par frittage de poudres ZnS syn à 950°C pendant 30 min et 2h

IV.4.1.1.2.3. Densité et aspect des échantillons

La figure IV-17 présente les valeurs de densités relatives et les photographies des deux céramiques frittées à 950°C pendant 30 min et 2h. La transparence observée ($\Gamma > 99\%$) pour l'échantillon fritté pendant 30 min est également, comme attendu, obtenue pour l'échantillon fritté pendant un temps plus long. On note une contamination plus faible par le carbone pour ce dernier échantillon.

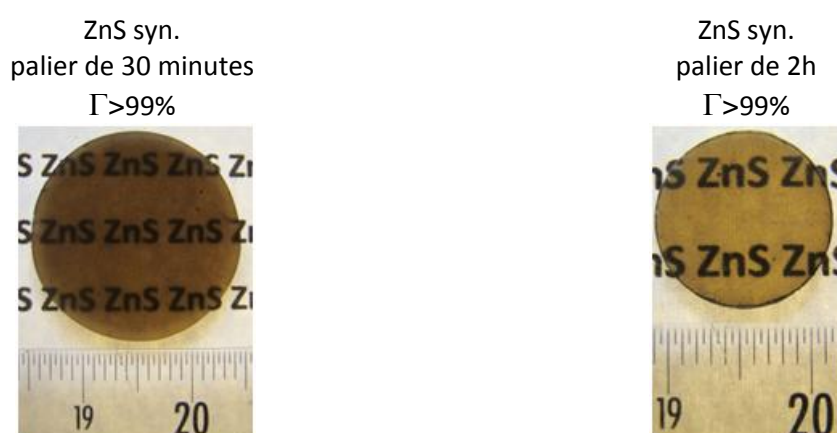


Figure IV-17 Densités relatives et photographies des céramiques ZnS obtenues par frittage à 950°C pendant 30 minutes et 2 heures de poudres ZnS syn. (épaisseur des pastilles : 1 mm)

IV.4.1.1.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure IV-18 présente les images MEB de surfaces polies des deux échantillons à deux grossissements différents. Après 2h de frittage, il subsiste toujours une quantité notable de pores.

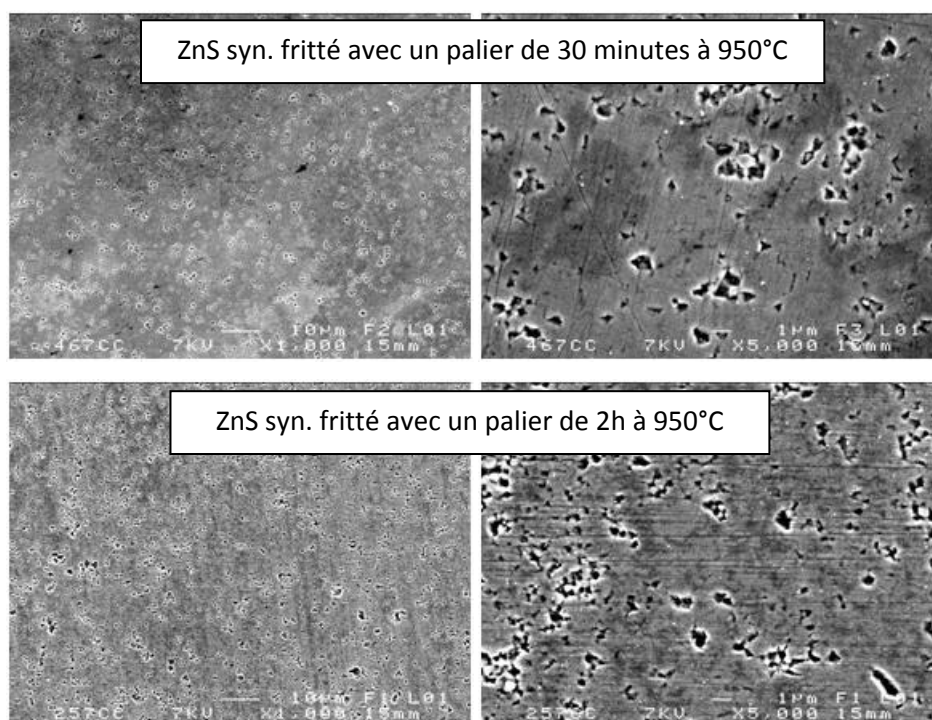


Figure IV-18 Clichés MEB (x1000, x5000) réalisés sur la surface polie des céramiques ZnS obtenues par frittage à 950°C pendant 30 minutes et 2 heures de poudres ZnS syn.

La Figure IV-19 présente les images de fracture des deux échantillons à différents grossissements. La microstructure de l'échantillon fritté pendant 30 min, décrite précédemment, est homogène et constituée par des grains polyédriques de taille homogène (~ 1 µm). Par contre, après 2h de frittage, les images de la fracture montrent la présence de cristaux de taille pouvant excéder plusieurs microns répartis au hasard au sein d'une structure mieux organisée (visible sur le cliché MEB x1000). Le cliché à fort grossissement permet de constater que cette dernière est également quelque peu différente de l'échantillon précédent puisque les grains qui la composent présentent une plus grande disparité en taille. On verra, par la suite, que cette organisation n'entache pas de manière significative la transmission IR.

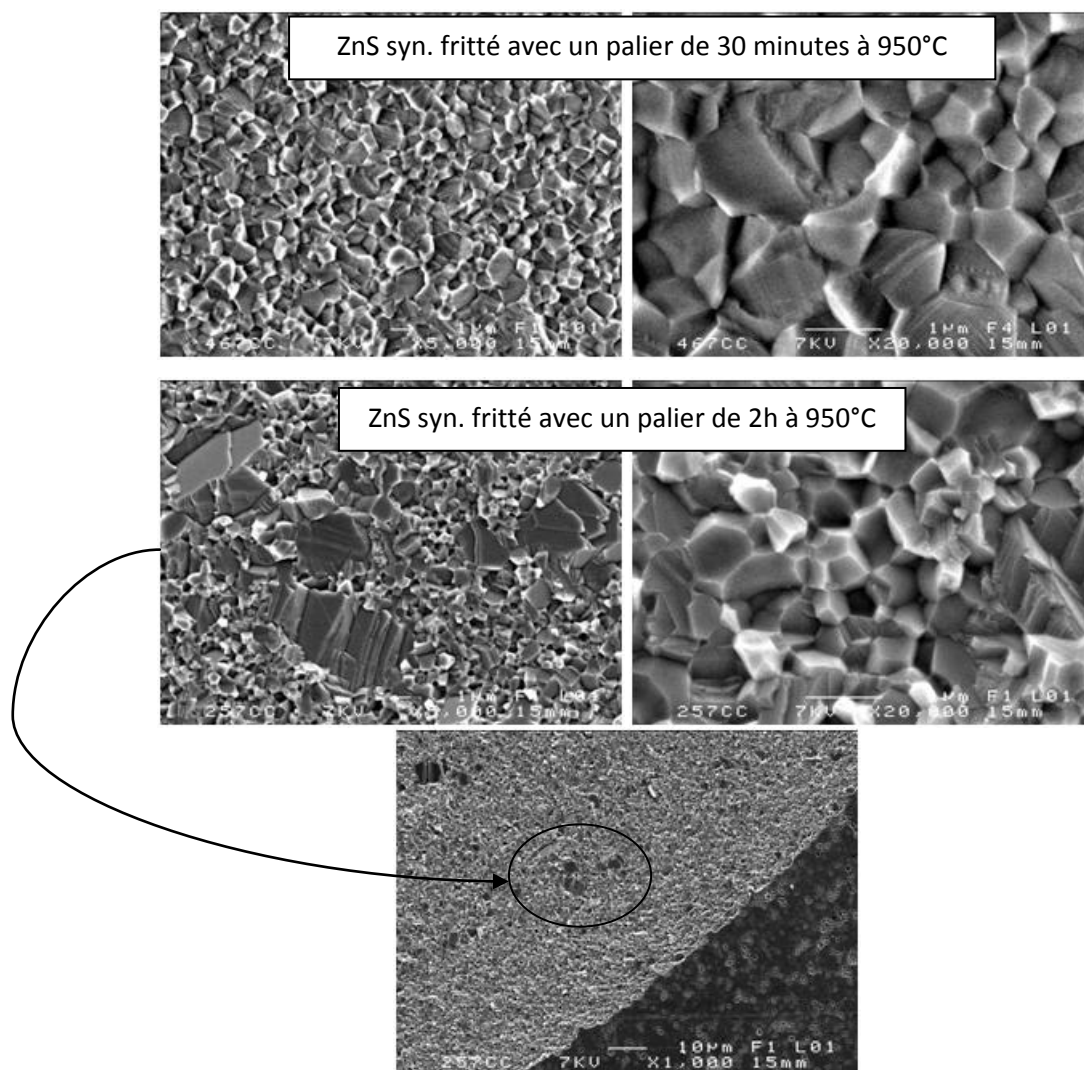


Figure IV-19 Clichés MEB (x5000, x20000) réalisés au niveau de la fracture des céramiques ZnS obtenues par frittage à 950°C pendant 30 minutes et 2 heures de poudres ZnS syn.

IV.4.1.1.2.5. Spectres de transmission IR

Les spectres de transmission des céramiques polies, d'épaisseur 1 mm (Figure IV-17), ont été enregistrés entre 2 µm et 16 µm et sont présentés sur la figure IV-20. Comme précédemment, ils présentent une absorption large entre 6 et 8 µm caractéristique du groupement carbonate CO_3^{2-} ainsi qu'une absorption à 8,85 µm pouvant être attribuée au carbone. Aux faibles longueurs d'onde, le spectre de la céramique élaborée avec un temps de frittage plus long présente une déviation plus faible de la ligne de base indiquant moins de diffusion. La comparaison des diagrammes RX des échantillons (Figure IV-16) a montré que la quantité de phase hexagonale diminue avec le temps de frittage. Etant donné que la biréfringence, un des facteurs responsables du phénomène de diffusion (chapitre I), est souvent accentuée aux petites longueurs d'onde, nous pouvons attribuer la diffusion

observée, avec l'échantillon ayant subi un temps de frittage plus court, à la présence de la phase hexagonale en quantité plus importante qui s'ajoute à la présence de porosité. On note également que la transmission de l'échantillon fritté pendant 2h est meilleure que celle de l'autre échantillon, dans tout le domaine de longueurs d'onde étudié. En permettant la transformation hexagonale → cubique, l'augmentation de la durée du frittage sous charge de nos poudres ZnS rend la structure des céramiques frittées plus isotrope leur conférant une meilleure transparence IR.

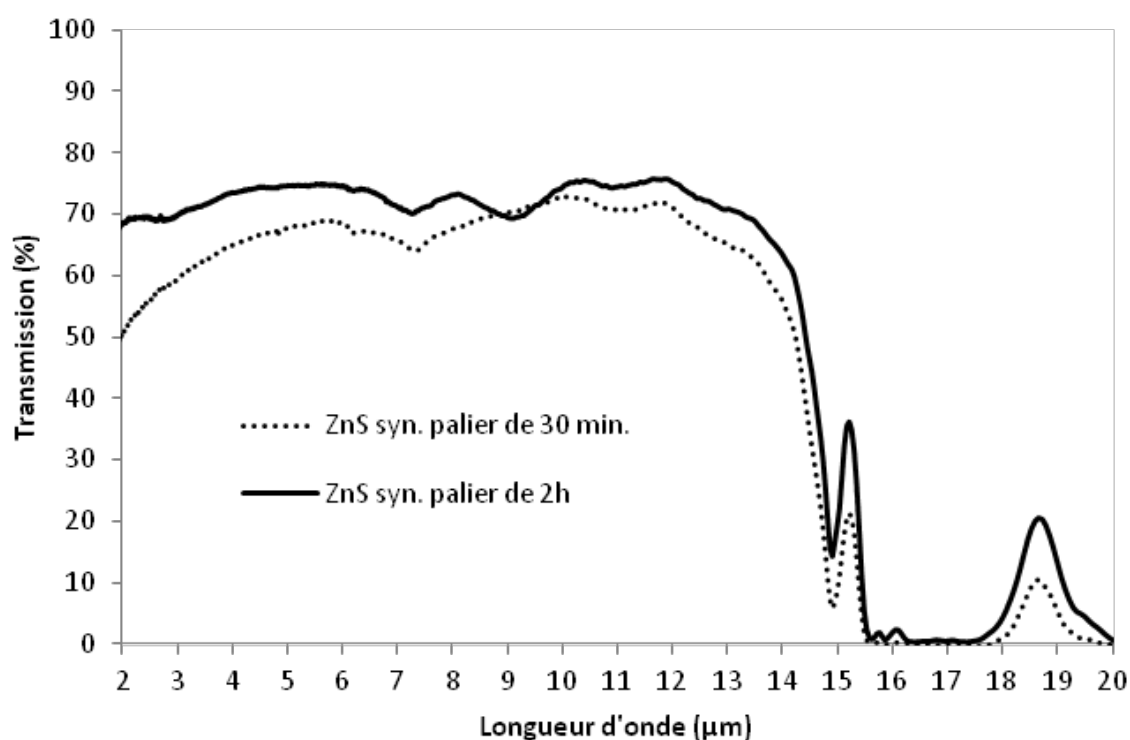


Figure IV-20 Spectres de transmission IR des céramiques ZnS obtenues par frittage à 950°C pendant 30 minutes et 2 heures de poudres ZnS syn (épaisseur des céramiques : 1mm)

IV.4.1.1.3. Etude de l'influence de la granulométrie de la poudre

IV.4.1.1.3.1. Poudres utilisées et paramètres de frittage

Pour étudier l'influence de la granulométrie sur la densification, nous avons sélectionné quatre poudres possédant des caractéristiques différentes. Deux d'entre elles sont des poudres synthétisées dont la synthèse est décrite au chapitre III, à savoir la poudre fraîchement préparée par précipitation puis lavée (eau et éthanol) et la poudre ZnS syn. ayant subi un traitement supplémentaire sous H_2S/N_2 (600°C, 2 heures). Les deux dernières poudres sont des poudres commerciales : ZnS (Alfa Aesar, 99,99%, -325 Mesh Powder) et ZnS (Aldrich 99,9%, pièces, 3-12 mm). Cette dernière a subi un broyage automatique en mortier d'agate pendant 15 min avant frittage.

La Figure IV-21 présente les clichés MEB des différentes poudres. Les poudres synthétisées présentent des grains strictement sphériques submicroniques et non agrégés. La poudre ZnS Alfa Aesar est constituée d'agglomérats lâches dont la forme et la taille sont assez uniformes. Ces derniers apparaissent, eux-mêmes, comme formés de chaînes de particules primaires de forme sphérique et de taille nanométrique (50-100 nm). Cet assemblage confère une morphologie toute particulière, en forme de pelote de laine ou rose des sables, à cette poudre. Enfin, la poudre commerciale ZnS Aldrich reste constituée de grains volumineux (plusieurs microns) du fait de la limite du broyage.

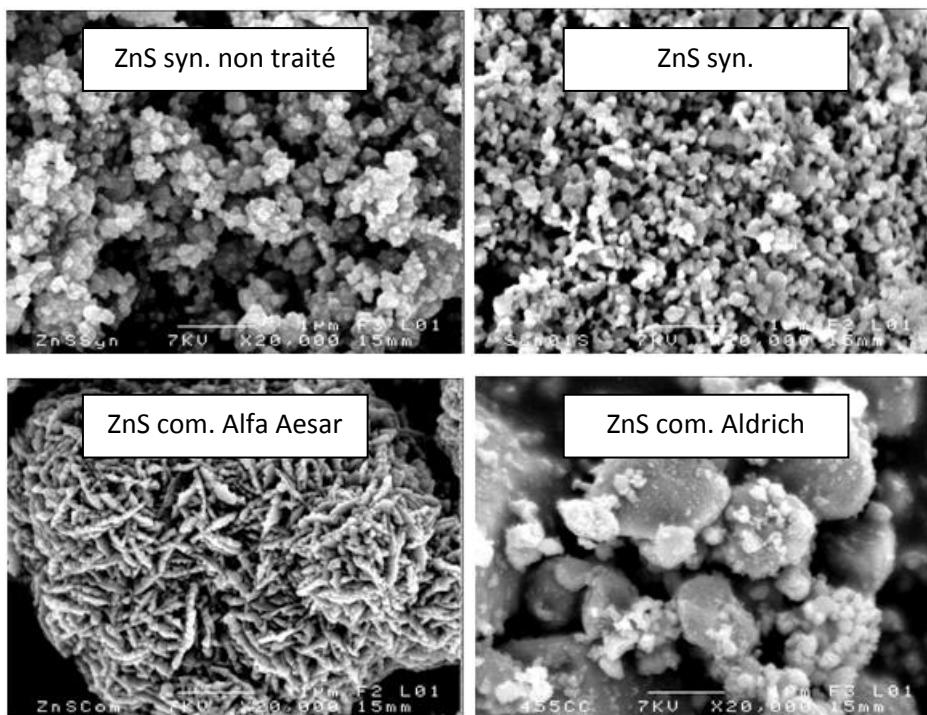


Figure IV-21 Clichés MEB (x20 000) des quatre poudres de ZnS utilisées pour l'étude de l'influence de la granulométrie sur la densification.

Ces quatre poudres sont frittées à 950°C dans les mêmes conditions que celles précédemment décrites au paragraphe IV.4.1.1.1.

IV.4.1.1.3.2. Diffraction des rayons X

La Figure IV-22 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les céramiques frittées à 950°C pendant 30 minutes. Ces diagrammes indiquent tous la présence de la phase cubique

comme phase majoritaire et de la phase hexagonale minoritaire. Toutefois, les céramiques frittées à partir des poudres commerciales semblent contenir moins de phase hexagonale.

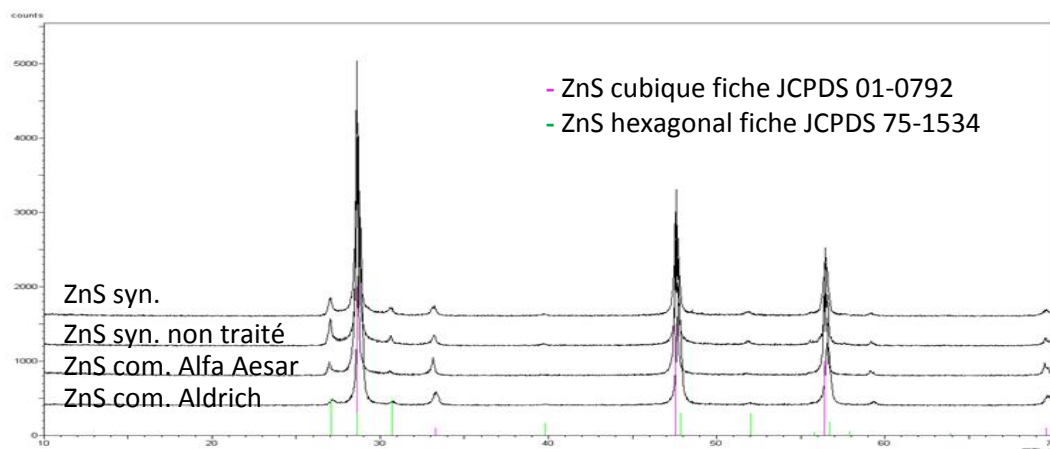


Figure IV-22 Diffractogrammes RX des céramiques ZnS obtenues par frittage à 950°C pendant 30 min de quatre poudres différentes de ZnS.

IV.4.1.1.3.3. Densité et aspect des échantillons

La Figure IV-23 présente les valeurs de densités relatives et les photographies des quatre céramiques frittées à 950°C pendant 30 min. Des densités relatives supérieures à 99% sont obtenues pour les céramiques frittées à partir des poudres synthétisées. Dans le cas des céramiques obtenues à partir des poudres commerciales, on atteint une densité de 97,5% pour la poudre grossière et 98,5% pour la poudre fine. Dans ce dernier cas, on constate que la céramique est légèrement translucide. Pour nos échantillons, on mesure ainsi le taux de densification minimal requis (99%) pour obtenir une céramique transparente dans le visible.

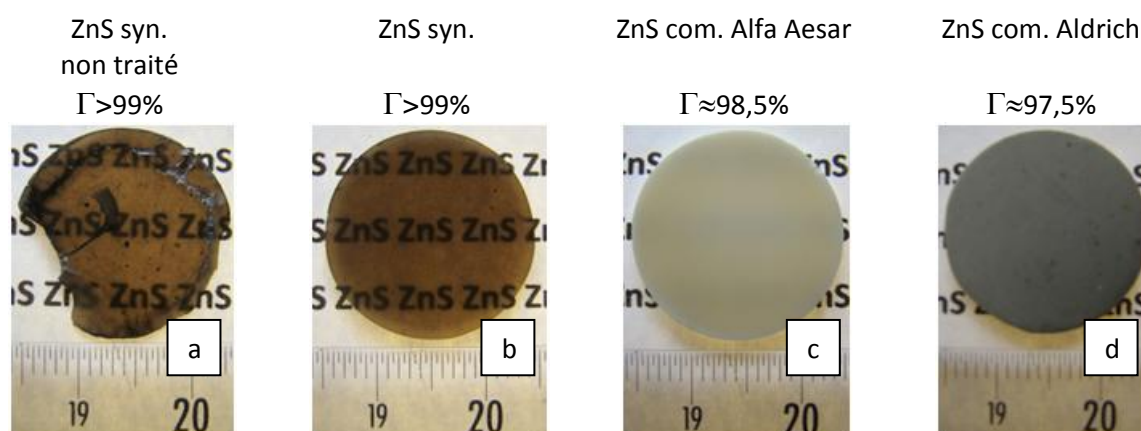
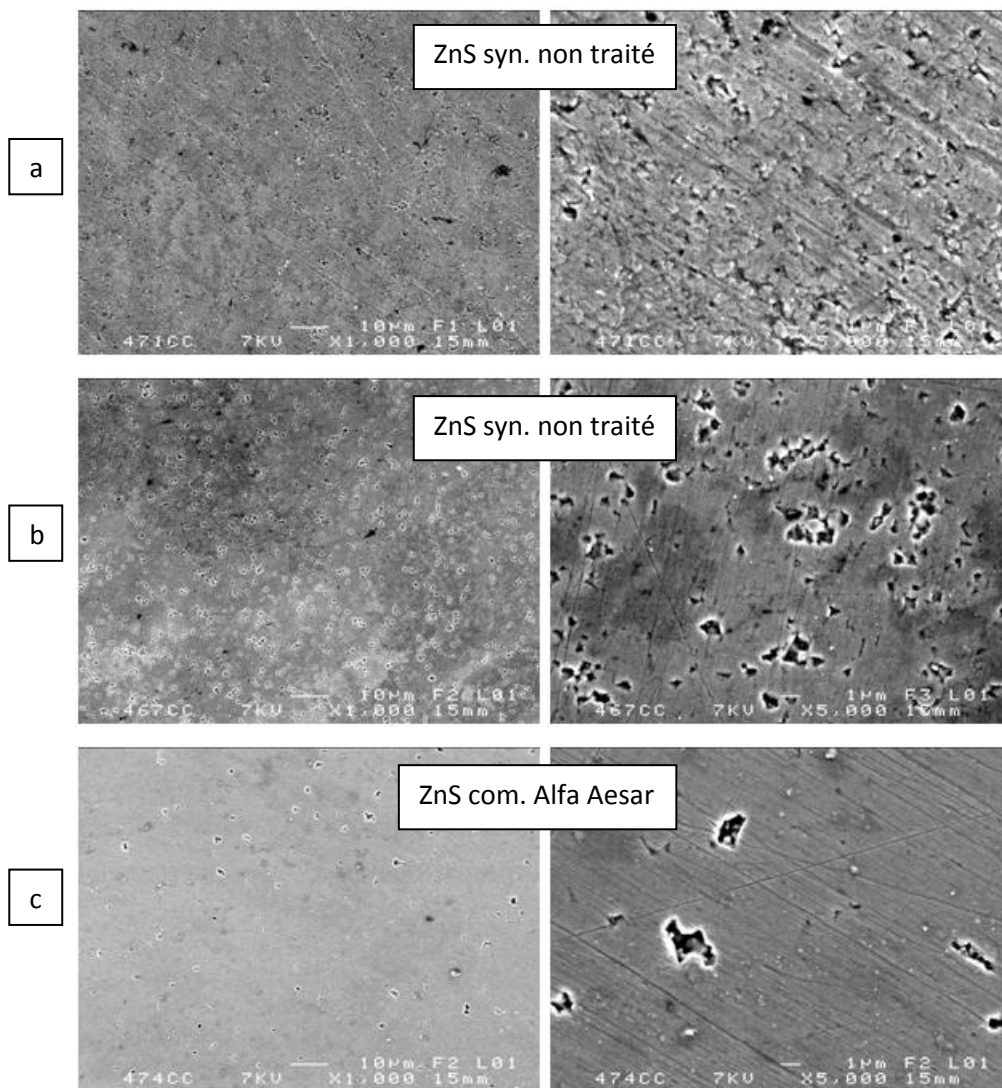


Figure IV-23 Densités relatives et photographies des céramiques ZnS préparées à partir de (a) poudre synthétisée non traitée, (b) poudre synthétisée et traitée, (c) poudre commerciale Alfa Aesar (-325 mesh), (d) cristaux commerciaux de 3 à 12 mm broyés (Aldrich). Toutes les poudres ont été frittées dans les mêmes conditions (950°C pendant 30 minutes, 50MPa). (épaisseur des pastilles : 1 mm)

IV.4.1.1.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure IV-24 présente les images MEB de surfaces polies des quatre échantillons à deux grossissements différents. On observe de la porosité sur chacune des céramiques. Toutefois, la répartition et la structure de cette porosité est différente d'un échantillon à l'autre. On remarque en particulier la forte porosité de l'échantillon élaboré à partir de la poudre grossière (cristaux broyés, poudre Aldrich). Cette porosité affecte fortement sa transmission et explique son opacité. (Voir I.1.2.2).



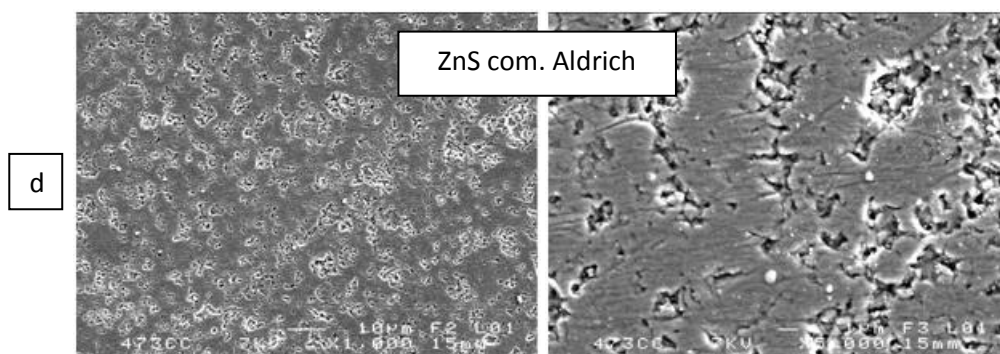
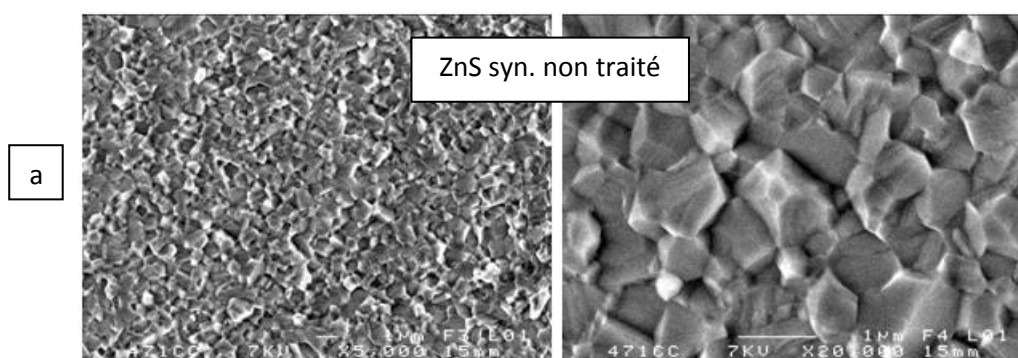


Figure IV-24 Clichés MEB (x1000, x5000) réalisés sur la surface polie des céramiques ZnS préparées à partir de (a) poudre synthétisée non traitée, (b) poudre synthétisée et traitée, (c) poudre commerciale Alfa Aesar (-325 mesh), (d) cristaux commerciaux de 3 à 12 mm broyés (Aldrich). Toutes les poudres ont été frittées dans les mêmes conditions (950°C pendant 30 minutes, 50 MPa).

La Figure IV-25 présente les images MEB de fractures des trois meilleurs échantillons. Les céramiques préparées à partir de poudres synthétisées présentent des microstructures denses et régulières qui expliquent la transparence des échantillons (Figure IV-23). L'échantillon préparé à partir de la poudre commerciale Alfa Aesar présente, quant à lui, une microstructure inhomogène constituée d'assemblages de grains en forme de plaquettes entre lesquels on observe une porosité large. En dépit d'une morphologie favorable au frittage (taille nanométrique et forme sphérique des particules primaires), la poudre ne se fritte pas aussi bien que les poudres synthétisées. Elle conduit seulement à l'obtention d'une translucidité. La morphologie particulière de cette poudre (chaînes de particules primaires formant des agglomérats sphériques) semble être directement responsable de la microstructure hétérogène du matériau fritté puisqu'à partir d'une poudre monodisperse à particules sphériques et individualisées (poudre synthétisée ZnS syn.), on obtient une microstructure homogène et une transparence dans le visible.



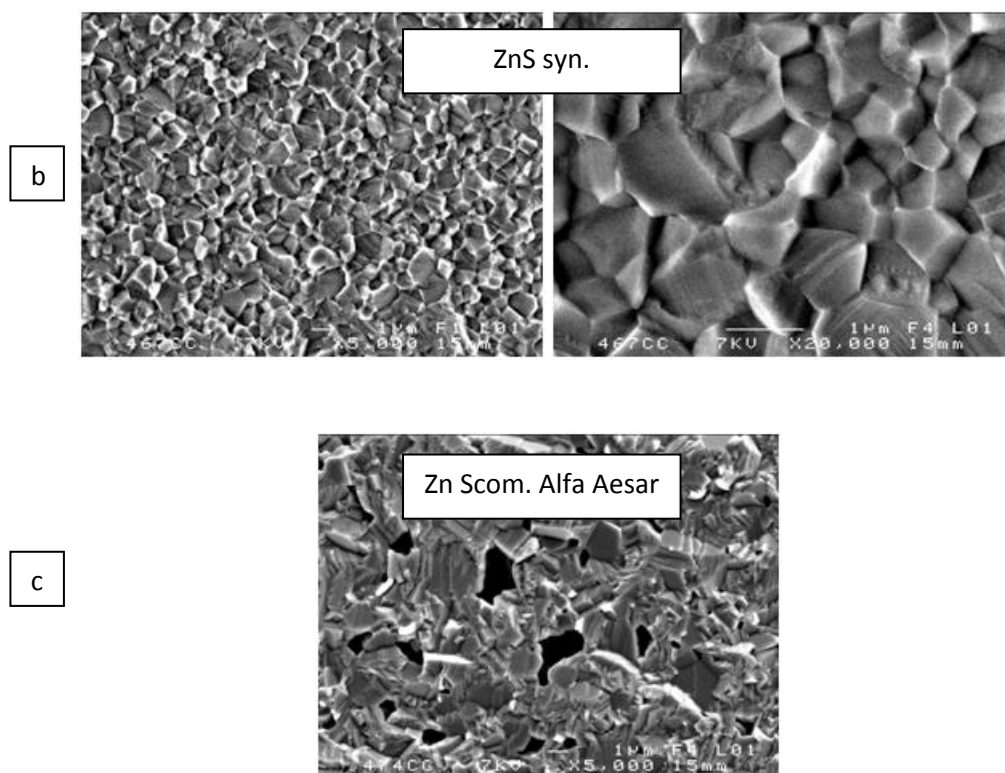


Figure IV-25 Clichés MEB (x5000, x20000) réalisés au niveau de la fracture des céramiques ZnS préparées à partir de (a) poudre synthétisée non traitée, (b) poudre synthétisée et traitée (ZnS syn.), (c) poudre commerciale Alfa Aesar (-325 mesh). Toutes les poudres ont été frittées dans les mêmes conditions (à savoir à 950°C pendant 30 minutes)

IV.4.1.1.3.5. Spectres de transmission IR

Les spectres de transmission des quatre céramiques polies, d'épaisseur 1 mm (Figure IV-23), ont été enregistrés entre 2 μm et 16 μm et sont présentés sur la Figure IV-26. La faible densité et la présence de porosité au sein des céramiques préparées à partir des poudres commerciales les rendent peu transparentes en infrarouge. La céramique préparée à partir de la poudre ZnS syn. possède la meilleure transmission. Le spectre de l'échantillon élaboré à partir de la poudre ZnS syn non traité montre une bande intense à 7,2 μm qui se superpose aux bandes situées entre 6 et 8 μm (groupement carbonate). Cette bande, caractéristique de la liaison N-O, était déjà présente sur le spectre FTIR de la poudre brute non traitée sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ (Figure III-15). Ceci confirme la nécessité de purifier la poudre par traitement sous H_2S avant frittage.

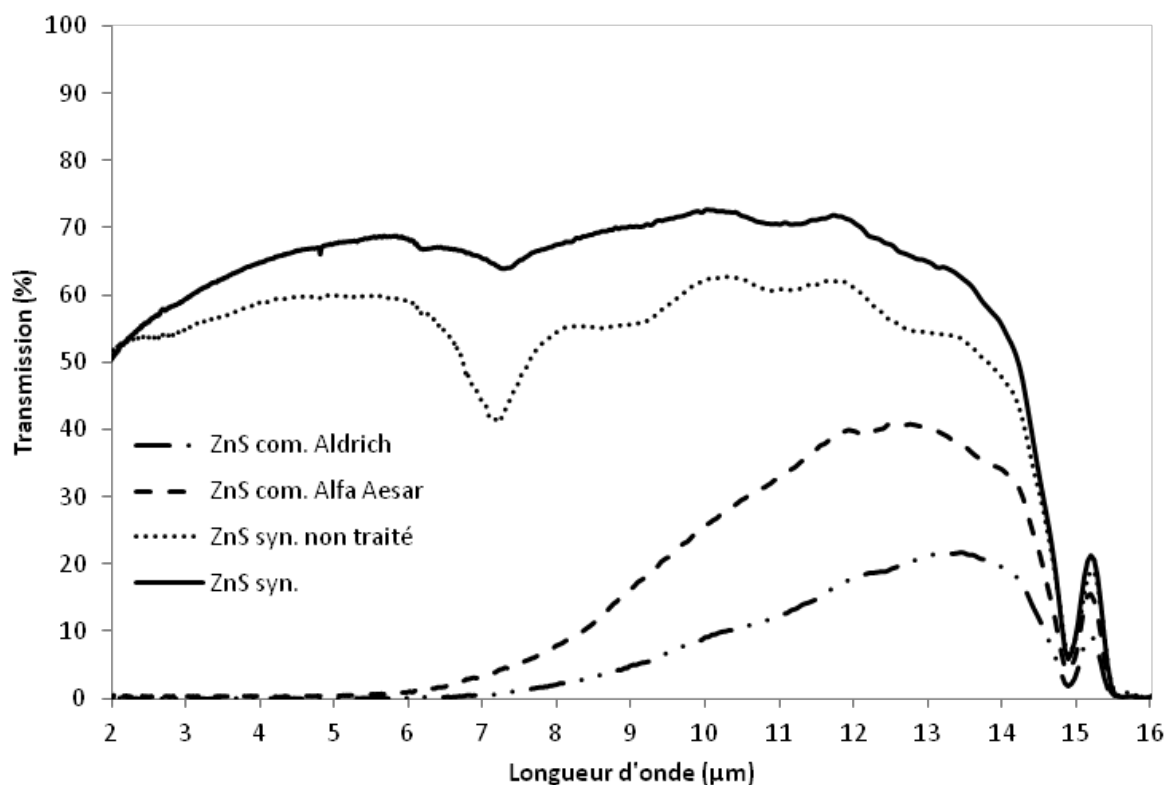
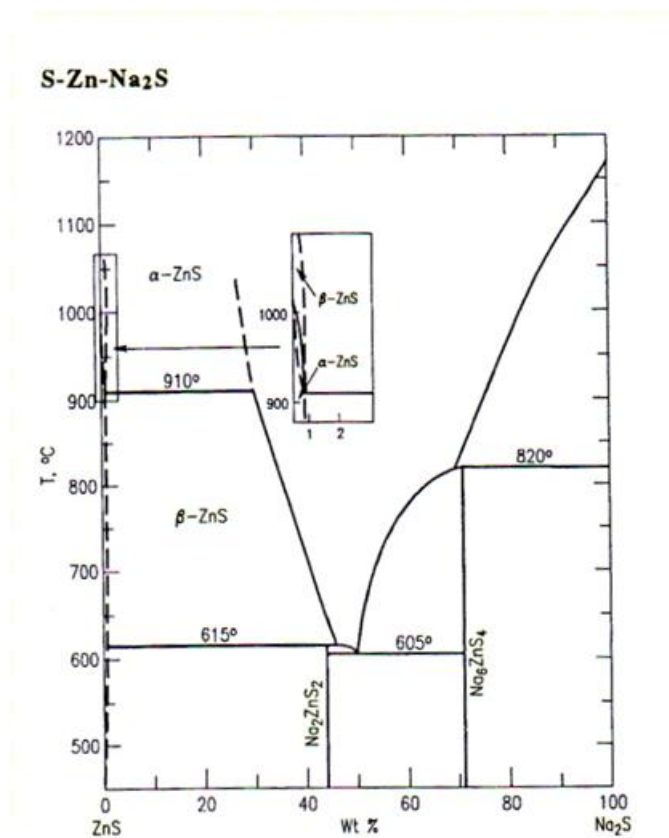


Figure IV-26 Spectres de transmission IR des céramiques ZnS obtenues par frittage à 950°C pendant 30 min. de quatre poudres différentes. (épaisseur des céramiques : 1mm).

IV.4.1.2. Avec ajout de Na₂S

Les ajouts de frittage sont depuis longtemps utilisés pour augmenter la densification des matériaux. Dans de très nombreux cas, ces ajouts donnent une phase liquide à la température de frittage qui favorise les mouvements de matière, en particulier grâce à des phénomènes de dissolution-reprécipitation. D'autres ajouts ne conduisent à la formation d'aucune phase liquide et laissent donc le frittage intervenir en phase solide [8]. Nous avons choisi, sur la base de travaux antérieurs [12], d'utiliser le sulfure de sodium anhydre Na₂S qui permet, en particulier, d'abaisser la température de frittage. L'examen du diagramme binaire ZnS-Na₂S (Figure IV-27) qui n'avait pas été effectué au préalable lors de ces précédents travaux montre l'existence d'un petit domaine de solution solide pour un taux massique en Na₂S inférieur à 1%. Compte tenu de la quantité utilisée pour nos essais (0,5% en masse), Na₂S ne peut donc être considéré comme ajout de frittage. Mais son rôle reste toutefois remarquable, car comme nous le verrons dans cette étude réalisée sur nos poudres ZnS syn et sur la poudre commerciale grossière Aldrich, l'ajout de Na₂S peut modifier de manière significative la transmission du matériau final. Les essais de frittage ont été réalisés à 950°C de sorte que tous les constituants restent à l'état solide.

Figure IV-27 Diagramme de phase binaire ZnS-Na₂S

IV.4.1.2.1. Poudre synthétisée ZnS syn

IV.4.1.2.1.1. Poudres utilisées et paramètres de frittage

Nous avons choisi d'utiliser deux méthodes différentes pour introduire Na₂S (Alfa Aesar) dans la poudre de ZnS. Elles sont schématisées sur la Figure IV-28. Dans une première méthode, Na₂S (0,5% en masse) est directement mélangé, dans de l'éthanol absolu, à une poudre de ZnS traitée sous H₂S/N₂ à 600°C pendant 2 h. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 130°C pendant 30 minutes. La poudre obtenue est notée ZnS syn.1. Dans une deuxième méthode, le précipité de ZnS est mélangé à Na₂S (0,5% en masse) puis séché à l'étuve pendant 30 minutes à 130°C. Le mélange (ZnS + Na₂S) est ensuite traité sous H₂S/N₂ à 600°C pendant 2 heures. La poudre obtenue est notée ZnS syn.2. Le protocole de frittage est commun aux deux poudres et est schématisé sur la Figure IV.4-13.

Un échantillon préparé à partir d'une poudre ZnS syn (traitée sous H₂S/N₂, 600°C, 2h) ne contenant pas de Na₂S a été utilisé comme référence.

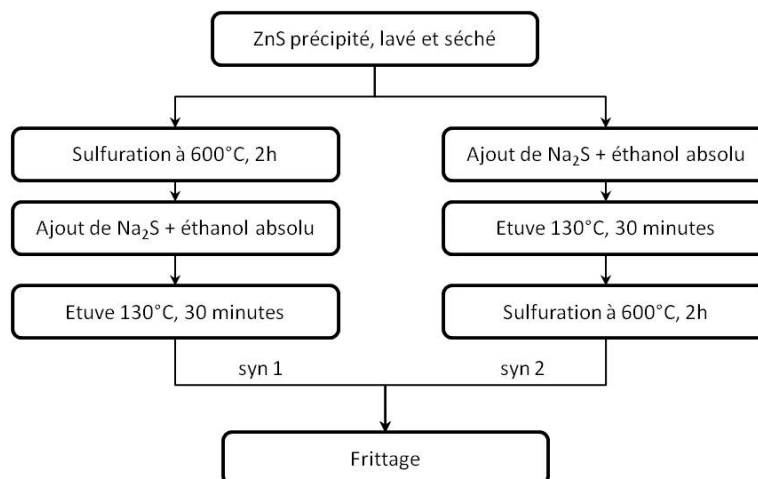


Figure IV-28 Méthodes utilisées pour introduire Na₂S dans la poudre de ZnS syn.

IV.4.1.2.1.2. Diffraction des rayons X

La Figure IV-29 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les céramiques frittées à 950°C, sous 50 MPa, avec un temps de palier de 2 heures. La présence de Na₂S favorise fortement la formation de la structure hexagonale au détriment de la structure cubique. A partir de ces diffractogrammes, on peut déjà prédire l'existence d'un phénomène de diffusion au sein des céramiques.

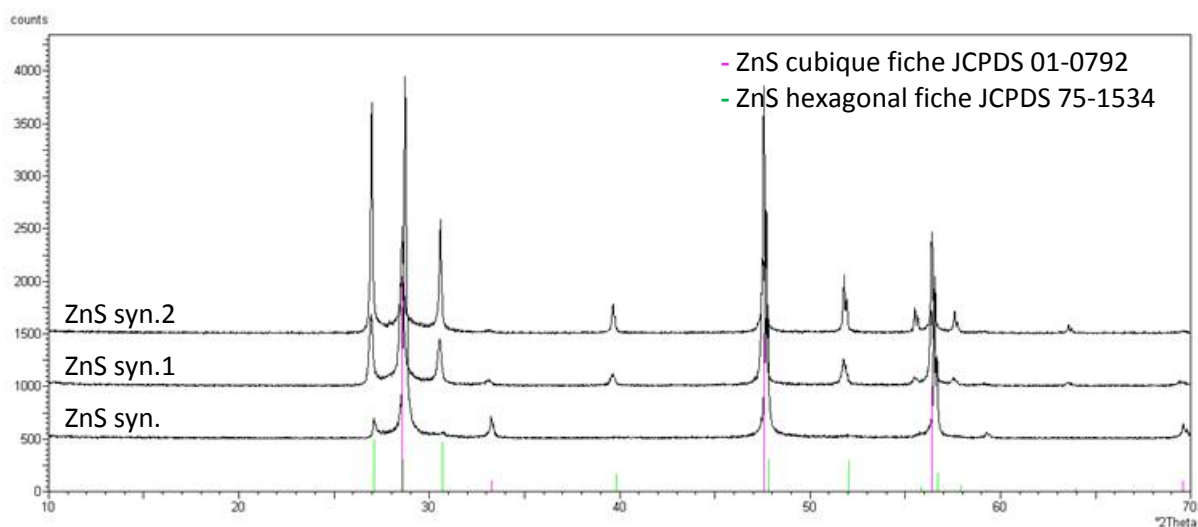


Figure IV-29 Diffractogrammes RX des céramiques ZnS élaborées sans (ZnS syn) et avec ajout de Na₂S (ZnS syn 1 et 2).

IV.4.1.2.1.3. Densité et aspect des échantillons

La Figure IV-30 présente les valeurs de densités relatives et les photographies des céramiques frittées à 950°C pendant 2h. Les céramiques contenant du sulfure de sodium possèdent une coloration entre le jaune et le rouge avec des tâches sombres réparties dans le volume. Ces céramiques bien que densifiées à plus de 99% sont translucides contrairement à la céramique de référence qui, pour le même taux de densification, est transparente.

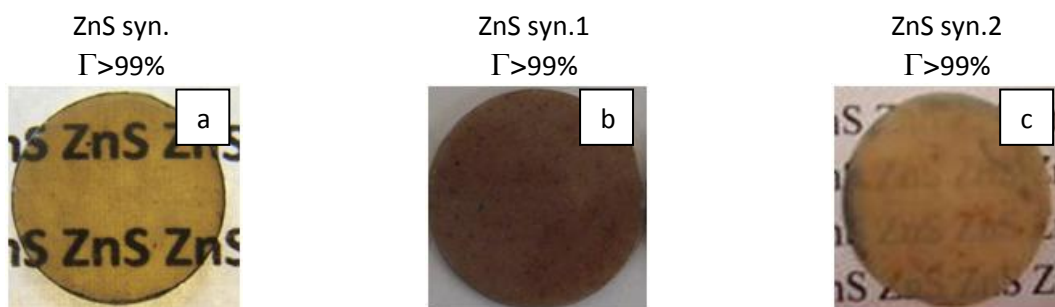


Figure IV-30 Densités relatives et photographies des céramiques préparées à partir de (a) ZnS syn., (b) ZnS syn.1 et (c) ZnS syn.2.

IV.4.1.2.1.4. Spectres de transmission IR

La Figure IV-31 présente les spectres de transmission des céramiques polies, d'épaisseur 1 mm (Figure IV-30), entre 2 μm et 16 μm . Le spectre de transmission de la céramique ZnS syn. a été décrit dans la partie IV.4.1.1.2.5. En ce qui concerne les céramiques frittées en présence d'ajout, une forte déviation de la ligne de base aux faibles longueurs d'onde est observée. Celle-ci est directement corrélée à l'anisotropie du matériau, du fait de la présence majoritaire de la phase hexagonale. A cela s'ajoutent de fortes absorptions à 7 μm , 9 μm et 11,5 μm dues à Na_2S . Ces bandes provoquent une perte importante de la transmission dans l'infrarouge.

La comparaison des spectres de ZnS syn 1 et syn 2 montre l'intérêt de traiter également l'ajout Na_2S sous H_2S , même introduit en quantité très faible, à cause de sa très forte sensibilité à l'air.

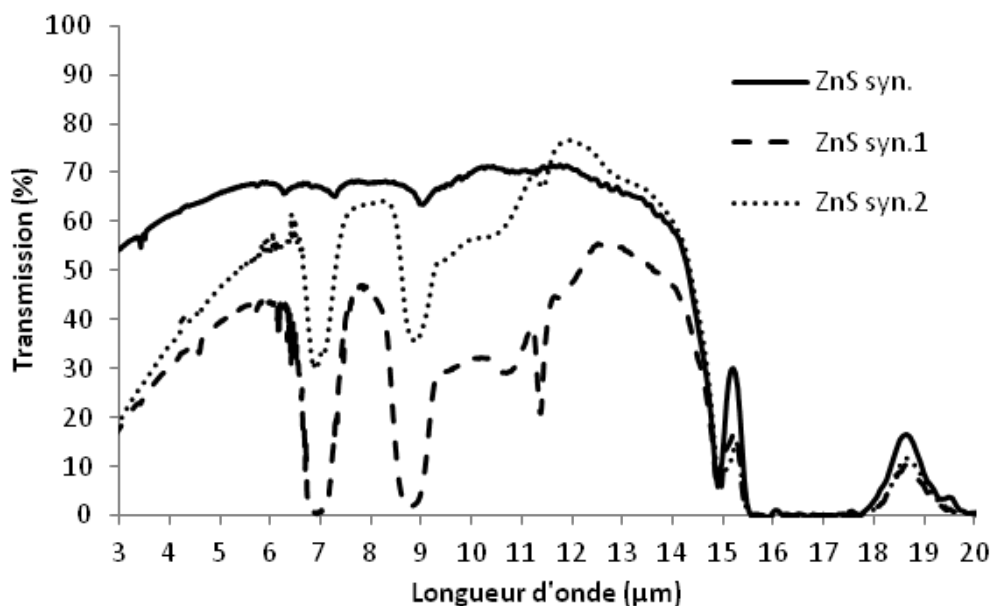


Figure IV-31 Spectres de transmission IR des céramiques préparées à partir des poudres ZnS syn., ZnS syn.1 et ZnS syn.2.

IV.4.1.2.2. Poudre commerciale

IV.4.1.2.2.1. Poudres utilisées et paramètres de frittage

La poudre commerciale utilisée dans cette étude est la poudre grossière ZnS Aldrich broyée. Le protocole utilisé pour introduire l'ajout Na_2S dans cette poudre commerciale est identique à celui utilisé pour la poudre synthétisée ZnS syn. Ce protocole est schématisé sur la Figure IV-32. Les poudres préparées avec ajout sont notées ZnS com.1 et ZnS com.2. Comme précédemment, une céramique sans ajout a été préparée à partir de la même poudre commerciale et dans les mêmes conditions de frittage pour servir de référence.

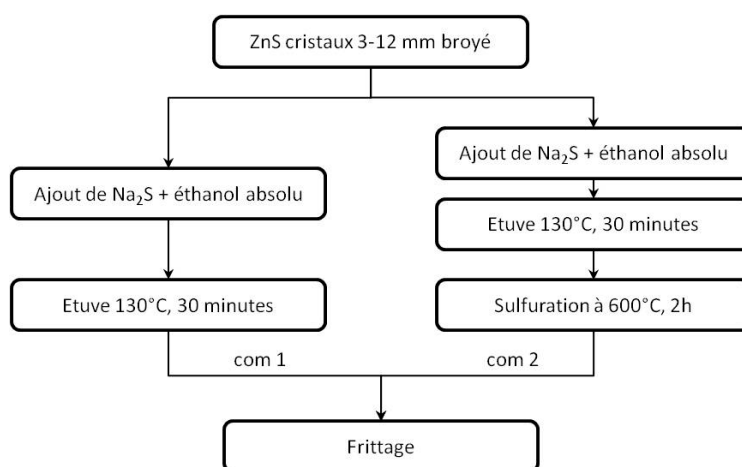


Figure IV-32 Méthodes utilisées pour introduire l'ajout Na_2S dans les poudres ZnS com Aldrich

IV.4.1.2.2.2. Diffraction des rayons X

La Figure IV-33 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les céramiques frittées à partir de la poudre commerciale avec et sans ajout.

On observe, pour les trois échantillons, la formation quasi-exclusive de ZnS cubique. On note toutefois que la présence de Na_2S favorise, comme dans le cas de la poudre synthétisée, la transformation de la variété cubique vers la variété hexagonale. Ce phénomène est cependant, ici, nettement moins prononcé en maintenant le composé, très majoritairement, dans sa variété cubique.

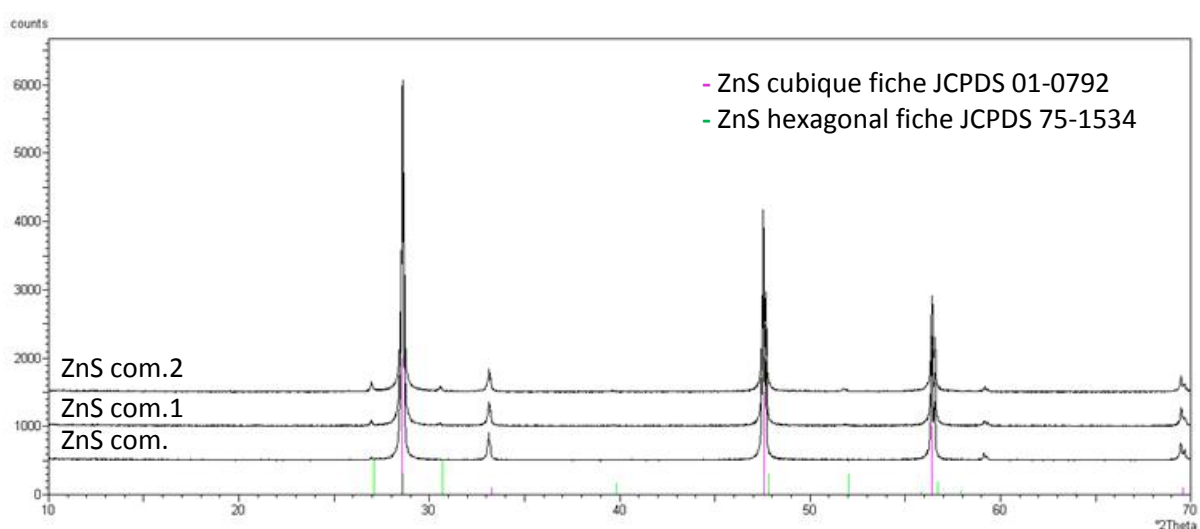


Figure IV-33 Diffractogrammes RX des céramiques ZnS élaborées sans (ZnS com.) et avec ajout de Na_2S (ZnS com.1 et ZnS com.2).

IV.4.1.2.2.3. Densité et aspect des échantillons

La Figure IV-34 présente les valeurs de densités relatives et les photographies des céramiques obtenues à partir de la poudre commerciale avec et sans ajout.

En l'absence d'ajout, le frittage de la poudre commerciale conduit à une céramique de couleur grisâtre et de densité relative inférieure à celle des céramiques obtenues en présence d'ajout. La présence d'une quantité notable de porosité explique son opacité. La présence d'ajout augmente la densification jusqu'à des taux supérieurs à 99%. Comme pour la poudre synthétisée, on observe des différences dans l'aspect des échantillons frittés en présence d'ajout. Sans traitement préalable (sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$) de ce dernier (méthode ZnS com.1), on obtient une céramique laiteuse et

faiblement translucide. A partir d'une poudre ZnS com.2 (Na_2S traité sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$), on obtient une céramique légèrement jaunâtre mais transparente.

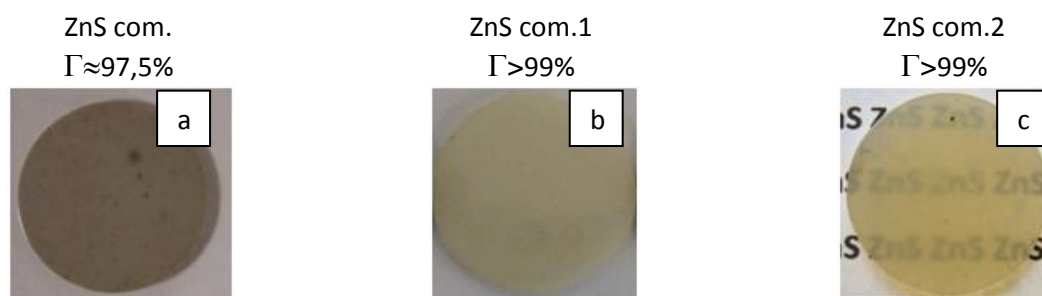


Figure IV-34 Densités relatives et photographies des céramiques préparées à partir de (a) ZnS com., (b) ZnS com.1 et (c) ZnS com.2.

IV.4.1.2.2.4. Spectres de transmission IR

La Figure IV-35 présente les spectres de transmission, entre $2\ \mu\text{m}$ et $16\ \mu\text{m}$, des céramiques polies d'épaisseur $1\ \text{mm}$. Nous avons discuté, au paragraphe IV.4.1.1.1.5, du spectre de transmission de la céramique obtenue à partir de la poudre commerciale grossière. Du fait de la présence de porosité (densité faible), cette céramique est peu transparente dans l'IR. On observe cependant une augmentation de la transmission en présence d'ajout, notamment, et de manière très significative, quand celui-ci subit, comme la poudre ZnS, le traitement sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. On émet l'hypothèse que la forte sensibilité de Na_2S à l'air (forte tendance à l'hydratation et/ou à l'oxydation) est responsable d'une pollution de la poudre [13], qui est éliminée par traitement sous H_2S . Par contre, les bandes d'absorption précédemment mises en évidence sur les spectres des céramiques préparées à partir de la poudre synthétisée et attribuées à la présence de Na_2S (Figure IV-31) se retrouvent également présentes sur ces spectres.

En conclusion, Na_2S améliore de manière très significative la densification de poudres grossières de ZnS lors du frittage. On observe une augmentation considérable de la transmission de la céramique frittée. Mais le recours à ce composé pose un problème majeur en faisant apparaître d'importantes bandes d'absorption dans l'infrarouge moyen.

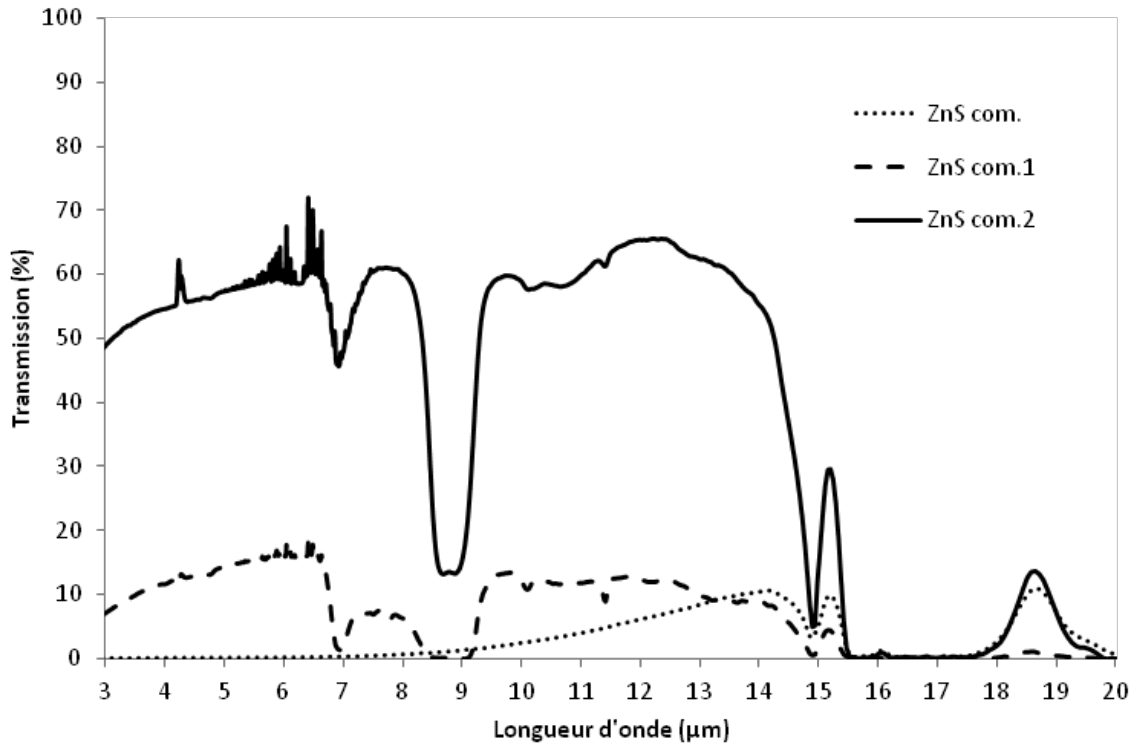


Figure IV-35 Spectres de transmission IR des céramiques préparées à partir des poudres ZnS com., ZnS com.1, ZnS com.2.

IV.4.2. Frittage flash

Cette étude a été réalisée à la Plateforme Nationale de Frittage Flash PNF² (CEMES, Toulouse). L'équipement utilisé (Dr. Sinter 2080 Syntex) délivre des séquences de pulse de courant continu de 3ms pouvant atteindre 8000A. Le temps de frittage est de quelques minutes. La technique est décrite au début de ce chapitre (IV.3.2).

IV.4.2.1. Poudre utilisée et paramètres de frittage

Pour cette étude, nous avons utilisé la poudre synthétisée ZnS syn (obtenue par traitement à 600°C pendant 2h sous H₂S/N₂ d'une poudre brute précipitée). La poudre (environ 0,5g) est introduite, sans mise en forme préalable, au sein d'une matrice en carbone graphite de 8 mm de diamètre. Du papyex (papier graphite) est placé entre les pistons et la poudre afin de la protéger de la diffusion du carbone graphite. L'ensemble est placé sous vide et sous contrainte uniaxiale de 100 MPa (atteinte en 3 min après le lancement de la procédure de frittage). Un courant continu pulsé est délivré à la matrice par le biais des pistons permettant une montée rapide en température (environ 100°C/min) jusqu'à 600°C puis une montée plus lente (50°C/min) jusqu'à la température de frittage

(750°C). Cette dernière est maintenue en palier pendant 2 minutes. En fin de palier, la pression est relâchée ; le retour à température ambiante se fait par refroidissement naturel. Le processus de frittage (pression, température, suivi du retrait) est schématisé sur la Figure IV-36.

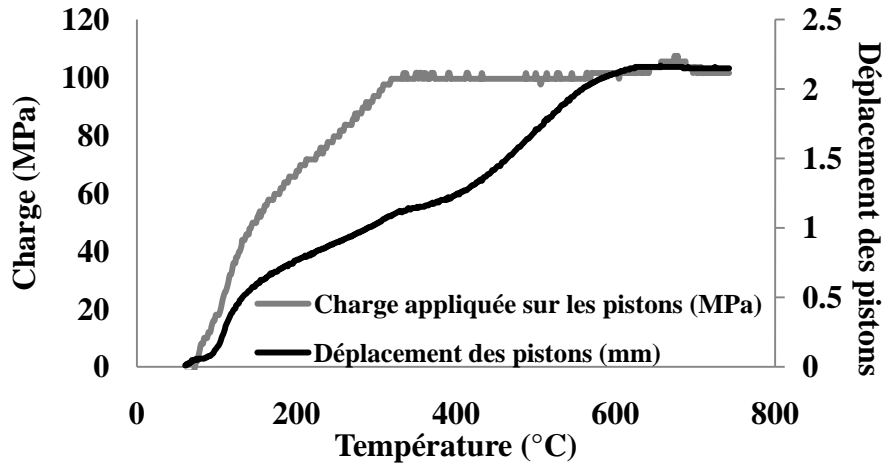


Figure IV-36 Charge appliquée et déplacement des pistons (retrait) en fonction de la température lors du frittage SPS de la poudre ZnS syn.

IV.4.2.2. Diffraction des rayons X

La Figure IV-37 présente les diffractogrammes de rayons X de la poudre synthétisée et de la céramique obtenue à partir de celle-ci. La structure cristalline de ZnS reste quasi-inchangée après traitement de la poudre par SPS. Nous sommes toujours en présence d'une phase ZnS cubique majoritaire et d'une phase ZnS hexagonale très minoritaire.

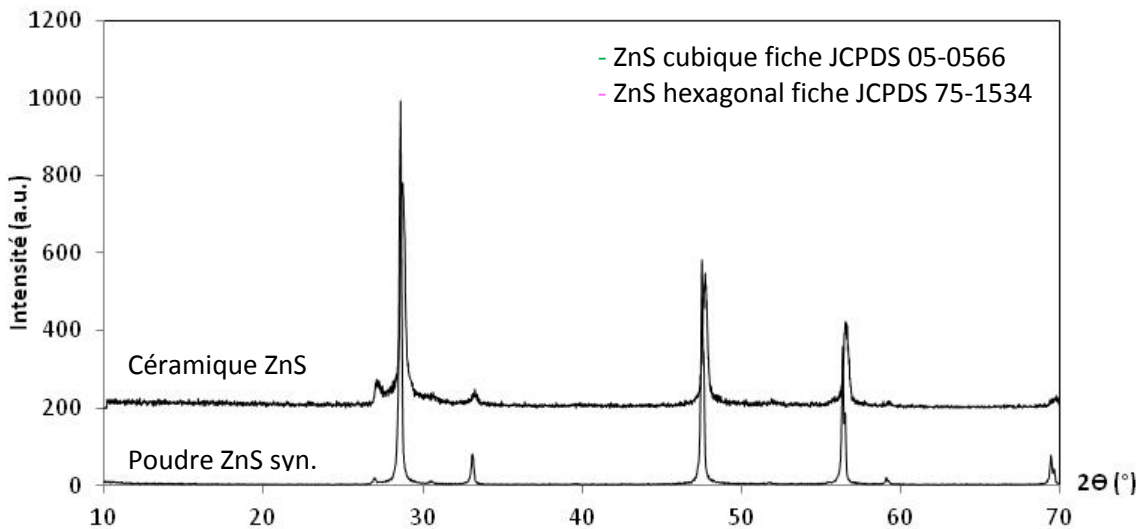


Figure IV-37 Diagrammes RX de la poudre ZnS syn. et de la céramique correspondante obtenue par SPS

IV.4.2.3. Densité et aspect de l'échantillon

La Figure IV-38 présente la photographie de la céramique obtenue par frittage SPS de la poudre ZnS syn. La couleur grise est probablement due à la contamination par le carbone graphite du moule de frittage. Néanmoins, la céramique est bien densifiée puisque sa densité est de 98,5%.

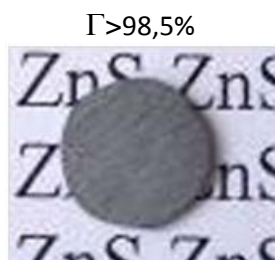


Figure IV-38 Densité relative et photographie de la céramique obtenue par frittage SPS de la poudre ZnS syn. (épaisseur de la pastille: 0,55 mm)

IV.4.2.4. Microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET)

Les clichés MEB et MET de la Figure IV-39 permettent d'observer des grains homogènes en forme et en taille (200nm). Cette microstructure s'explique par les nouvelles conditions de frittage: 750°C et 11 min de procédure au total. La diminution de la température et de la durée du frittage limite considérablement la croissance cristalline (taille des grains de la poudre de départ ~100nm ou 0,1µm) et permet d'atteindre une microstructure plus fine. En effet, le frittage par HP de la même poudre, réalisé sous 50 MPa, nécessitant une température et une durée plus longue (950°C et 30 min), conduit à une microstructure constituée de grains de taille de l'ordre du micron.

Céramique ZnS syn. (SPS, 750°C, 100MPa, 2')

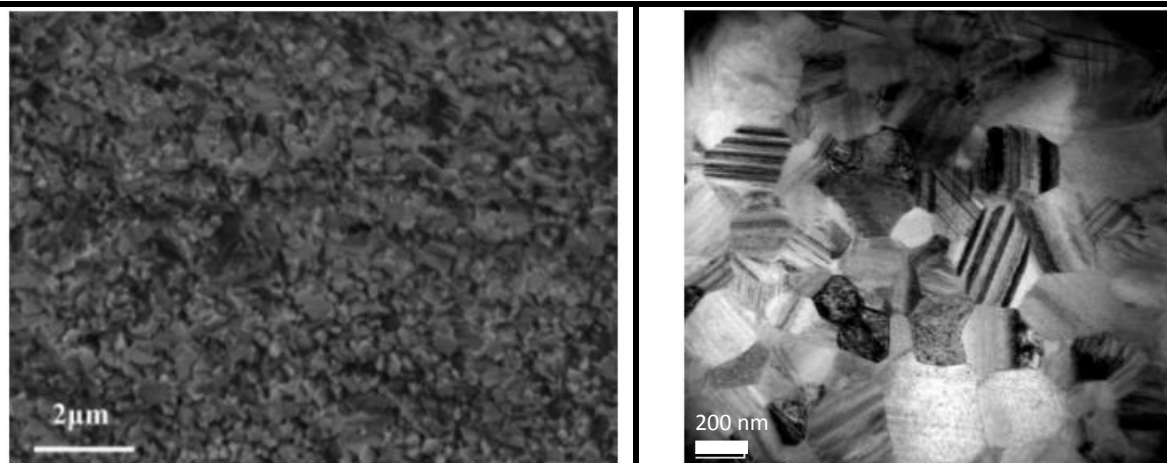


Figure IV-39 A gauche : cliché MEB de la surface de la céramique ZnS obtenue par frittage SPS de la poudre ZnS syn (750°C, 100MPa, 2'); A droite : cliché MET de la même céramique.

IV.4.2.5. Spectre de transmission IR

Le spectre de transmission de la céramique (0,55 mm d'épaisseur) élaborée par SPS, puis polie, a été enregistré entre 3 μm et 16 μm et est présenté sur la Figure IV-40. Pour comparaison, on a rajouté le spectre de transmission de la céramique (1 mm d'épaisseur) obtenue par HP (950°C, 30min, 50 MPa) à partir de la même poudre.

Sur le spectre de ZnS syn. SPS, deux petites bandes d'absorption sont visibles à 4,1 μm et 6,3 μm qui correspondent respectivement aux bandes de la liaison S-H et de l'eau H_2O ; ces bandes peuvent provenir d'une légère hydratation de la poudre avant frittage. On retrouve également les bandes d'absorption des carbonates entre 7 μm et 9 μm que nous avons précédemment observées sur les spectres de transmission des céramiques élaborées par HP.

La céramique ZnS obtenue par HP transmet mieux que celle préparée par SPS et ce d'autant plus que son épaisseur est plus élevée. Bien que la microstructure de la céramique ZnS syn. SPS soit fine, sa transmission reste inférieure à celle de la céramique HP. Sa perte de transmission semble être causée par sa contamination par le carbone ainsi que par sa compacité inférieure à 99%. La technique SPS bien que prometteuse semble nécessiter d'importantes précautions lors du frittage afin d'éviter toute contamination par le carbone graphite en particulier pour des poudres fines et réactives. De plus, les paramètres de frittage doivent être optimisés pour permettre un frittage maximal supérieur à 99%.

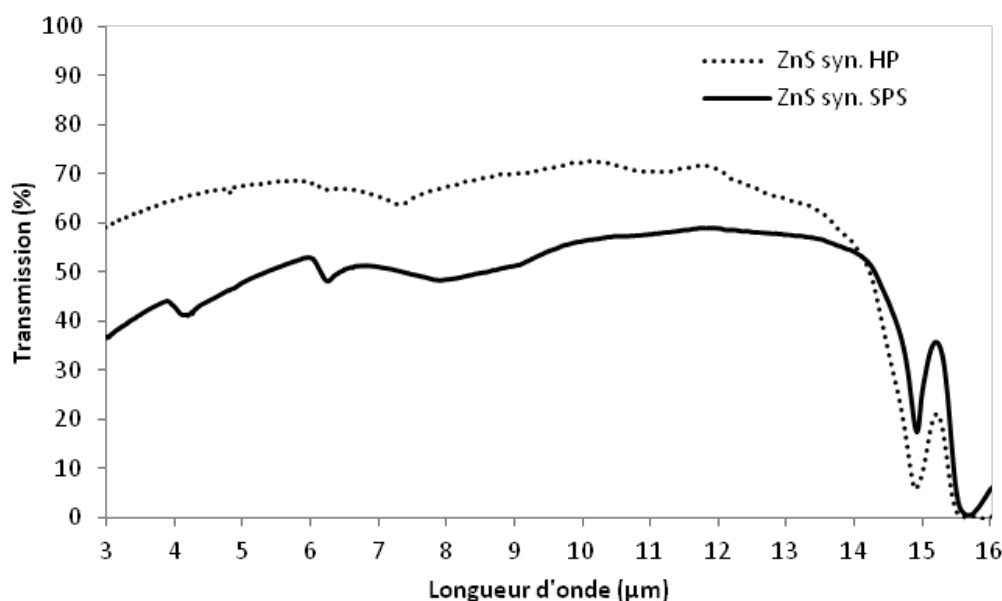


Figure IV-40 Spectres de transmission IR des céramiques ZnS obtenues par frittage SPS (épaisseur : 0,55 mm) et HP (épaisseur : 1 mm) d'une même poudre ZnS syn.

IV.5. Conclusion

Des céramiques de ZnS transparentes en infrarouge ont été obtenues par deux techniques différentes de frittage (HP et SPS). La mise en forme des poudres, par pressage uniaxial à sec, a été directement réalisée sur les dispositifs de frittage.

Les différents essais de frittage ont été réalisés dans le but de déterminer les conditions d'obtention de céramiques transparentes mais également de comparer l'aptitude au frittage des différentes poudres étudiées (synthétisées ou commerciales). Les caractérisations effectuées (DRX, densité, MEB) ont permis d'expliquer les spectres de transmission des céramiques obtenues. Parmi les poudres étudiées, celles de ZnS pur préparées selon notre procédé (ZnS syn.) possèdent la meilleure réactivité au frittage avec une transmission maximale d'environ 70% à la longueur d'onde de 10 μm . Les conditions de frittage de cette poudre ont ainsi été déterminées : 950°C, 50 MPa, palier de 30 min. Aucun ajout n'a été nécessaire pour préparer ces céramiques. Nous avons observé, cependant, que dans le cas d'une poudre commerciale grossière, le recours à Na_2S pouvait être bénéfique (au contraire de la poudre ZnS syn.). Notons toutefois que l'ajout de ce composé fait apparaître d'importantes bandes d'absorption limitant les applications aux fenêtres 3-6 μm et 10-14 μm .

Enfin, une étude comparative du frittage, par HP et SPS, de la même poudre ZnS syn. a été réalisée. Les nouvelles conditions de frittage par SPS (750°C, 100 MPa, palier de 2 min) permettent d'atteindre une microstructure plus fine que par HP mais la transmission optique de la céramique reste cependant bien inférieure à celle de la céramique HP. Il apparaît clairement sur la céramique SPS une contamination par le carbone provenant du moule de frittage.

Références

- [1] D. Bernache-Assollant, Chimie-Physique du frittage, Forceram, formation céramique, Editions Hermès, (1993)
- [2] J.M. Haussone, 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 and R.J.Brook, Preparation of zirconia-toughened ceramics by reaction sintering, Sci. Sinter, 17, 1, p 35-47, (1985)
- [4] F.L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, Journal of the American Ceramic Society, 83, 2, p 245-265, (2000)
- [5] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, second edition, CRC Press, Taylor & Francis, (2003)
- [6] K. Wright, G.W. Watson, S.C. Parker and D.J. Vaughan, Simulation of the structure and stability of sphalerite (ZnS) surfaces American Mineralogist, 83, 1-2, p 141-146, (1998)
- [7] Fiche JCPDS n°80-0020
- [8] P. Boch, Mécanique et Ingénierie des Matériaux, Matériaux et processus céramiques, Hermès Science Publications, (2001)
- [9] D.W. Richardson, Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, New York, (1992)
- [10] C. Estournes, Mise en forme de matériaux par frittage flash, Innovation, Editions T.I., Référence IN56, (2006)
- [11] D. Bernache-Assollant and J-P. Bonnet, Frittage en phase solide, Techniques de l'Ingénieur, AF6620, (2005)
- [12] S. Zhu, H.L. Ma, J. Rocherullé, O. Merdrignac-Conanec, J.L. Adam, J. Lucas and X.H. Zhang, Preparation and hot pressing of ZnS nano powders for producing transparent ceramics, Optoelectronics and Advanced Materials, 1, 12, p 667, (2007)
- [13] M. Sato, G. Adachi and J. Shiokawa, Preparation and structure of sodium rare-earth sulfides, NaLnS₂ (Ln; rare earth elements), Materials Research Bulletin, 19, 9, p 1215-1220, (1984)

Chapitre V

Etude de la luminescence

Chapitre V

Etude de la luminescence

V.1.	Effet laser de ZnS dopé par Fe^{2+}	198
V.1.1.	Préparation des poudres	198
V.1.2.	Analyses des poudres	198
V.1.3.	Propriétés de luminescence des poudres	204
V.2.	Transfert d'énergie dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	212
V.2.1.	Synthèse des poudres	212
V.2.2.	Analyses des poudres	213
V.2.3.	Propriétés de luminescence	214
V.2.4.	Effet de la purification des poudres sur les propriétés spectroscopiques	218
V.3.	Luminescence de $\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Nd}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	223
V.3.1.	Synthèse des poudres	223
V.4.	Conclusion	228

V. Etude de la luminescence

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats de l'étude des propriétés de luminescence de poudres dopées de ZnS et La₂O₂S.

On étudiera dans une première partie l'effet laser sur des poudres de ZnS dopées Fe²⁺. Nous présenterons ensuite les phénomènes de transferts d'énergie dans des poudres La₂O₂S co-dopées Er³⁺, Yb³⁺. Enfin, nous présentons des premiers résultats de luminescence sur des poudres de La₂O₂S dopées Er³⁺ et Nd³⁺.

V.1. Effet laser de ZnS dopé par Fe²⁺

Des échantillons de poudres Fe²⁺:ZnS préparés selon les techniques développées dans notre laboratoire ont été analysés dans le laboratoire *Center for Optical Sensors and Spectroscopies of the University of Alabama at Birmingham (USA)* dirigé par le professeur Sergey Mirov. L'étude menée a consisté à étudier l'effet laser aléatoire sur ces poudres. J'ai réalisé ces travaux de septembre à décembre 2010 et bénéficié d'une bourse de Rennes Métropole de soutien à la mobilité.

V.1.1. Préparation des poudres

Des poudres de ZnS avec trois concentrations différentes en Fe²⁺ (3×10^{18} – 9×10^{18} – 73×10^{18} ions/cm³) ont été préparées. Afin de faciliter la pesée de petites quantités de dopant, une poudre de sulfure de zinc ayant une concentration en Fe²⁺ de 30.10^{19} ions/cm³ est préparée et utilisée pour la préparation des deux plus faibles concentrations. Le séléniure de fer (Alfa Aesar, 99,9%, -40 Mesh powder, metal basis) est mélangé et broyé dans un mortier avec la poudre de ZnS commerciale (Alfa Aesar, 99,99%) ou la poudre synthétisée ZnS syn. (obtenue par traitement sous H₂S/N₂ à 600°C pendant 2 heures de la poudre brute). Le mélange est ensuite introduit dans une ampoule de silice et scellée sous vide poussé (10^{-5} Torr) puis traité thermiquement. La température de traitement est comprise entre 800°C et 1000°C et la durée du traitement est de 1 jour.

V.1.2. Analyses des poudres

V.1.2.1. Caractérisation structurale des poudres

Les diffractogrammes des rayons X des poudres commerciale et synthétisée, non dopées, présentent principalement les raies de diffraction de la structure ZnS cubique (Figures V-1 et V-2). On observe toutefois la présence d'une très faible raie de diffraction à 27° (en 2 θ) caractéristique de la structure hexagonale.

Après dopage par Fe²⁺, les diagrammes des poudres montrent des raies de diffraction fines et intenses caractéristiques de produits bien cristallisés. On obtient cette fois des poudres purement cubiques. Le traitement en ampoule scellée à 900°C sous vide a donc provoqué la transformation de la phase hexagonale vers la phase cubique. Cette transformation a pu être facilitée par les vapeurs de

soufre produites par le traitement sous vide en ampoule scellée de la poudre [1-4]. Ce traitement est donc très intéressant dans le cas du sulfure de zinc puisqu'il permet de produire des phases purement cubiques.

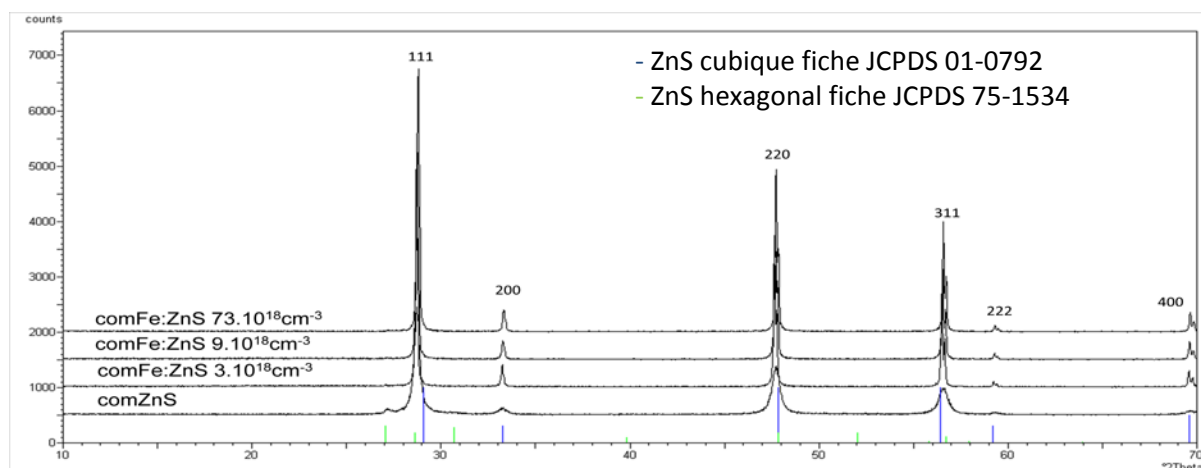


Figure V-1 Diagrammes RX de la poudre ZnS commerciale avant et après dopage par le Fe^{2+} (3, 9, $73 \cdot 10^{18}$ ions/ cm^3).

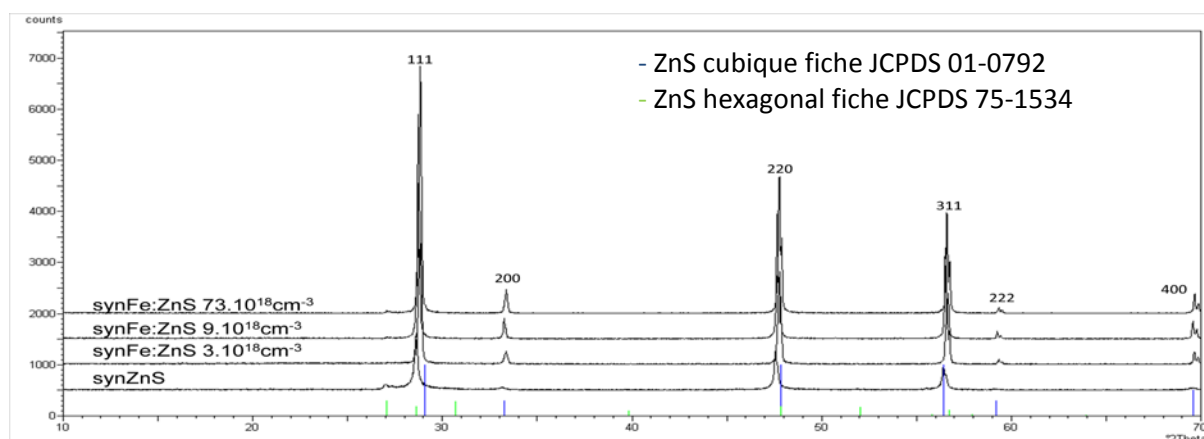


Figure V-2 Diagrammes RX de la poudre ZnS syn. avant et après dopage par le Fe^{2+} (3, 9, $73 \cdot 10^{18}$ ions/ cm^3).

V.1.2.2. Morphologie des poudres

V.1.2.2.1. Avant dopage

Les Figures V-3 et V-4 présentent les clichés MEB des poudres (synthétisée et commerciale) avant dopage. Comme nous l'avons observé au chapitre IV (§ 4.1.1.1), la poudre commerciale (Alfa Aesar, 99,99%, -325 Mesh) est formée d'agglomérats indépendants de forme et de taille homogènes (Figure V-3, a).

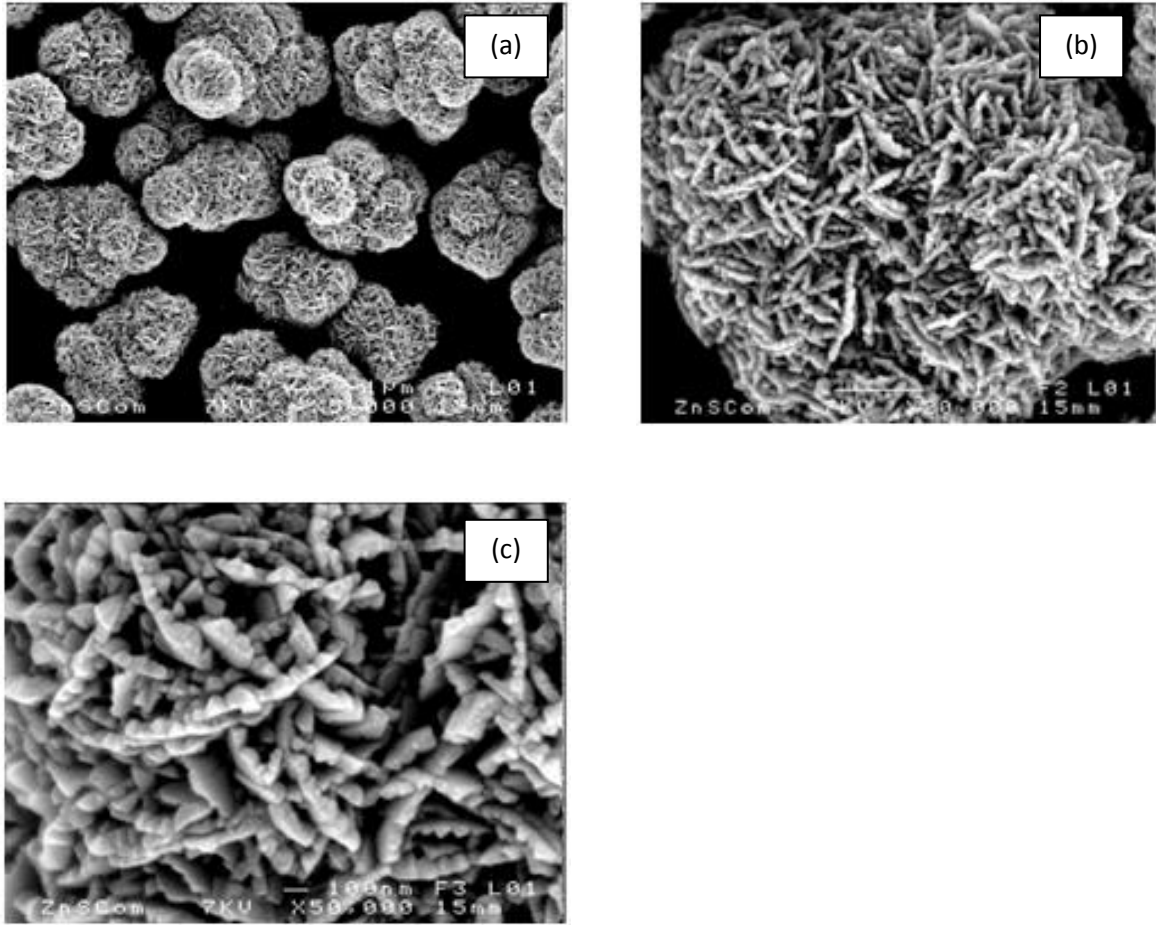
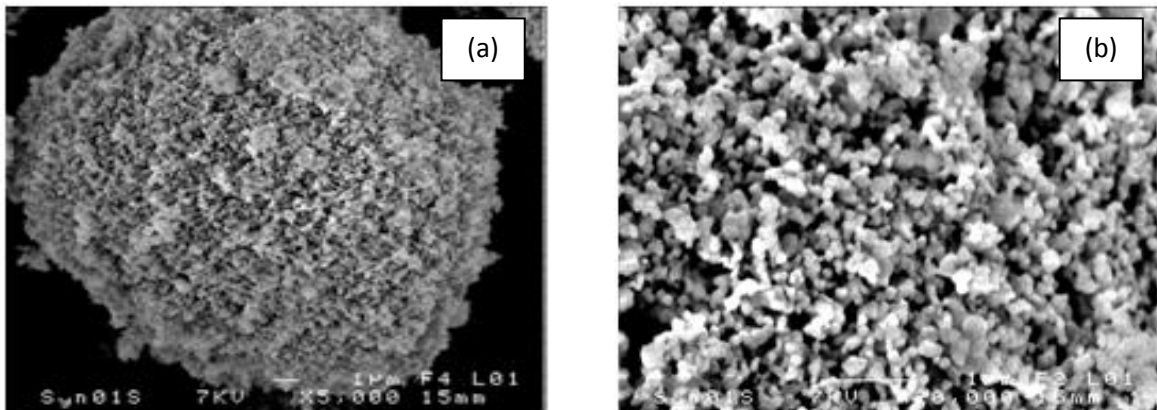


Figure V-3 Clichés MEB de la poudre commerciale de ZnS Alfa Aesar (a) (x5000), (b) (x20000), (c) (x50 000)

A fort grossissement, ces agglomérats révèlent une morphologie particulière en forme de pelote de laine ou de rose des sables (Figure V-3, b). Ces agglomérats peuvent être décrits par un assemblage de chaînes courtes de l'ordre du micron, elles-mêmes constituées de particules primaires accolées les unes aux autres et de taille nanométrique (Figure V-3, c).



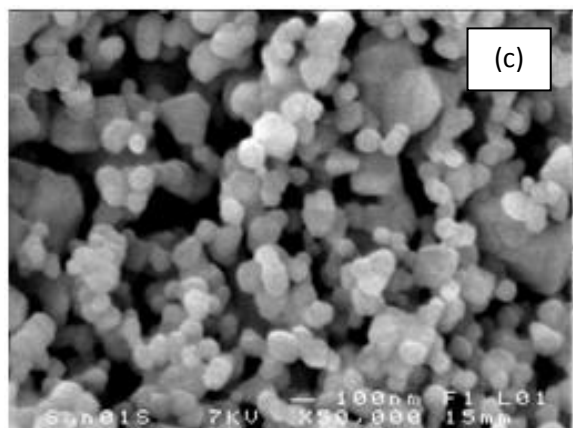


Figure V-4 Clichés MEB de la poudre ZnS syn. (a) (x5000), (b) (x20 000), (c) (x 50 000)

La morphologie des poudres ZnS syn. a été décrite au chapitre III. La poudre synthétisée ZnS syn. est faiblement agglomérée (Figure V-4b). La taille moyenne des particules primaires est de l'ordre de 100 nm (Figure V-4, c).

V.1.2.2.2. Après dopage

La Figure V-5 présente les clichés MEB des poudres commerciales dopées en Fe^{2+} aux trois concentrations étudiées. On note un changement radical dans la morphologie des poudres. On observe une modification importante de la taille des agglomérats et de leur morphologie après traitement en ampoule scellée à 900°C quelque soit le taux de dopage. Les agglomérats très hétérogènes en taille apparaissent cette fois-ci comme formés de particules de taille variable et aux surfaces lisses. Sur le cliché e de la Figure V-5, on suppose un début de frittage ou de coalescence mis en évidence par l'absorption de petits grains par de plus gros grains.

La Figure V-6 les clichés MEB des poudres synthétisées dopées en Fe^{2+} aux trois concentrations étudiées. On observe une morphologie différente de celle de la poudre de départ (non dopée). Les clichés b, c et d de la Figure V-6 montrent la présence de particules et d'agglomérats de taille très hétérogène. On note également une augmentation considérable de la taille de ces agglomérats qui peut atteindre plusieurs dizaines de micron. On observe, sur les clichés c, d et e de la Figure V-6, que ces agglomérats peuvent former des plans de croissance. On retrouve, comme pour la poudre commerciale, un aspect très lisse de la surface des particules et des agglomérats.

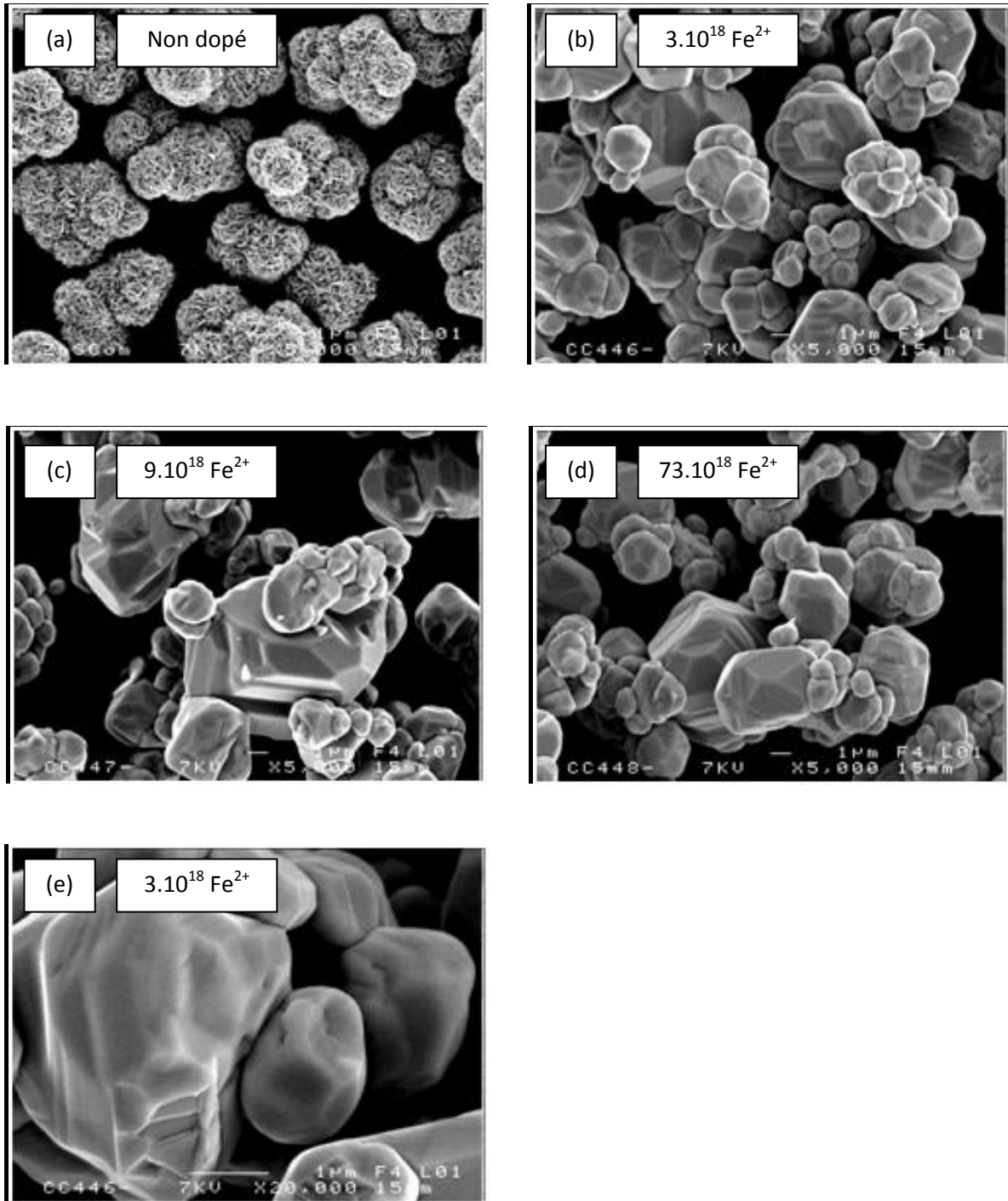


Figure V-5 Clichés MEB de la poudre commerciale (a) avant dopage (x5000) , (b) après dopage en Fe^{2+} à 3.10^{18} ions/cm³ (x5000), (c) après dopage en Fe^{2+} à 9.10^{18} ions/cm³ (x5000), (d) après dopage en Fe^{2+} à 73.10^{18} ions/cm³ (x5000), (e) après dopage en Fe^{2+} à 3.10^{18} ions/cm³ (x20 000). Traitement en ampoule scellée à 900°C.

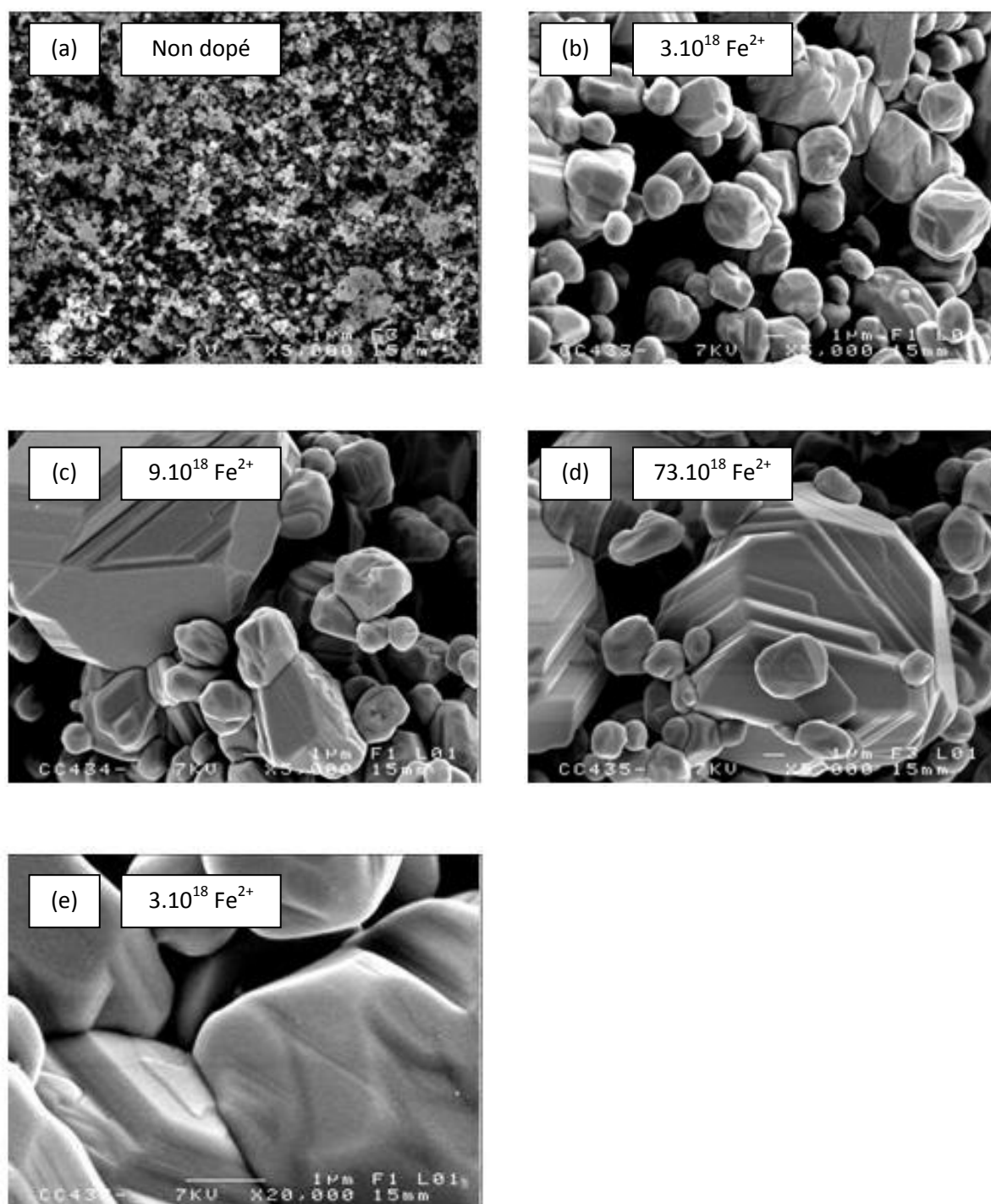


Figure V-6 Clichés MEB de la poudre synthétisée (a) avant dopage (x5000), (b) après dopage en Fe^{2+} à 3.10^{18} ions/cm³ (x5000), (c) après dopage en Fe^{2+} à 9.10^{18} ions/cm³ (x5000), (d) après dopage en Fe^{2+} à 73.10^{18} ions/cm³ (x5000), (e) après dopage en Fe^{2+} à 3.10^{18} ions/cm³ (x20 000). Traitement en ampoule scellée à 900°C.

V.1.3. Propriétés de luminescence des poudres

V.1.3.1. Spectres de luminescence

Dans la structure du sulfure de zinc dopé par le fer, Zn^{2+} est remplacé par le Fe^{2+} au sein d'un site tétraédrique. Dans un site de symétrie tétraédrique (Td), l'état fondamental de l'ion libre, 5D , du Fe^{2+} ($3d^6$) est divisé par le champ cristallin en deux orbitales 5E et trois orbitales 5T_2 (Figure V-7). La théorie du champ cristallin prédit que le terme 5E est l'état fondamental séparé de l'état supérieur 5T_2 par $\Delta=10|Dq|$, où le $10Dq$ est le paramètre du champ cristallin dans un système cubique. Le terme 5E , suite à l'interaction spin-orbite, est divisé en 5 niveaux d'espace égaux et le terme 5T_2 est divisé en 6 niveaux d'espace [7-9]. A basse température (14K), la transition principale a lieu avec le niveau le plus bas de 5T_2 , c'est-à-dire le niveau 6. Les transitions ayant lieu dans l'état supérieur 5T_2 entre les niveaux allant de 7 à 11 et le niveau 6 sont supposés être rapides comparées aux transitions entre le niveau 6 et les niveaux de l'état 5E . A basse température, les électrons dans l'état 5T_2 se désexcitent à l'état 5E via le niveau 6 et la faible population des niveaux de 7 à 11 peut être ignorée. Ceci n'est plus le cas pour des températures supérieures à 14 K.

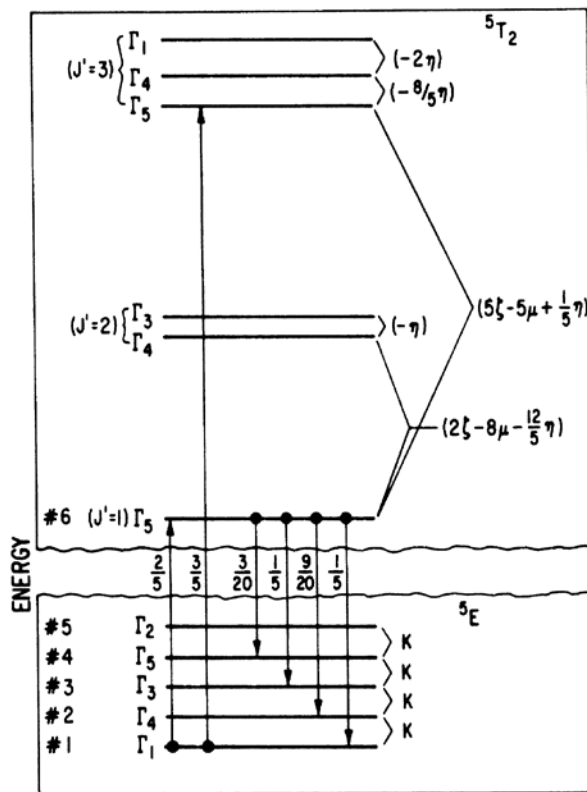


Figure V-7 Niveaux du diagramme d'énergie du Fe^{2+} [9]

Les spectres de luminescence ont été enregistrés entre 3 et 5 μm pour des températures comprises entre 14K et 300K et sont présentés sur la Figure V-8. Comme nous pouvons le constater, la luminescence du Fe^{2+} a lieu entre 3250 nm et 4750 nm. Du fait des conditions expérimentales utilisées, les valeurs de l'intensité ne peuvent être rigoureusement comparées d'un échantillon à l'autre. L'analyse des spectres se fera essentiellement à partir de l'allure des courbes ainsi que sur la détermination des transitions ayant lieu dans le domaine de longueurs d'ondes étudiées. En dépit du fait que nous ne pouvons pas comparer les intensités, on peut tout de même noter qu'une concentration 24 fois plus grande n'affecte pas l'efficacité de l'émission lumineuse. Donc, le fer n'agit pas comme un poison pour sa propre luminescence. Cet effet, appelé extinction par la concentration, se produit lorsque d'autres phosphores de sulfure de zinc sont contaminés par de faibles quantités de Fe^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} . Par exemple, pour $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Al}$, la contamination par des poisons entraîne une forte réduction de l'émission dans le vert [6].

Dans l'étude qui suit, seuls les spectres de luminescence de la poudre synthétisée ont été étudiés du fait des similitudes avec les mesures effectuées sur la poudre commerciale.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'état ^5E est constitué de cinq niveaux différents permettant les transitions zéro phonon suivantes : 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5. A 14K, comme décrit sur la Figure V-7, les transitions de zéro phonon peuvent être observées et résolues. Lorsque la température augmente l'émission devient plus large à cause de l'addition de transitions supplémentaires dues aux vibrations de la structure.

Aux alentours de 3300 nm, diverses émissions assistées de phonons sont attendues en plus de celles dues aux transitions de zéro-phonon. Celles-ci impliquent les phonons acoustiques ou optiques de types longitudinaux et transverses (LA, TA, LO, TO). La position de ces émissions a été déterminée dans des travaux antérieurs menés par Slack et O'Meara [7, 10, 11]. Pour des concentrations plus élevées en fer, les raies de zéro phonon ne peuvent pas être résolues. De plus, le rapport de la raie du zéro phonon sur la raie TA (phonon acoustique transverse) est plus faible pour les plus fortes concentrations. L'émission de la raie zéro phonon est réabsorbée par elle-même, ce qui implique une diminution de son intensité (Figure V-9).

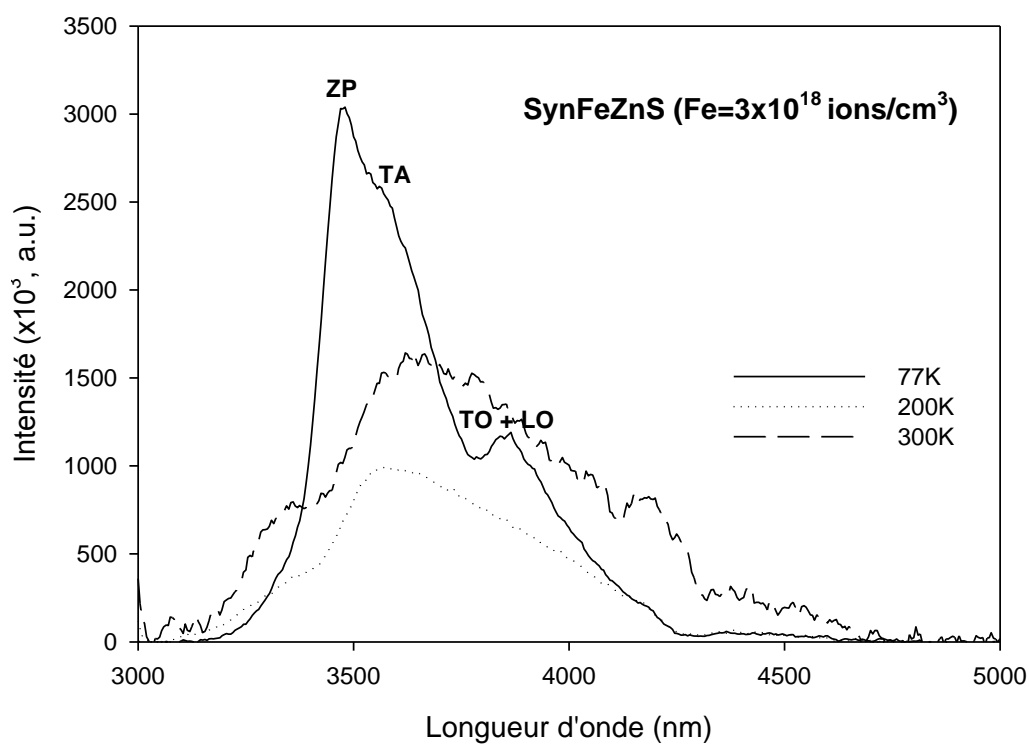
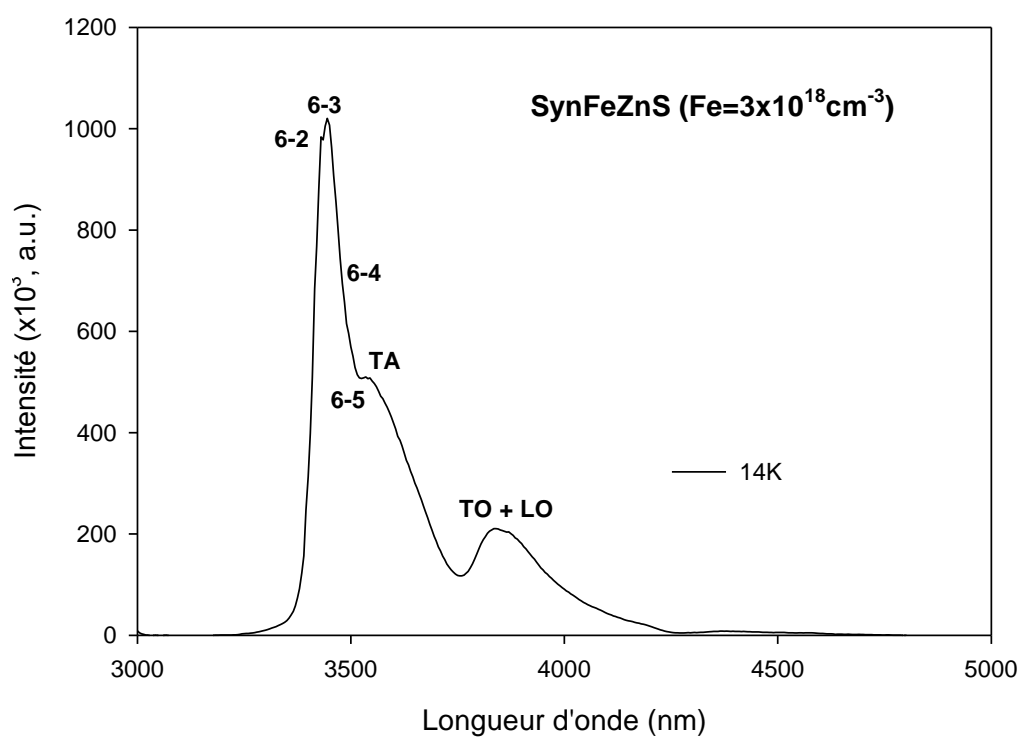


Figure V-8 Spectres de luminescence des échantillons ZnS syn. (dopés par 3.10^{18} ions/cm³ en Fe²⁺) enregistrés à 14K, 77K, 200K et 300K.

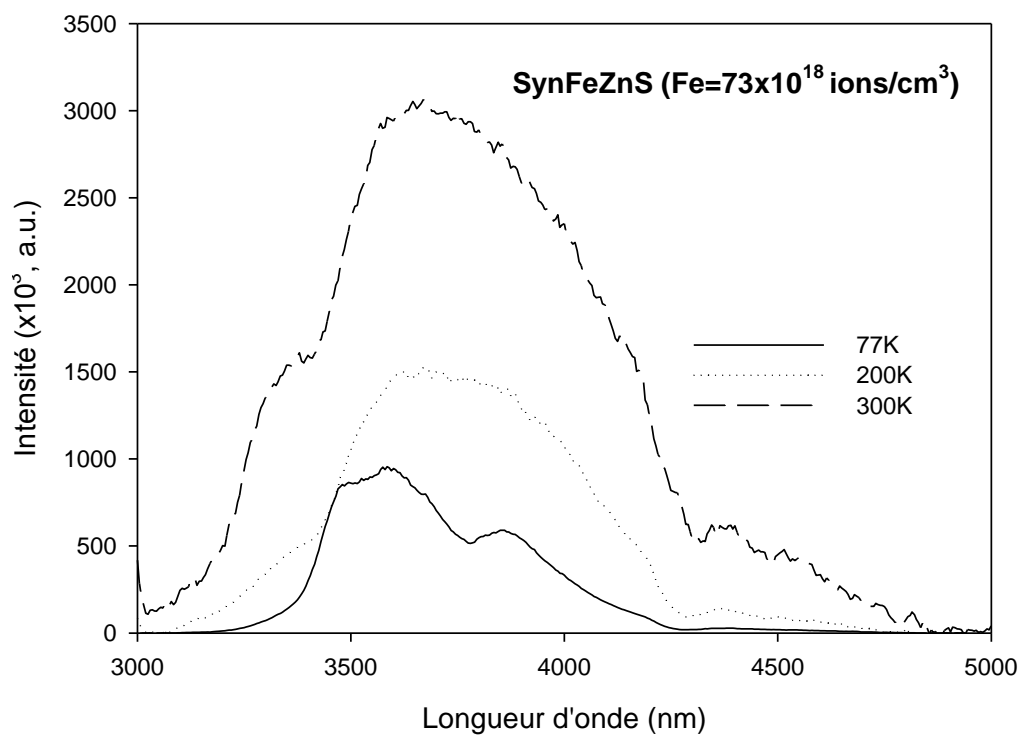
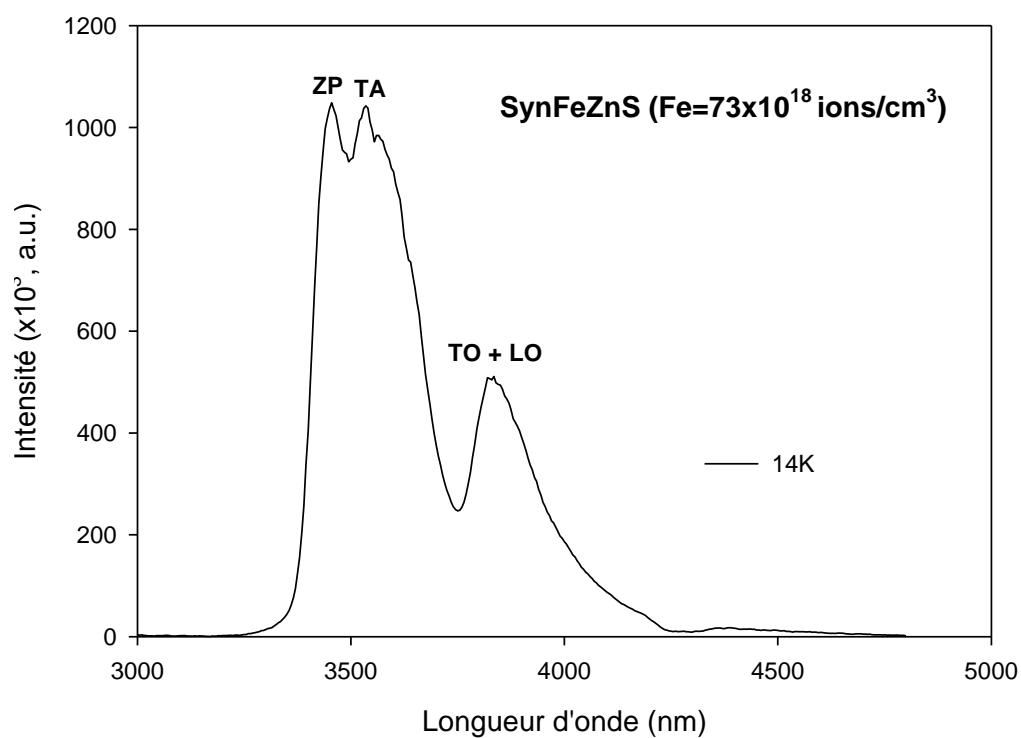


Figure V-9 Spectres de luminescence des échantillons ZnS syn. (dopés par $73 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en Fe^{2+}) enregistrés à 14K, 77K, 200K et 300K.

V.1.3.2. Courbes de décroissance

La population des ions sur les niveaux d'énergie excités est mesurée à partir de l'intensité relative. Celle-ci tend à s'annuler lorsque les ions excités retournent à leur niveau fondamental [5].

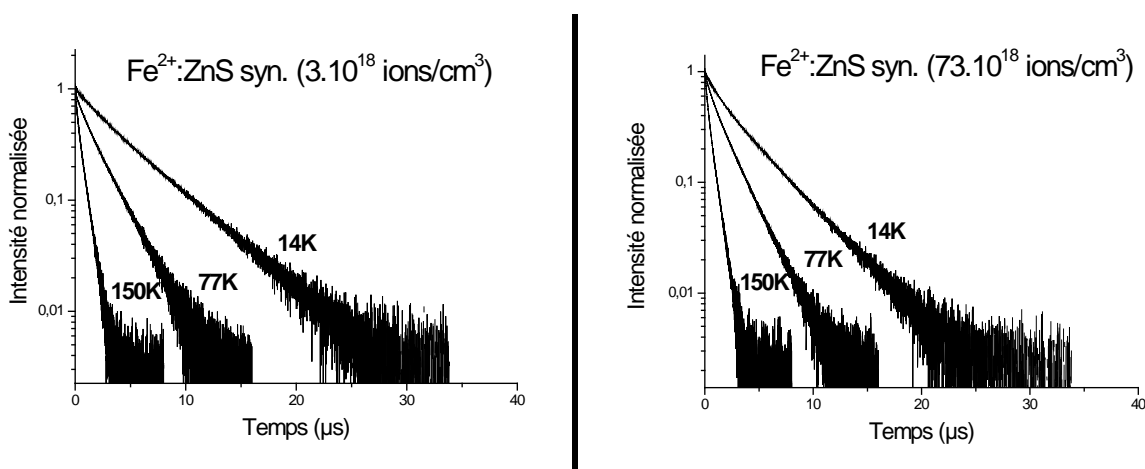
Une courte et intense excitation pulsée (80 ns) a été appliquée à un temps, $t=0$, ce qui a permis à une population d'ions (N_0) d'être excitée à un niveau d'énergie supérieure. L'intensité de l'émission de l'état excité est mesurée en fonction du temps. Comme l'intensité de la luminescence est proportionnelle à $N(t)$, elle décroît de manière exponentielle avec le temps :

$$I(t) = I(0)\exp(-t/\tau_R) \quad \text{Eq. V-1}$$

où τ_R est le temps de décroissance radiative, qui est l'inverse de la probabilité de la transition.

La décroissance de la photoluminescence (PL) des poudres commerciale et synthétisée, dopées avec des concentrations de 3 à $73 \cdot 10^{18}$ ions/cm³ en Fe²⁺, a été mesurée entre 14 K et 200 K (Figure V-10). Nous nous sommes intéressés à la durée de vie du niveau 6 de l'état ⁵T₂ (Figure V-7). Les courbes ont été enregistrées et ajustées avec l'équation de décroissance de premier ordre (Eq. V-1).

La plupart des ces courbes sont des droites dont le coefficient directeur (impliquant la durée de vie) diminue lorsque la température augmente. On peut aussi noter que leurs allures ne dépendent ni de la concentration en fer ni de la morphologie de la poudre.



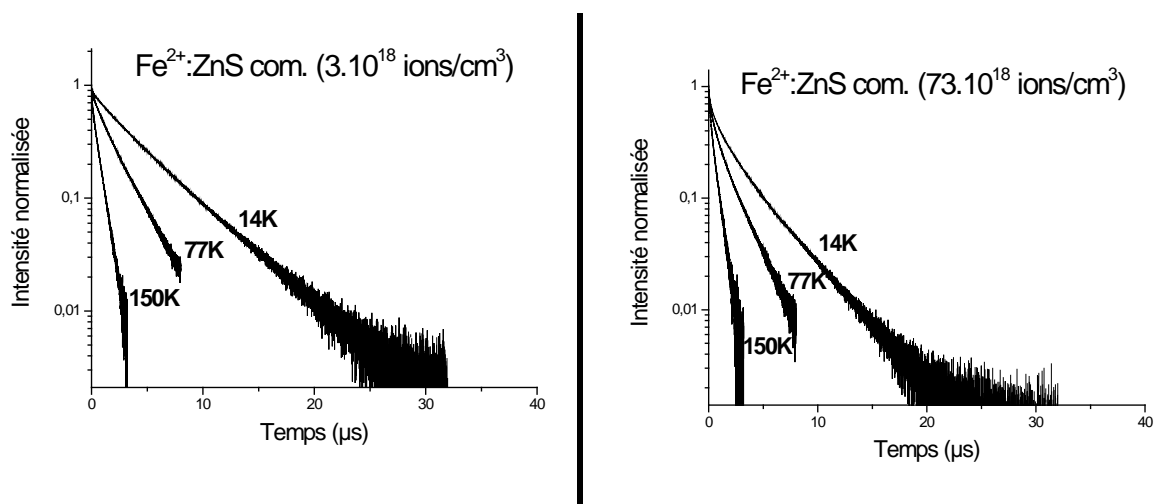


Figure V-10 Durée de vie de la luminescence (transition ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$) en fonction de la température des poudres ZnS commerciale et synthétisée dopées Fe^{2+} (3 et $73 \cdot 10^{18}$ ions/cm 3).

V.1.3.3. Effet laser

Dans un laser conventionnel, l'émission stimulée se produit sur les modes de la cavité à miroirs (Figure V-11), à la différence d'un laser aléatoire qui opère sans miroirs mais tire avantages de la diffusion multiple dans la région à gain. 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 (comme pour une onde stationnaire), appelée "localisation d'Anderson" [12]. En pratique, cette aire sert de résonateur laser.

Lors des mesures sur poudres, l'ion Fe^{2+} est excité à $2,78 \mu m$ par un laser pulsé Cr:Er:YSGG. L'émission multidirectionnelle opérant entre 3 et $5 \mu m$ est collectée en partie selon un cône à 45° du faisceau incident à l'aide d'un capteur spécifique.

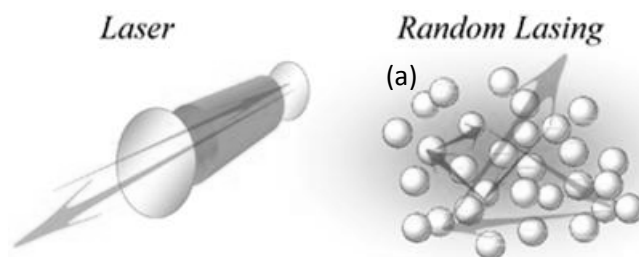


Figure V-11 Concepts montrant les différences entre le laser conventionnel et le laser aléatoire [12].

La Figure V-12 met en évidence l'effet laser de la poudre ZnS synthétisée (avec 3.10^{18} ions/cm³ en Fe²⁺) entre 3,41 μ m et 3,65 μ m pour des températures comprises entre 14K et 200K. Dans le cas de la poudre commerciale (Figure V-13), l'émission est comprise entre 3,42 μ m et 3,45 μ m entre 14K et 77K. On peut noter que l'émission semble plus accordable pour la poudre synthétisée qui offre une émission entre 3,41 μ m et 3,47 μ m entre 14 et 77K contre 3,42 μ m et 3,45 μ m pour la poudre commerciale.

Dans le cas de la poudre commerciale, lorsque la concentration en fer est augmentée à 73.10^{18} ions/cm³ (Figure V-14), la fenêtre d'émission pour des températures comprises entre 14K et 77K s'accroît puisqu'elle passe de 3,41-3,45 μ m à 3,45-3,60 μ m.

L'augmentation de la concentration en fer permet d'accroître le domaine d'application du laser. Par contre, lorsque la concentration est trop élevée, le phénomène d'extinction⁴ a lieu et l'émission perd alors en intensité. Il est par conséquent nécessaire de déterminer une concentration optimale.

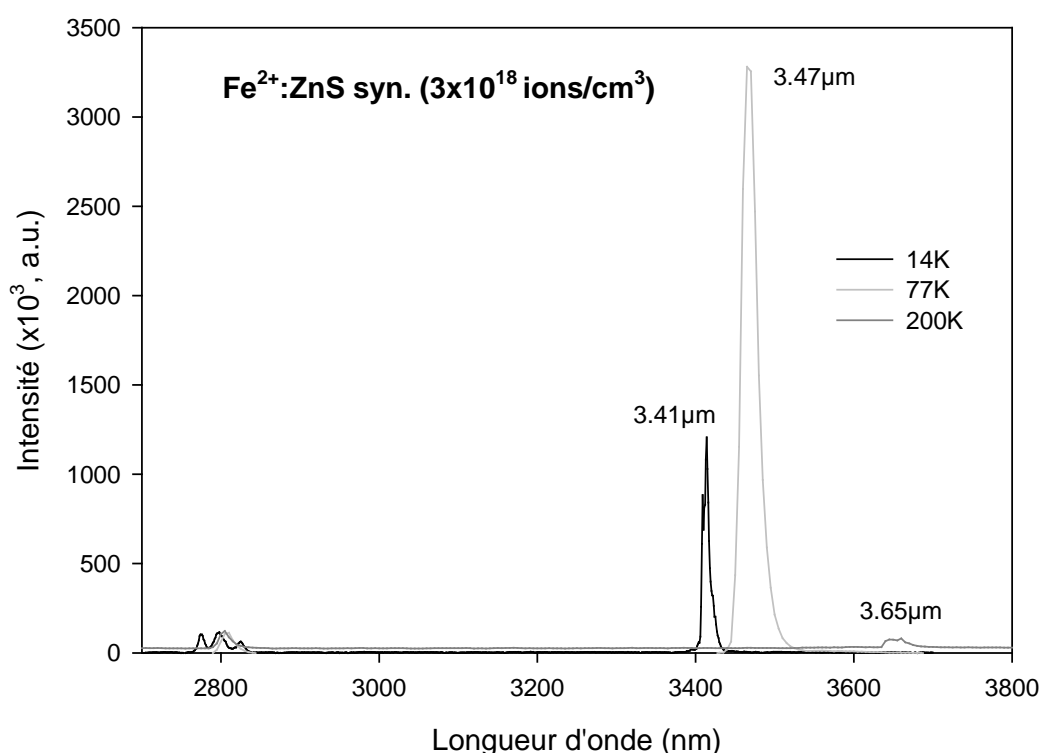


Figure V-12 Spectre de l'effet laser aléatoire de la poudre ZnS syn. (dopée par 3.10^{18} ions/cm³ en Fe²⁺) entre 14 et 200K.

⁴ Le phénomène d'extinction se produit lorsque les ions dopants sont très proches dans la structure d'accueil. Des transferts d'énergie ont lieu entre eux diminuant ainsi l'émission lumineuse.

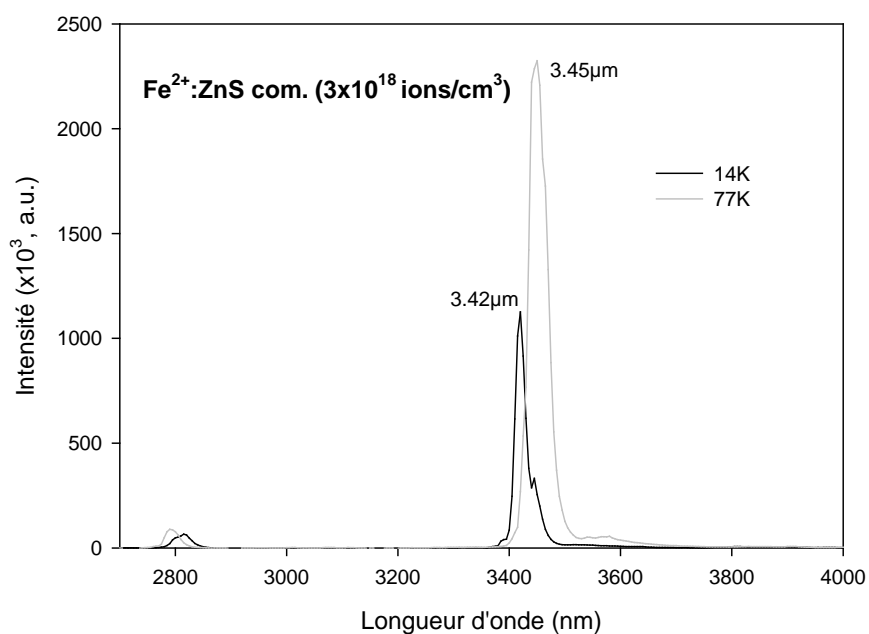


Figure V-13 Spectre de l'effet laser aléatoire de la poudre ZnS commerciale (dopée par $3 \cdot 10^{18}$ ions/cm³ en Fe²⁺) entre 14 et 77K.

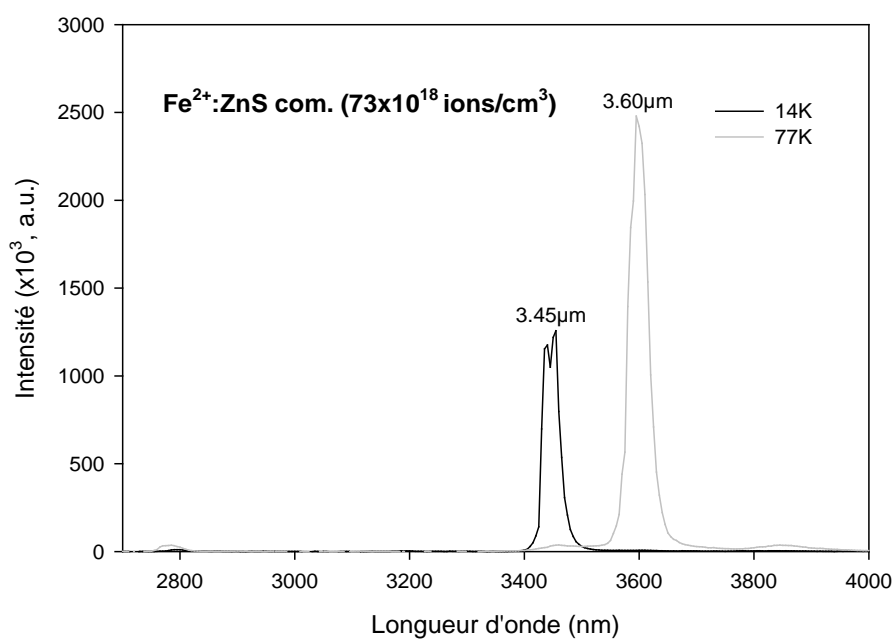


Figure V-14 Spectre de l'effet laser aléatoire de la poudre ZnS commerciale (dopée par $73 \cdot 10^{18}$ ions/cm³ en Fe²⁺) entre 14 et 77K.

V.2. Transfert d'énergie dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

Nous présentons ici, les résultats obtenus sur l'étude des phénomènes d'up-conversion et de down-conversion sur des poudres d'oxysulfure de lanthane co-dopées Er^{3+} , Yb^{3+} .

V.2.1. Synthèse des poudres

La méthode est analogue à celle décrite au chapitre III pour la synthèse de la poudre d'oxysulfure de lanthane. Les réactifs, thioacétamide (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$, ACS Reagent), nitrate de lanthane hexahydraté (Alfa Aesar, 99,99%, REO), nitrate d'erbium pentahydraté (Aldrich, 99,9%, metal basis) ou nitrate d'ytterbium hexahydraté (Aldrich, metal basis, 99,9%) sont dissous dans de l'éthanol absolu (Prolabo) légèrement chauffé contenu dans un bécher. Celui-ci est ensuite introduit dans un four à moufle préchauffé à 500°C . Le mélange est laissé une quinzaine de minutes après le début de la réaction signalé par l'apparition d'une flamme bleue dans la cheminée du four à moufle. On récupère alors une poudre blanche. Les compositions étudiées sont reportées dans le Tableau V-1. La Figure V-15 récapitule les réactifs et produits de la réaction.

Compositions	Concentration molaire en dopant				
	Er^{3+}	Yb^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}	Er^{3+}
Er^{3+}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Yb^{3+}	0	0,5	1	1,5	2

Tableau V-1 Compositions des poudres co-dopées $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

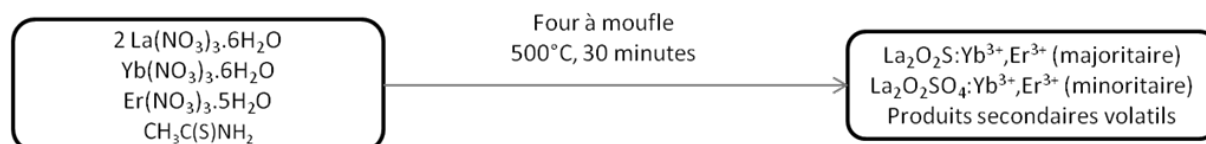


Figure V-15 Synthèse par combustion de poudres co-dopées $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

V.2.2. Analyses des poudres

V.2.2.1. Diffraction des rayons X

La Figure V-16 présente le diagramme RX caractéristique de toutes les poudres préparées. On observe que la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ cristallise directement à partir du mélange réactif et qu'elle est déjà majoritaire. On note la présence en petites quantités d'oxyde La_2O_3 et d'oxysulfate $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

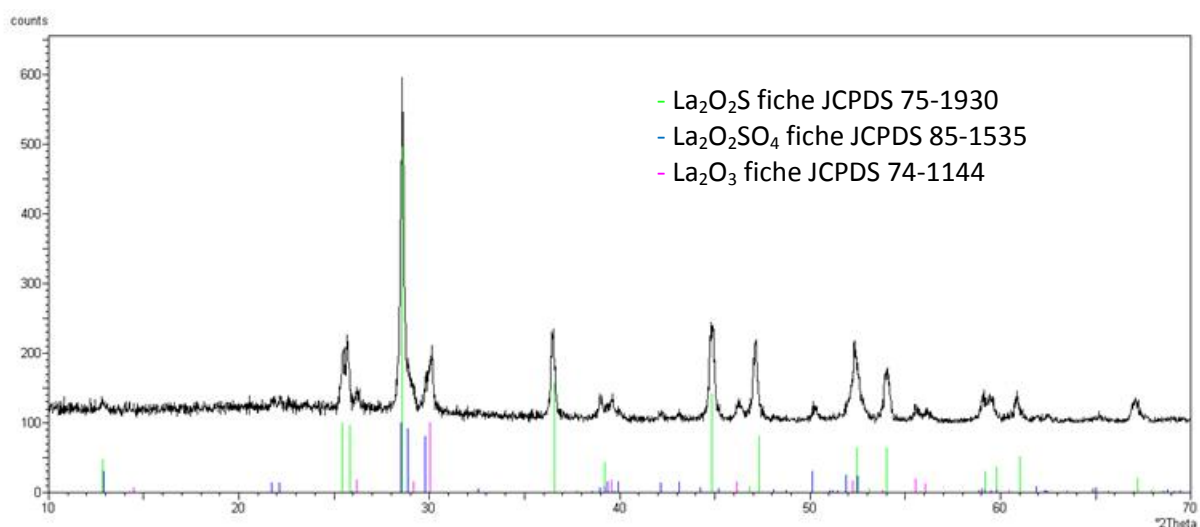


Figure V-16 Diagramme des rayons X de la poudre de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{2,0}$ préparée par synthèse par combustion.

V.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB d'une poudre dopée préparée par synthèse par combustion sont présentés sur la Figure V-17. Ils montrent une morphologie très comparable à celle de la poudre $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ non dopée, décrite au chapitre III. La poudre est constituée d'agglomérats poreux formant un réseau tridimensionnel facilement friable. La porosité se forme suite à l'émission rapide de produits gazeux durant la combustion.

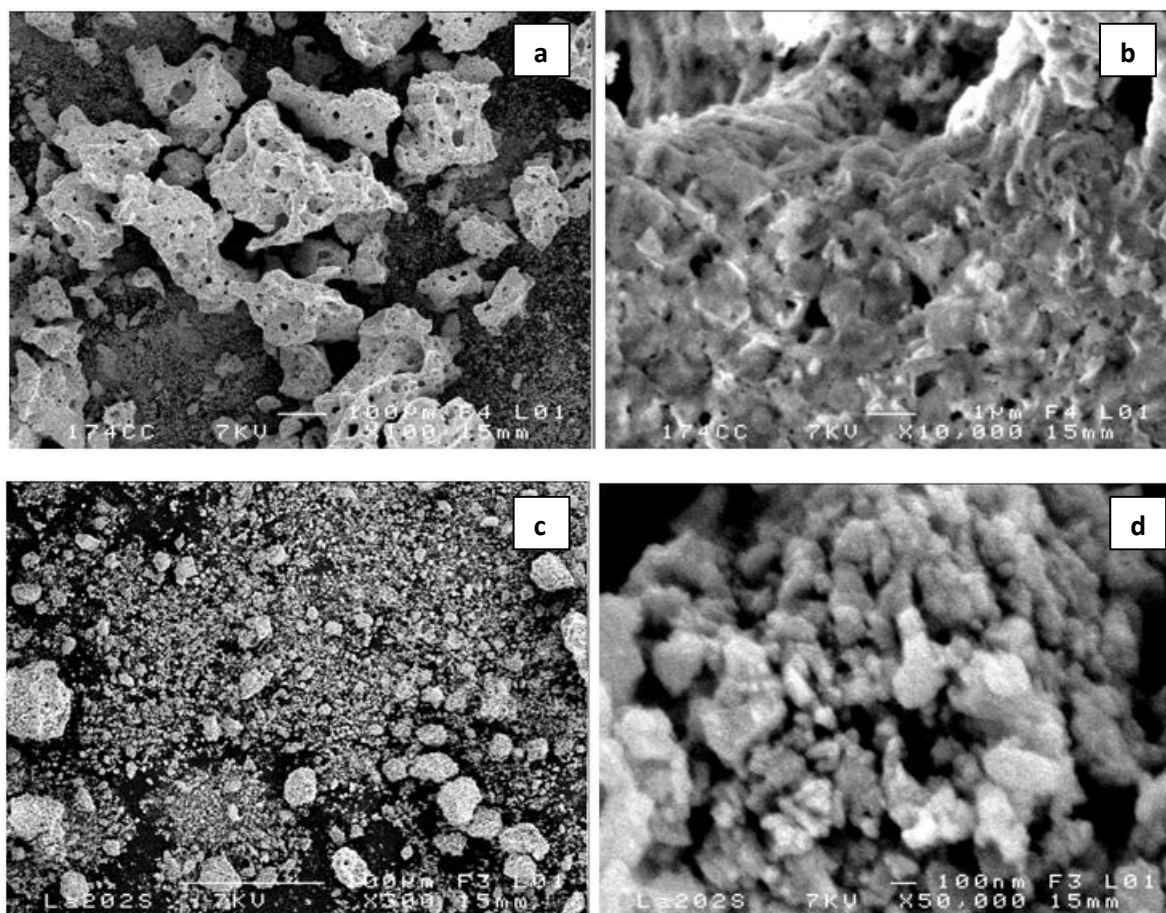


Figure V-17 Clichés MEB de la poudre de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{2,0}$ avant broyage (a, b) et après broyage (c, d).

Par broyage à l'aide d'un pilon et d'un mortier dans de l'éthanol absolu pendant 5 minutes, les agglomérats sont facilement fracturés en particules primaires de moins de 100nm de diamètre (Figure V-17, c et d).

V.2.3. Propriétés de luminescence

V.2.3.1. Spectres d'absorption UV-Vis-IR

La Figure V-18 présente les spectres d'absorption des échantillons de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{0,0}$ et de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{2,0}$ enregistrés entre 250 nm et 1200 nm. On observe deux bandes d'absorption à 1000 nm et 520 nm correspondant respectivement aux transitions $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ pour l' Yb^{3+} et $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ pour l' Er^{3+} .

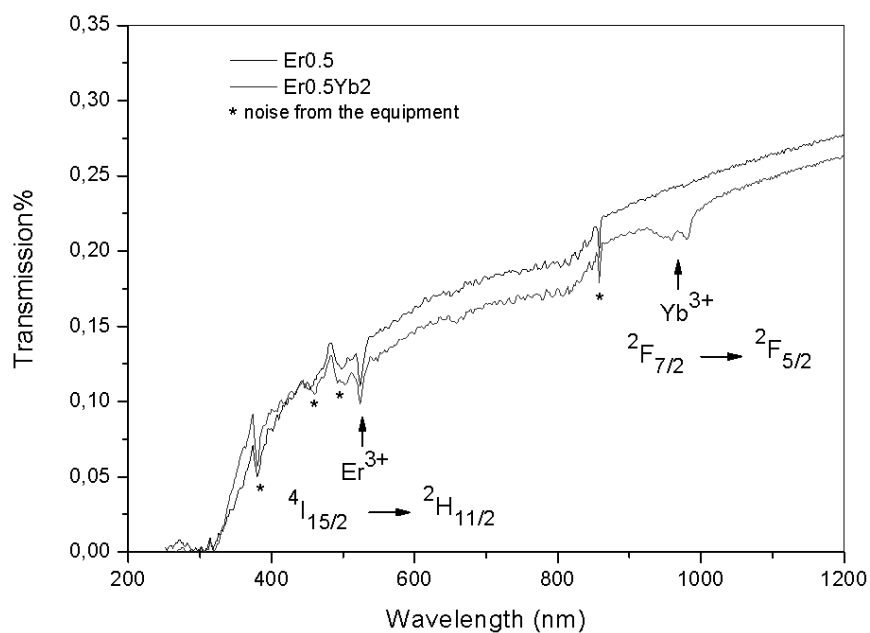


Figure V-18 Spectres d'absorption de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}_{2,0}\text{Er}_{0,5}$ et de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}_{0,0}\text{Er}_{0,5}$

V.2.3.2. Spectres de luminescence

La Figure V-19 regroupe les spectres de luminescence mettant en évidence le phénomène d'up-conversion dans les poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ pour une excitation à 980nm. Les spectres de luminescence de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ permettent d'observer les différentes émissions dans le vert correspondant aux transitions $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ainsi que dans le rouge correspondant à la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. L'émission la plus intense de longueur d'onde 547 nm est la transition radiative se produisant entre les niveaux $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. On a étudié l'influence de la concentration en Yb^{3+} sur l'intensité de cette raie d'émission à 547 nm (Figure V-20).

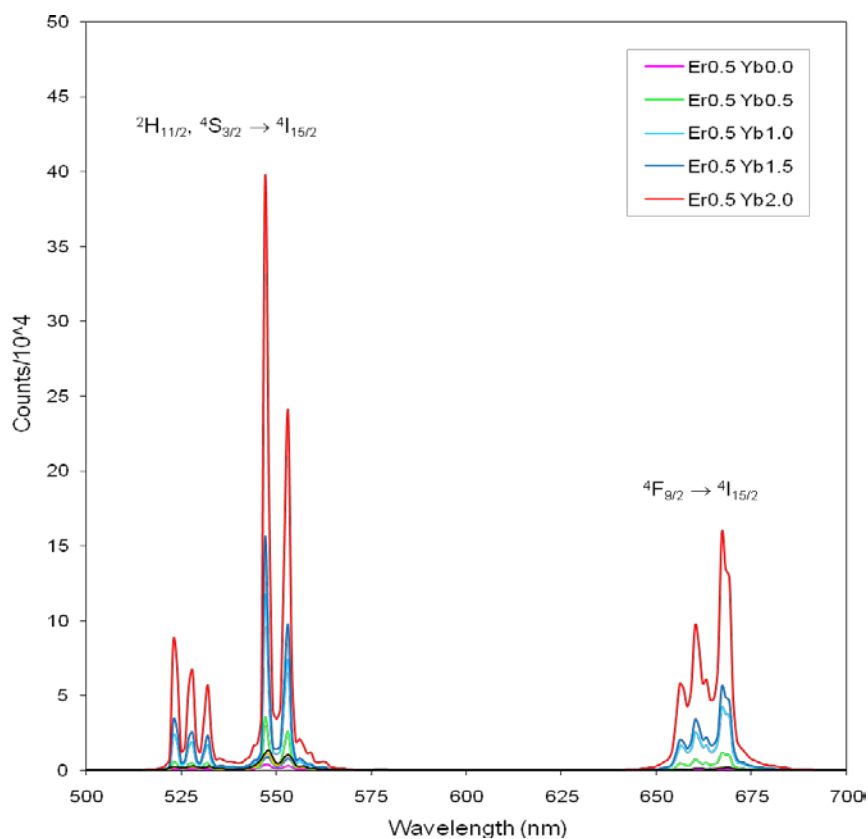


Figure V-19 Spectres de luminescence d'up-conversion des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Er,Yb}$ (excitation à 980nm)

Le phénomène d'up-conversion à partir de 980 nm peut être observé pour l'échantillon uniquement dopé par de l' Er^{3+} , mais son intensité est augmentée de manière significative avec l'ajout d'un co-dopant (Yb^{3+}). Cela est dû à une plus forte absorption vers 1000 nm avec le co-dopage par l' Yb^{3+} , comme le montre la Figure V-18, ainsi qu'à un transfert d'énergie entre l' Yb^{3+} et l' Er^{3+} . L'intensité du phénomène d'up-conversion semble aussi augmenter avec la concentration en Yb^{3+} . Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration en Yb^{3+} diminue les distances interatomiques entre Yb^{3+} - Er^{3+} et favorise le transfert d'énergie entre ces deux ions. De plus, cette augmentation de concentration permet également une meilleure absorption de la source excitatrice. D'après la Figure V-20, l'effet de « concentration quenching » n'est pas observé au sein de nos échantillons. Il n'y a pas de décroissance de l'intensité pour l'échantillon ayant la plus forte concentration.

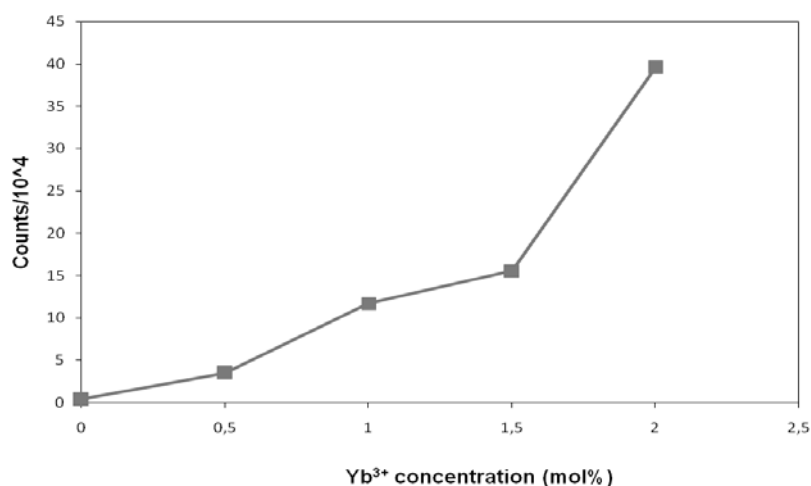


Figure V-20 Intensité de l'émission verte à 547 nm de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb},\text{Er}_{0,5}$ en fonction de la concentration molaire en Yb^{3+} .

V.2.3.3. Durées de vie

La Figure V-21 présente les courbes de décroissance du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ de l' Er^{3+} enregistrées avec une excitation à 380 nm. Celles-ci montrent un comportement non-linéaire indiquant un transfert d'énergie de l' Er^{3+} vers l' Yb^{3+} .

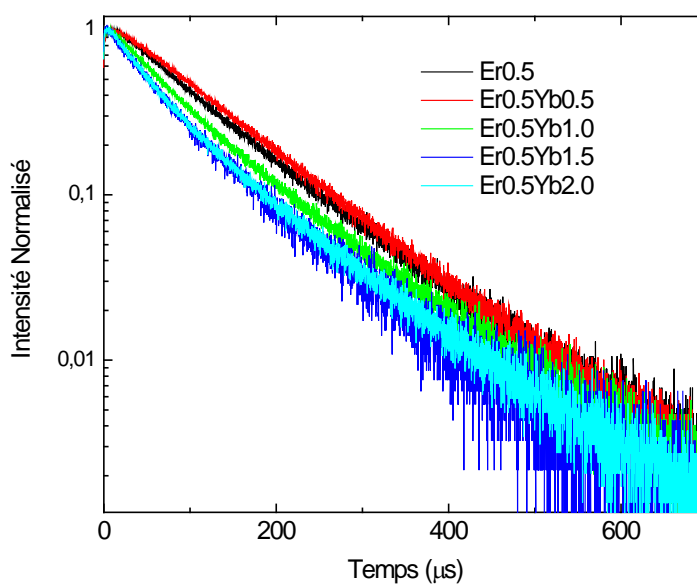


Figure V-21 Courbes de décroissance pour la transition $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l' Er^{3+} en fonction de la concentration en Yb^{3+} .

La durée de vie moyenne du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ de l' Er^{3+} est calculée à partir des courbes de décroissance (Figure V-22). Quand la concentration en Yb^{3+} augmente, la durée de vie du niveau $^4\text{S}_{3/2}$

de l' Er^{3+} varie relativement peu. Cela indique que pour des concentrations en Yb^{3+} inférieures à 2% molaire, la probabilité de relaxation non radiative du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ de l' Er^{3+} ne dépend pas ou peu de la concentration en Yb^{3+} . Ceci est lié au fait que l'énergie de transfert n'est pas efficace entre le niveau $^4\text{S}_{3/2}$ de l' Er^{3+} et le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ de l' Yb^{3+} , ce qui a été démontré dans le cas $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ [13]. Cette énergie de transfert entre l'erbium et l'ytterbium représente le procédé inverse du phénomène d'up-conversion. Il est donc très important que celui-ci soit quasi-inexistant afin de permettre l'efficacité de l'up-conversion.

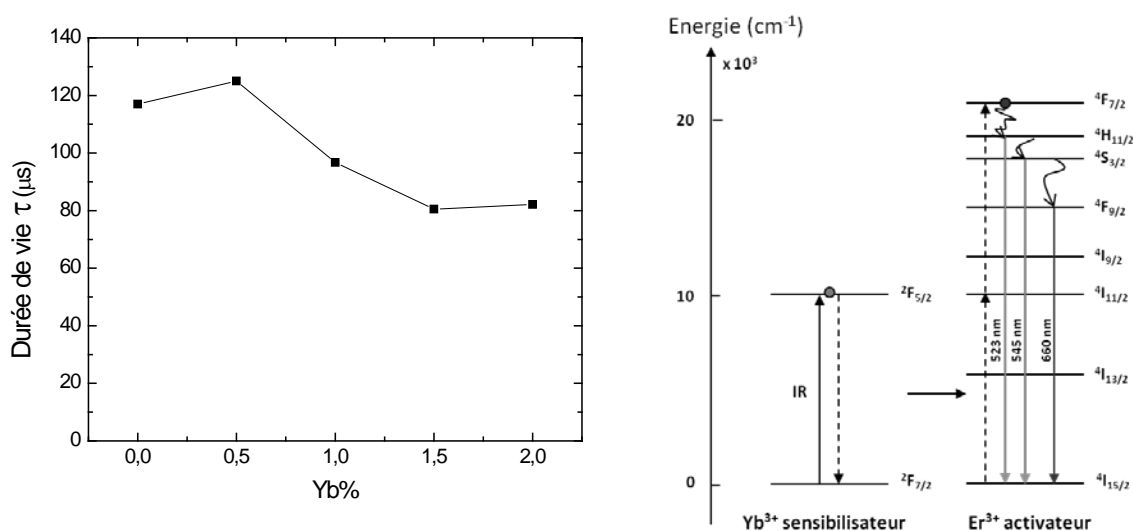


Figure V-22 (Gauche) Evolution de la durée de vie, notée τ , de l'émission à 545 nm de l' Er^{3+} en fonction de la concentration de l' Yb^{3+} dans les phosphores $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}$. (Droite) Rappel du diagramme des niveaux d'énergie de l' Er^{3+} et l' Yb^{3+} .

V.2.4. Effet de la purification des poudres sur les propriétés spectroscopiques

Dans le chapitre III, nous avons décrit les conditions de post-traitement nécessaire à la purification des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ préparées par synthèse par combustion. Nous avons donc fait subir un traitement similaire à nos poudres co-dopées afin de les purifier. L'influence de la purification sur les propriétés spectroscopiques a été déterminée par des mesures de rendement quantique, cette fois-ci pour l'étude du phénomène de down-conversion.

V.2.4.1. Diffraction des rayons X

La Figure V-23 présente les diffractogrammes RX de la poudre $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{1,0}$ avant et après traitement. On constate qu'un traitement d'une heure à 1000°C sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ permet d'éliminer les impuretés oxyde et oxysulfate de lanthane.

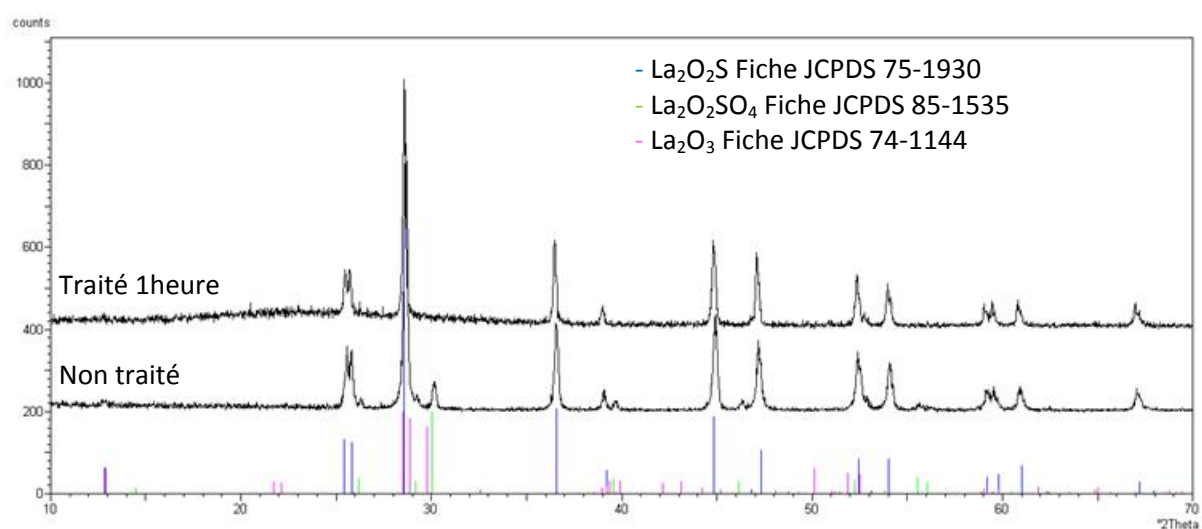


Figure V-23 Diffractogrammes RX de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{1,0}$ avant et après traitement sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ à 1000°C pendant 1 h.

V.2.4.2. Etude de la pureté de la poudre par FTIR

Une pastille est préparée à partir de 2 mg de la poudre précédente de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{1,0}$ dilués dans 200mg de KBr anhydre puis analysée par FTIR. La Figure V-24 présente le spectre de transmission de cette poudre avant et après traitement sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ d'une heure à 1000°C . Les bandes relatives aux sulfates et aux carbonates ont pratiquement disparu après traitement indiquant l'obtention d'une poudre quasi-pure.

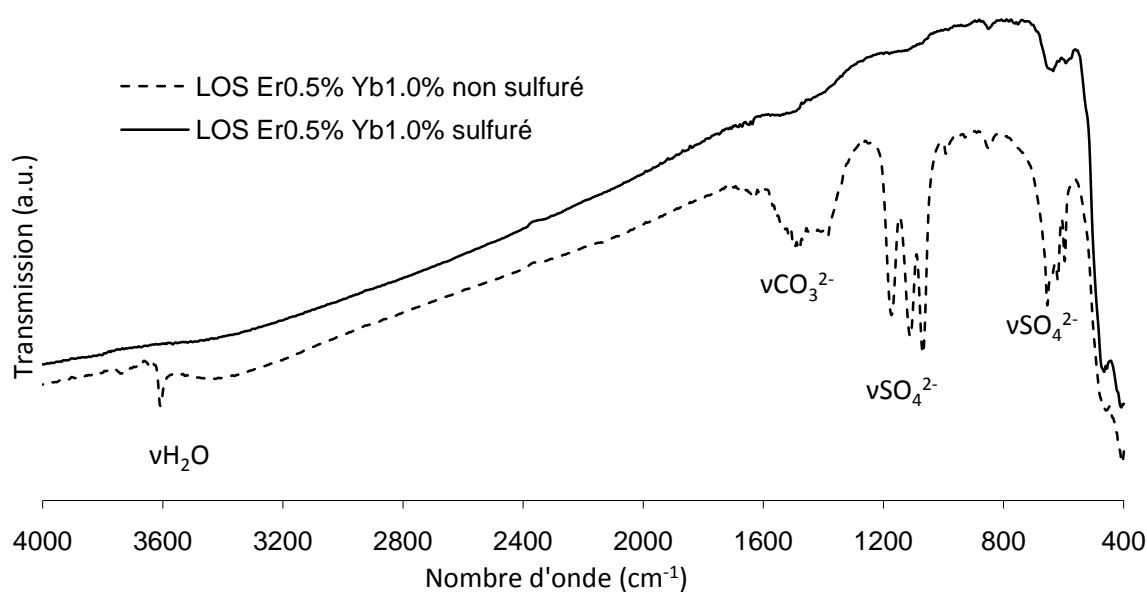


Figure V-24 Spectres FTIR de la poudre de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{1,0}$ avant et après traitement d'une heure sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ à 1000°C .

V.2.4.3. Spectres de luminescence

La Figure V-25 (a) présente les spectres de luminescence des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopées par 0,5% molaire en Er^{3+} et 0 - 1,0 - 2,0% molaire en Yb^{3+} . L'excitation des poudres a été effectuée dans le visible à 523 nm.

Le mécanisme du phénomène de down-conversion proposé à partir des diagrammes d'énergie (Figure V-25, (b)) des ions dopants est le suivant :

- après que l'ion Er^{3+} eût été excité aux niveaux $^4\text{F}_{7/2}$ ou $^2\text{H}_{11/2}$, l'ion se désexcite rapidement jusqu'au niveau $^4\text{S}_{3/2}$ par relaxation non-radiative,
- une relaxation croisée se produit alors entre l' Er^{3+} ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) et l' Yb^{3+} ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$),
- pour enfin émettre deux photons provenant des transitions entre les niveaux $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l' Er^{3+} et $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ de l' Yb^{3+} .

Ce procédé transforme un photon bleu/vert en un photon à 1000 nm et un photon à 1550 nm. Ce phénomène de down-conversion semble intéressant pour l'augmentation du rendement des cellules solaires en germanium (US patent, US2011/0126889A1).

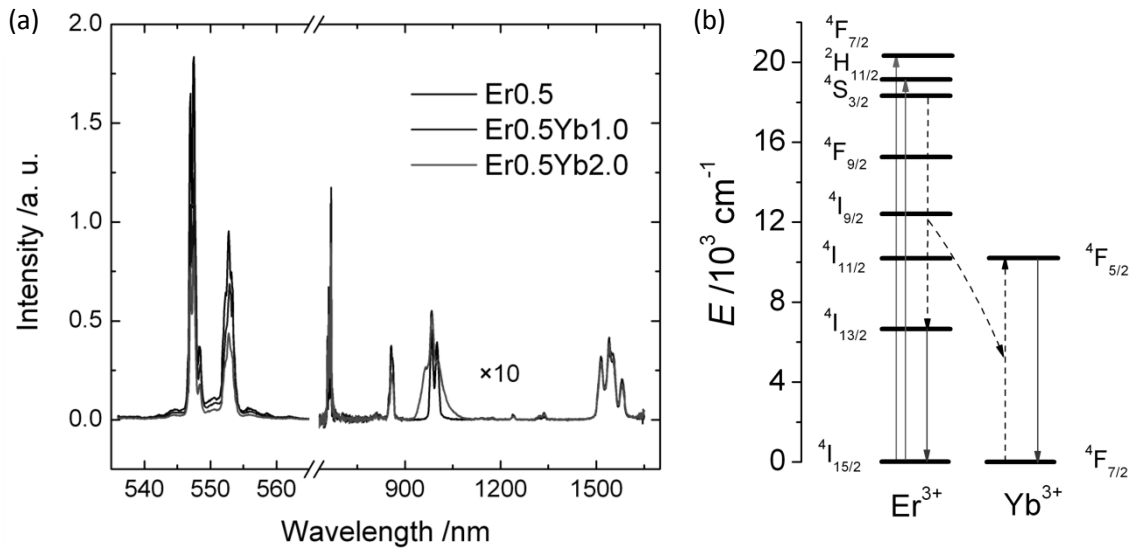


Figure V-25 (a) Spectres de luminescence des échantillons La₂O₂S dopés avec 0,5% en Er³⁺ et 0, 1, 2% en Yb³⁺. Les spectres sont enregistrés avec une excitation à 523 nm. (b) Diagramme des niveaux d'énergie de l'Er³⁺ et l'Yb³⁺ sur lequel est représenté le mécanisme de la down-conversion s'opérant entre ces deux ions.

V.2.4.4. Mesure du rendement quantique

La sphère d'intégration (Figure V-26) possède un diamètre de 150 mm avec une surface interne recouverte d'une couche fine de sulfate de baryum (BaSO₄). Elle possède également deux portes perpendiculaires l'une de l'autre, l'une permettant l'entrée du faisceau excitant et l'autre de collecter une portion de l'émission diffusée vers l'extérieur de la sphère.

Il est important de noter que les valeurs résultantes de la mesure du rendement quantique peuvent être fortement affectées par des facteurs environnementaux tels que la température ou l'effet de quenching.



Figure V-26 Sphère d'intégration

Le rendement quantique de la fluorescence est la probabilité qu'un échantillon émette un photon à partir de la fluorescence lorsque celui-ci est excité par un photon.

C'est le pourcentage de photons émis par un échantillon massif lorsqu'un nombre donné de photons sont absorbés par l'échantillon, c'est-à-dire nombre de photons émis divisé par le nombre de photons absorbés par l'échantillon. Le nombre de photons absorbés par l'échantillon massif est égal au nombre de photons incidents moins le nombre de photons le traversant et n'étant pas absorbés par celui-ci. Le rendement quantique peut donc être calculé si les trois paramètres suivants sont connus : 1, le nombre de photons incidents sur le volume de l'échantillon ; 2, le nombre de photons n'étant pas absorbés par l'échantillon ; 3, le nombre de photons émis par l'échantillon :

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\alpha} = \frac{\int L_{\text{émission}}}{\int E_{\text{référence}} - \int E_{\text{échantillon}}} \quad \text{Eq. V-2}$$

où ε est le nombre de photons émis par l'échantillon

η est le rendement quantique

$L_{\text{émission}}$ est le spectre d'émission de l'échantillon, collecté en utilisant la sphère

$E_{\text{échantillon}}$ est le spectre de la lumière utilisée pour exciter l'échantillon, collecté en utilisant la sphère

$E_{\text{référence}}$ est le spectre de la lumière utilisée pour l'excitation de la pastille de référence (BaSO_4), collecté en utilisant la sphère.

Les valeurs du rendement quantique mesurées sur les différentes poudres sont présentées sur la Figure V-27. Le rendement quantique de l'émission totale en dessous de 1650 nm est donc de $114 \pm 7\%$, $115 \pm 7\%$ et $103 \pm 7\%$ pour les échantillons à 0,5 – 1,0 – 1,5% molaire en Yb^{3+} et 0,5% molaire en Er^{3+} . Un rendement supérieur à 100% a donc pu être obtenu pour des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ purifiées.

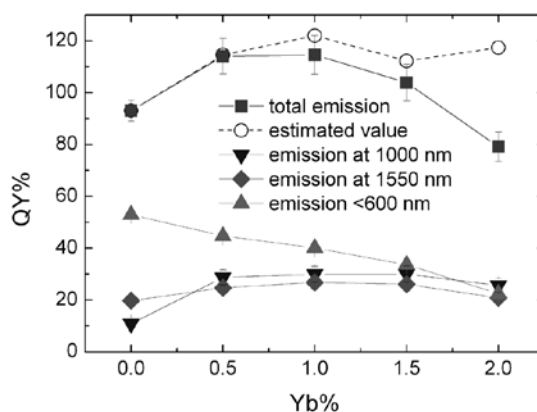


Figure V-27 Rendements quantiques des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopées Er^{3+} (0,5% molaire) et Yb^{3+} (0 ; 0,5% ; 1,0% ; 1,5% ; 2,0% molaire) mesurés en utilisant une sphère d'intégration. L'excitation a été réalisée à une longueur d'onde de 523 nm (niveau $^2\text{H}_{11/2}$ de l' Er^{3+}) à température ambiante.

V.3. Luminescence de $\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Nd}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

Les poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ont également été dopées à l' Er^{3+} et au Nd^{3+} . Des mesures de propriétés spectroscopiques sont actuellement en cours au « *Centro de Fisica de Materiales* » de l'université de Bilbao, Espagne (Pr. J. Fernandez, Pr. R. Balda).

V.3.1. Synthèse des poudres

La méthode est analogue à celle précédemment décrite pour les poudres co-dopées Er^{3+} , Yb^{3+} . Les produits de départ utilisés sont les suivants : thioacétamide (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$, ACS Reagent), nitrate de lanthane hexahydraté (Alfa Aesar, 99,99%, REO), nitrate d'erbium pentahydraté (Aldrich, 99,9%, metal basis) ou nitrate de néodyme hydraté (Aldrich, REacton[®], 99,99%). Les compositions étudiées sont reportées dans le Tableau V-2.

Compositions	Concentration massique en dopant				
	0,25	0,5	1	1,5	3
Er^{3+}	0,25	0,5	1	1,5	3
Nd^{3+}	0,21	0,42	0,83	1,24	

Tableau V-2 Compositions des poudres dopées $\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Nd}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

La purification des poudres a été réalisée par traitement (sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ à 1000°C) d'une heure pour la poudre dopée à l'erbium et de quatre heures pour la poudre dopée au néodyme.

V.3.1.1. Diffraction des rayons X

La Figure V-28 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres dopées à l'erbium (0,25% ; 0,5% ; 1% ; 1,5% et 3%). Par comparaison avec la fiche de référence JCPDS de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, ces diagrammes confirment la pureté de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtenue.

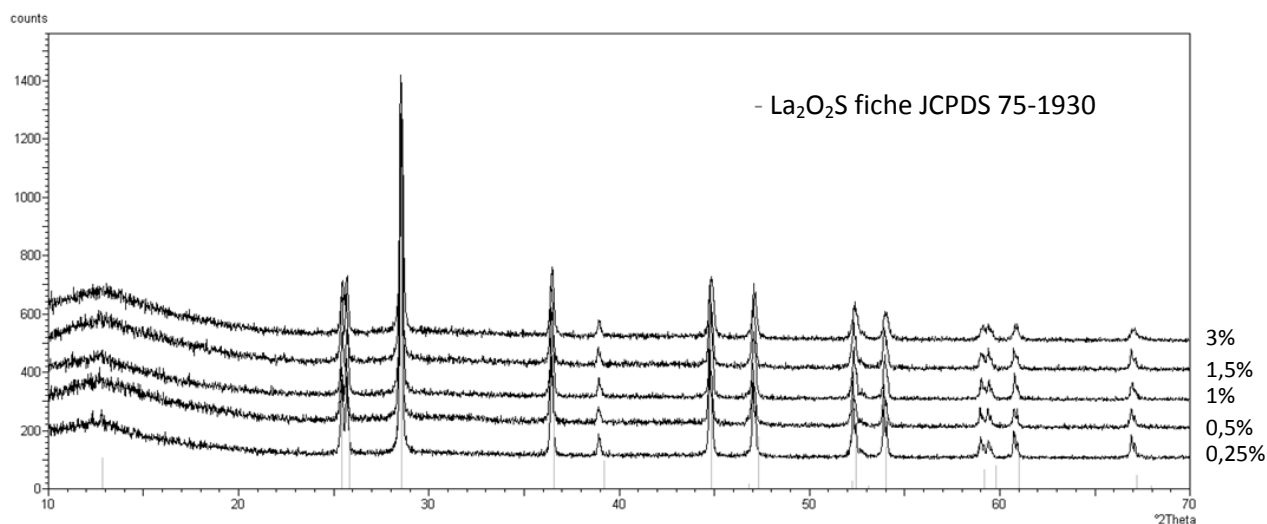


Figure V-28 Diffractogrammes RX des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopées à l'erbium (0,25% ; 0,5% ; 1% ; 1,5% ; 3%) après traitement sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$.

La Figure V-29 présente, cette fois-ci, les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres dopées au néodyme (0,21% ; 0,42% ; 0,83% et 1,24%). Comme précédemment, la référence JCPDS de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ correspond parfaitement aux raies de diffraction observées.

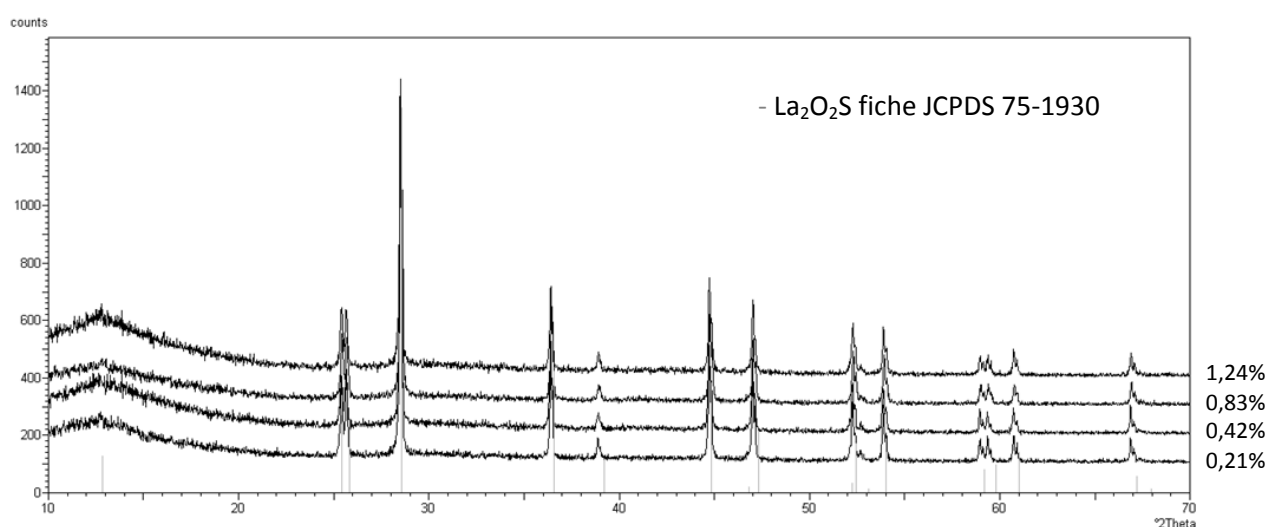


Figure V-29 Diffractogrammes RX des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopées au néodyme (0,21% ; 0,42% ; 0,83% ; 1,24%) après traitement sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$.

V.3.1.2. Etude de la pureté des poudres par FTIR

Les Figures V-30 et V-31 sont représentatives des différents spectres obtenus en transmission dans l'IR sur des pastilles de KBr contenant l'échantillon d'oxysulfure de lanthane dopé par l'erbium (ou le néodyme). On constate, qu'après 1 heure (ou 4 heures) de traitement sous H_2S , les bandes

d'absorption dues aux sulfates et carbonates ont totalement disparu. Le procédé de synthèse, défini au chapitre III, permet d'obtenir des poudres extra-pures pour l'étude de l'effet laser aléatoire sur poudre.

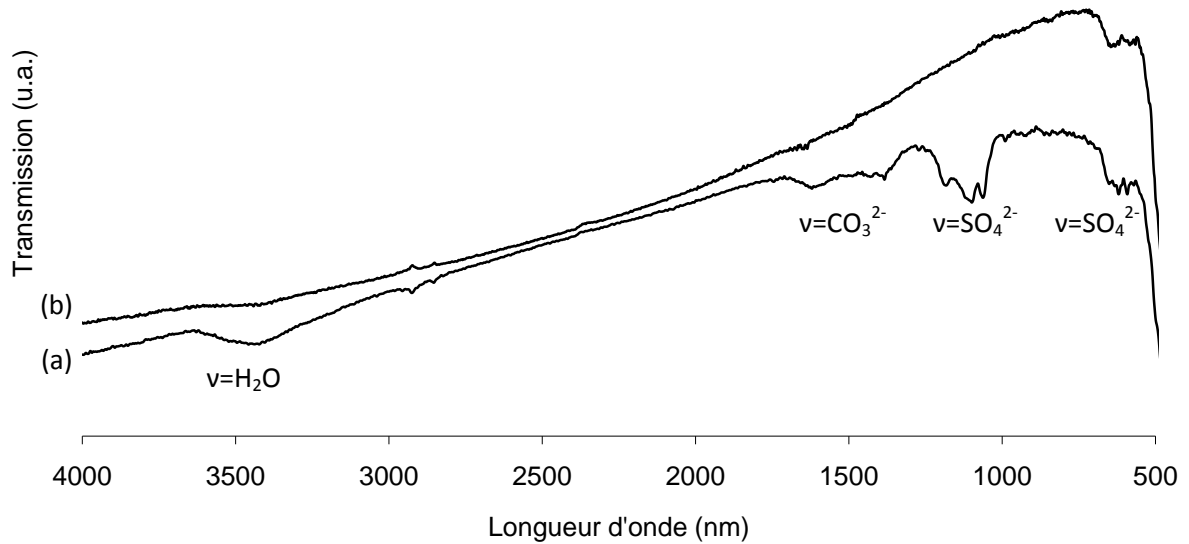


Figure V-30 Spectres FTIR types des poudres Er³⁺:La₂O₂S (a) avant traitement et (b) après traitement.

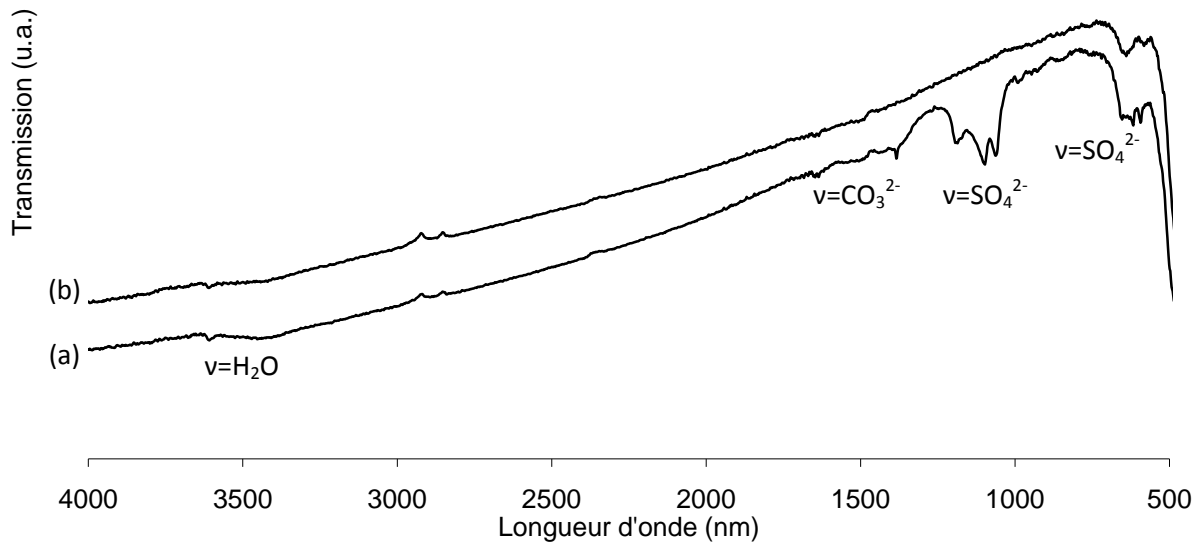


Figure V-31 Spectres FTIR types des poudres Nd³⁺:La₂O₂S (a) avant traitement et (b) après traitement.

V.3.1.3. Spectres de luminescence

La figure V-32 présente les spectres de luminescence des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopées par 1%, 1,5% et 3% en erbium. L'excitation des poudres a été effectuée dans l'ultraviolet à 380 nm. On observe une première bande d'émission entre 960-980 nm correspondante à la transition s'effectuant entre les niveaux d'énergie $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$. La seconde émission est située entre 1500-1600 nm et correspond à la transition entre les niveaux d'énergie $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$. Les mécanismes peuvent être divers ; à partir du niveau $^2\text{P}_{11/2}$, des émissions successives radiatives et non-radiatives sont susceptibles de se produire.

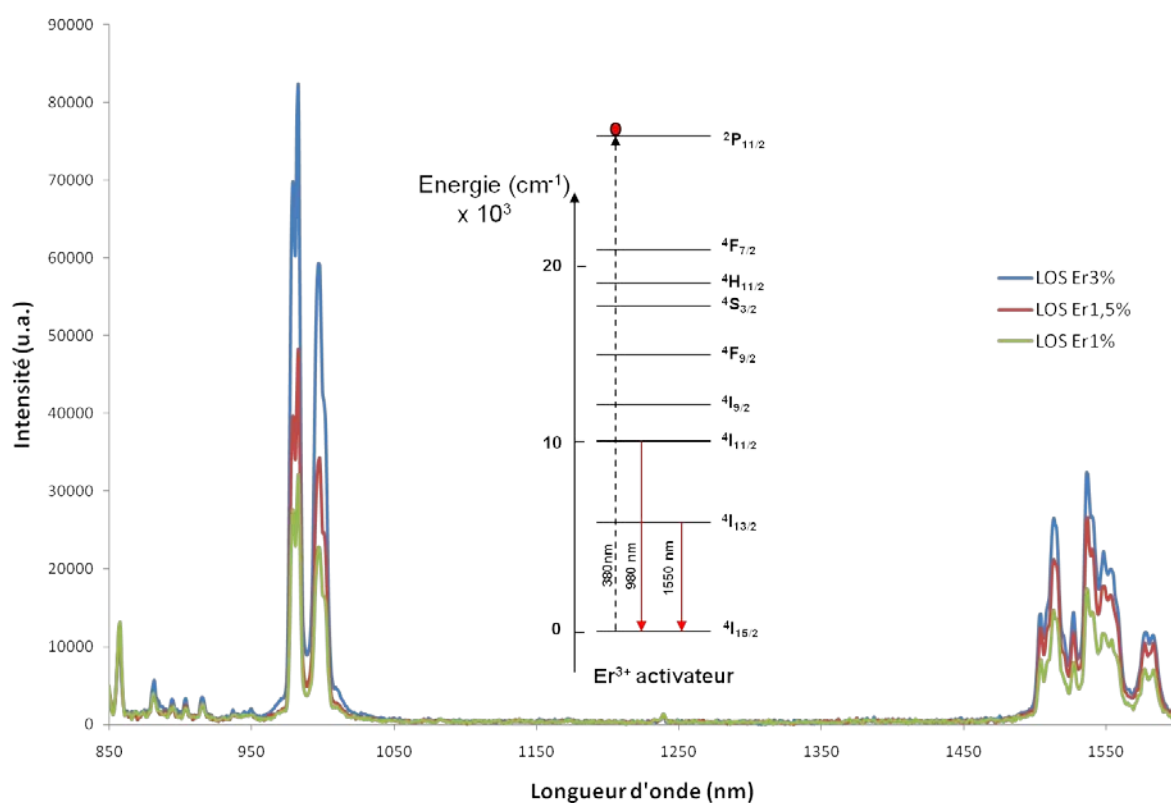


Figure V-32 Spectres de luminescence de $\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (1%, 1,5%, 3%) mesurés entre 850 et 1600 nm après excitation à 380 nm

La figure V-33 présente les spectres de luminescence des poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopées par 0,84% et 1,26% en néodyme. L'excitation des poudres a été effectuée dans le visible à 706 nm. On observe une unique bande d'émission relativement fine entre 1056-1061 nm correspondante à la transition s'effectuant entre les niveaux d'énergie $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$. Le mécanisme de l'émission est donc le suivant : l'excitation à 706 nm permet d'élever l'ion Nd^{3+} du niveau $^4\text{I}_{9/2}$ au niveau $^4\text{F}_{5/2}$. Puis une relaxation non-radiative se produit entre les niveaux $^4\text{F}_{5/2}$ et $^4\text{F}_{3/2}$ permettant l'émission radiative à

1059 nm entre les niveaux ${}^4F_{3/2}$ et ${}^4I_{11/2}$. Enfin, l'ion se désexcite de manière non radiative jusqu'à son niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$.

L'analyse des spectres de luminescence permet de mettre en avant la reproductibilité des poudres puisque l'émission reste très ciblée.

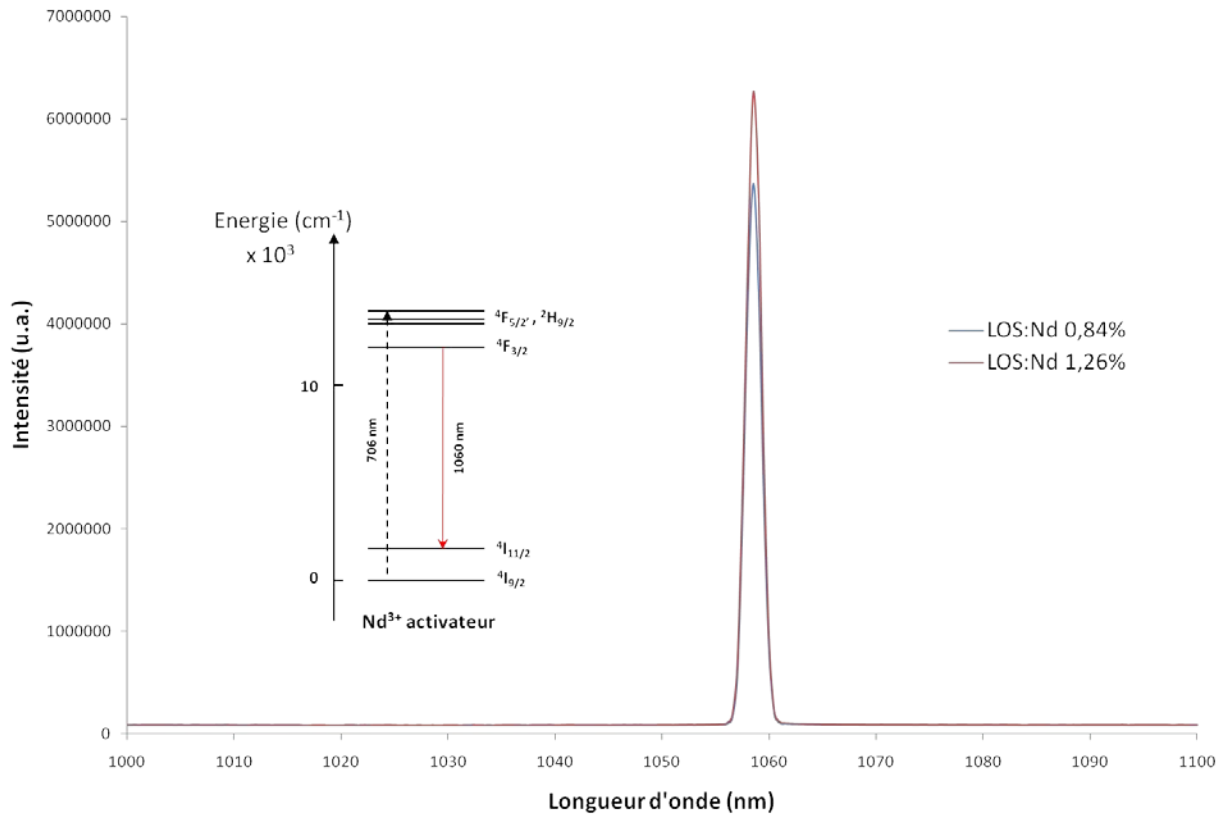


Figure V-33 Spectres de luminescence de Nd³⁺:La₂O₂S (0,84%, 1,26%) mesurés entre 1000 et 1100 nm après excitation à 706 nm.

V.4. Conclusion

Des poudres de ZnS (synthétisée et commerciale) dopées Fe^{2+} ont été préparées et étudiées. Elles présentent des agglomérats très hétérogènes en taille formés de particules de taille variable et aux surfaces lisses.

Une large bande d'émission du Fe^{2+} a été observée à des longueurs d'onde comprises entre 3 μm et 4,5 μm par pompage dans le proche infrarouge à 2,78 μm par un laser Cr:Er:YSGG. Des effets lasers ont également été observés entre 3,45 μm et 3,60 μm , à des températures comprises entre 14K et 77K. L'environnement de la poudre synthétisée semble favorable au dopant Fe^{2+} qui émet dans une fenêtre plus large que pour la poudre commerciale.

Des poudres d'oxysulfures de lanthane co-dopées Er^{3+} , Yb^{3+} ont été étudiées comme matériaux fluorescents pour modifier le spectre solaire avec l'objectif d'augmenter le rendement des cellules solaires photovoltaïques. Des rendements quantiques supérieurs à 100% ont été observés pour un pompage à 523 nm et des émissions dans les domaines du visible et du proche infrarouge. Il a été démontré qu'un traitement thermique sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ est très efficace pour augmenter ce rendement. Ces matériaux à base d'oxysulfures sont par conséquent d'excellentes matrices pour une conversion efficace de longueurs d'onde.

Références

- [1] P.B. Barton and B.J. Skinner, Sulfide mineral stabilities, In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, ed. H.L. Barnes, Holt, Rinehart & Wintson, New York. (2nd edn in press), p 236-333, (1976)
- [2] S.D. Scott and H.L. Barnes, Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, p 1275-95, (1972)
- [3] K.V. Shalimova and N.K. Morozova, Effect of excess zinc on the crystal structure of ZnS, *Sov. Phys., Crystallogr.*, 9, p 471-2, (1965)
- [4] K. Togari, Mineralogical studies on Japanese sphalerite, *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. 4, Geol. Mineral.*, 10, p 703-33, (1961)
- [5] D.R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press, New York and London, (1998)
- [6] W.M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, Second Edition, p 267, (2007)
- [7] G.A. Slack, F.S. Ham and R.M. Chrenko, Optical Absorption of Tetrahedral Fe²⁺ (3d⁶) in Cubic ZnS, CdTe, and MgAl₂O₄, *Physical Review*, 152, 1, p 376, (1966)
- [8] D. Colignon, E. Kartheuser, S. Rodriguez and M. Villeret, Optical and magnetic properties of Fe²⁺ and Cr²⁺ in II-VI semiconductors: the Jahn-Teller effect, *Journal of Crystal Growth*, 159, 1-4, p 875-878, (1996)
- [9] F.S. Ham and G.A. Slack, Infrared Absorption and Luminescence Spectra of Fe²⁺ in Cubic ZnS: Role of the Jahn-Teller Coupling, *Physical Review B*, 4, 3, p 777, (1971)
- [10] G.A. Slack and B.M. O'Meara, Infrared Luminescence of Fe²⁺ in ZnS, *Physical Review*, 163, 2, p 335, (1967)
- [11] G.A. Slack, S. Roberts and F.S. Ham, Far-Infrared Optical Absorption of Fe²⁺ in ZnS, *Physical Review*, 155, 2, p 170, (1967)
- [12] S. Takeda and M. Obara, Random microresonators enable localized-mode tuning, *SPIE Newsroom*, (2009)
- [13] L. Aarts, B.M. van der Ende and A. Meijerink, Downconversion for solar cells in NaYF₄:Er,Yb, *Journal of Applied Physics*, 106, 2, 023522-6, (2009)

Conclusion & Perspectives

Conclusion & Perspectives

Ce travail de chimie des matériaux a porté sur l'étude de quelques matériaux connus dont la synthèse reste difficile malgré l'intérêt des communautés scientifique et industrielle en raison de forts potentiels d'applications. Notre objectif a été de mettre au point des procédés de fabrication permettant d'obtenir des matériaux à base de sulfure ou oxysulfure sous forme de poudres ou de céramiques présentant des propriétés compatibles avec des applications optiques actives ou passives. Nous avons notamment progressé dans les domaines suivants :

Premièrement, nous avons mis au point des procédés de synthèse très reproductibles dans le cas du sulfure de zinc et de l'oxysulfure de lanthane. Ces nouveaux procédés (précipitation, synthèse par combustion, suivies d'un traitement sous H_2S/N_2) ont conduit également à l'obtention de $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$. L'intérêt de préparer des poudres monodisperses, nanométriques, de très haute pureté, comme conditions nécessaires pour la préparation d'optiques infrarouges, a été démontré. Les céramiques de ZnS obtenues par la technique Hot Pressing présentent une très bonne transparence dans l'infrarouge entre 8-12 μm . Cette technique s'est avérée plus efficace que celle du Spark Plasma Sintering dans notre cas. Cependant, cette conclusion doit être prise avec précaution, puisque le nombre d'essais par SPS reste relativement faible. Ces premiers résultats sont très intéressants puisqu'ils présentent une transmission nettement supérieure à celle des céramiques de ZnS actuellement commercialisées par la société japonaise Sumitomo Electric Industries, Ltd.

Deuxièmement, des poudres de ZnS dopées au Fe^{2+} ont été synthétisées et étudiées et une bande d'émission très large entre 3 μm et 4,5 μm a été obtenue. Des effets laser ont pu être mis en évidence à des longueurs d'onde comprises entre 3,4 μm et 3,6 μm en fonction de la température. On rappelle que les sources lumineuses dans la 1^{ère} fenêtre atmosphérique de 3-5 μm sont recherchées pour des applications diversifiées telles que l'analyse chimique ou biologique, la défense.

Troisièmement, des poudres d'oxysulfure de lanthane co-dopées à l' Er^{3+} et l' Yb^{3+} ont été étudiées comme matériaux fluorescents pour modifier le spectre solaire avec l'objectif d'augmenter le rendement des cellules solaires photovoltaïques. Un rendement quantique supérieur à 100% a été

obtenu avec un pompage à 523 nm pour des émissions dans le visible et le proche infrarouge. Ces résultats montrent que ces matériaux sont des matrices très efficaces pour le dopage des terres rares.

Perspectives...

Tous ces résultats ont confirmé la qualité des matériaux obtenus lors de cette thèse, avec des applications potentielles diversifiées. Ce travail est loin d'être terminé.

Concernant l'optique passive, le recours à la compression isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing) peut être envisagé pour tenter d'achever la densification de nos poudres ZnS et atteindre un niveau de transparence proche de celui du ZnS Multispectral. De plus, ZnS possède une fenêtre de transparence qui ne couvre pas entièrement la deuxième fenêtre atmosphérique de 8-12 μm , voire de 7-14 μm pour les détecteurs infrarouges non refroidis. Des éléments plus lourds que Zn ou/et S sont à utiliser pour étendre la transmission dans l'infrarouge. Nous pensons bien logiquement à ZnSe, CaLa_2S_4 ou BaLa_2S_4 dont les synthèses sont plus délicates.

Concernant l'optique active, des études de l'effet laser sont actuellement en cours dans le laboratoire *Center for Optical Sensors and Spectroscopies of the University of Alabama at Birmingham (USA)*, dirigé par le Pr. Sergey Mirov, sur des céramiques de ZnS dopées Fe^{2+} préparées selon le procédé développé pour l'élaboration de céramiques ZnS pour l'optique passive. Ceci permettra de comparer l'effet laser sur des poudres par rapport à des céramiques ainsi que d'orienter les recherches sur les points clés de l'élaboration de céramiques actives pour en proposer un procédé de synthèse optimisé. Il sera alors possible d'élargir le dopage à d'autres métaux de transition, tels que le cobalt (Co^{2+}) ou le chrome (Cr^{3+}), toujours pour des applications dans le moyen infrarouge.

Dans la continuité des premiers travaux effectués sur les poudres d'oxysulfure de lanthane dopées Nd^{3+} ou Er^{3+} , des études approfondies des propriétés de luminescence (effet laser, durée de vie des niveaux excités, spectres de luminescence) sont également en cours au laboratoire de physique « *Centro de Fisica de Materiales* » de l'université de Bilbao (Pr. J. Fernandez et Pr. R. Balda). Les premiers résultats sont encourageants puisqu'ils ont permis de déceler l'effet laser sur nos

poudres à température ambiante. Nous envisageons, ultérieurement, l'étude d'autres composés oxysulfures ou sulfures binaires et ternaires.

Concernant les oxysulfures dopés aux terres rares pour augmenter le rendement des cellules solaires photovoltaïques, des efforts sont sans doute plus à porter sur l'ingénierie de la luminescence afin d'absorber largement dans le proche UV et le bleu pour émettre efficacement vers $1\ \mu\text{m}$ dans le cas de cellules à base de silicium. La mise en forme des matériaux sous forme de couches minces est également indispensable.

Ce travail a permis d'initier une nouvelle thématique dans notre laboratoire. Certaines faisabilités ont été démontrées et les perspectives suggèrent de nombreux travaux à venir.

