



**HAL**  
open science

# Élaboration de céramiques transparentes de CaLa S pour applications optiques dans l'infrarouge

Guillaume Durand

► **To cite this version:**

Guillaume Durand. Élaboration de céramiques transparentes de CaLa S pour applications optiques dans l'infrarouge. Matériaux. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S155 . tel-02918013

**HAL Id: tel-02918013**

**<https://theses.hal.science/tel-02918013v1>**

Submitted on 20 Aug 2020

**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 Bretagne Loire*

pour le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : CHIMIE*

**École doctorale Matière Molécules et Matériaux**

**Guillaume DURAND**

Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

---

**Élaboration de  
céramiques  
transparentes de  
CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> pour  
applications optiques  
dans l'infrarouge**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 27 novembre 2017**

devant le jury composé de :

**Anne LERICHE**

Professeur des Universités / *Rapporteur*  
LMCPA, Université de Valenciennes

**Bruno VIANA**

Directeur de Recherche CNRS / *Rapporteur*  
PSL Research University, Chimie ParisTech

**Maryline GUILLOUX-VIRY**

Professeur des Universités / *Président du jury*  
ISCR, Université de Rennes 1

**Philippe ADAM**

Responsable du Domaine Scientifique Photonique  
DGA-MRIS / *Examineur*

**Christophe COUREAU**

Responsable R&D / *Examineur*  
Solcera Advanced Materials, Évreux

**Odile MERDRIGNAC-CONANEC**

Maître de Conférences / *Directeur de thèse*  
ISCR, Université de Rennes 1

**Xiang-Hua ZHANG**

Directeur de Recherche CNRS / *Co-directeur de thèse*  
ISCR, Université de Rennes 1



# Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un co-financement de la Direction Générale de l'Armement (DGA-MRIS) et d'un partenaire industriel, Solcera Advanced Materials (Évreux). Elle a été effectuée au sein de l'équipe Verres et Céramiques (V&C) de l'UMR-CNRS 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

Pour commencer, 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 encadré, conseillé et permis de mener à bien ces travaux pendant trois ans. Odile, je tiens à te remercier pour la confiance que tu m'as accordée et pour ta grande disponibilité. Je tiens à saluer tes qualités scientifiques, mais aussi tes qualités humaines qui ont rendu ces trois années particulièrement agréables.

Je souhaite remercier Anne LERICHE, Professeur des Universités au Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés de l'Université de Valenciennes, et Bruno VIANA, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Recherche de Chimie Paris, de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire.

Toute ma gratitude s'adresse à Maryline GUILLOUX-VIRY, Professeur des Universités à l'Université de Rennes 1 d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie également Philippe ADAM, Responsable du Domaine Photonique à la DGA, et Christophe COUREAU, Responsable Recherche et Développement à Solcera, pour la supervision de l'ensemble de ces travaux et leur participation au jury de thèse.

Ces travaux sont le résultat d'une fructueuse collaboration avec l'équipe R&D de Solcera que je tiens à remercier chaleureusement, en particulier Christophe COUREAU, Lucile LALLEMANT et Charlie RIHOUEY. Sans leur expertise scientifique sur le frittage de céramiques transparentes, les nombreuses réunions de suivi de thèse, très riches et stimulantes, ainsi que les moyens techniques mis en œuvre, notamment le HIP, la conclusion de cette thèse aurait été radicalement différente.

Je remercie aussi les différents collaborateurs qui ont contribué à la réalisation de ces travaux :

- François CHEVIRÉ, Chargé de Recherche CNRS de l'équipe V&C, pour son aide précieuse en cristallographie et en particulier dans l'utilisation de FullProf.

## Remerciements

---

- Mathieu PASTUREL, Chargé de Recherche CNRS, et Samuel QUÉMÉRÉ, doctorant de l'équipe CSM, pour les essais de SPS, ainsi que Quentin BIZOT, stagiaire M2, pour sa contribution dans ces travaux.
- Fabrice CÉLARIÉ, Maître de Conférences au département Mécanique et Verres de l'IPR, pour les essais de dilatométrie/suivi de frittage sous atmosphère inerte.
- Isabelle GAUTIER-LUNEAU, Professeur des Universités et Mathieu SALAÛN, Maître de Conférences à l'Institut Néel de Grenoble pour les analyses thermogravimétriques couplées spectrométrie de masse.
- Nathalie HERBERT, Technicienne chimiste de l'équipe V&C, pour les mesures de surface spécifique.
- Loïc JOANNY et Francis GOUTTEFANGEAS, Ingénieurs d'études au CMEBA (Centre de Microscopie à Balayage et micro-Analyse) ainsi que Albane BÉNARDAIS et Christophe CALERS, respectivement, Ingénieur de Recherche et Ingénieur d'études de l'équipe V&C, pour les analyses MEB et EDS.
- Chantal LEROYER et François PUSTOC'H, respectivement Ingénieur de Recherche et Technicien au CReAAH (Centre de Recherche en Archéologie, Archéosciences, Histoire) pour les mesures de granulométrie laser.
- Thierry JOUAN et Antoine GAUTIER, respectivement Assistant-Ingénieur et Technicien au « Pôle Conception et Maintenance » ainsi que Michel LECROC, Assistant-Ingénieur, pour leur réactivité en cas de problèmes et leur ingéniosité pour la conception de nouveaux montages ou équipements.
- Thierry PAIN, souffleur de verre, pour la qualité de ses réalisations.

Je remercie naturellement tous les membres de l'équipe Verres et Céramiques : permanents, doctorants et post-doctorants pour tous les bons moments passés au cours de ces 3 années de thèse.

En particulier, merci à tous les membres et anciens membres du « 1<sup>er</sup> étage » : Odile, Ronan, Franck, Jean, François, Nathalie, Michel, Noha, Baptiste, Arnaud, Adèle ainsi que les stagiaires (Quentin, Sylvain, Florent,... pour ne citer qu'eux) pour votre convivialité, votre gentillesse et pour tous les bons moments partagés au laboratoire et en dehors... Je souhaiterais aussi remercier la nouvelle génération de thésards, Erwan et Kevin, pour leur sympathie et leur soutien et leur souhaiter un bon déroulement de thèse.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille, mes parents, mes frères Mathieu et Maxime ainsi qu'Angélique et enfin (last but not least) Aurélie pour m'avoir supporté et soutenu tout au long de ces 3 ans (et depuis bien plus longtemps). Un grand merci à tous.

# Sommaire



# Sommaire

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Matériaux pour l'optique infrarouge. Intérêts des céramiques transparentes .....</b>	<b>7</b>
<b><i>I.1. Transparence optique des matériaux – Rappels théoriques .....</i></b>	<b>11</b>
<b><i>I.1.1. Fenêtre optique de transparence des matériaux – Interaction lumière-matière.....</i></b>	<b>12</b>
<i>I.1.1.1. Absorption due aux transitions électroniques.....</i>	12
<i>I.1.1.2. Absorption due aux vibrations du réseau.....</i>	13
<i>I.1.1.3. Pertes optiques dans les matériaux polycristallins .....</i>	15
<b><i>I.1.2. Fenêtres de transmission atmosphérique .....</i></b>	<b>18</b>
<b><i>I.1.3. Émission du corps noir .....</i></b>	<b>20</b>
<b><i>I.2. Matériaux pour l'optique infrarouge – Intérêts des céramiques .....</i></b>	<b>23</b>
<b><i>I.2.1. Comparaison des matériaux utilisés pour l'optique infrarouge .....</i></b>	<b>23</b>
<b><i>I.2.2. Matériaux céramiques pour l'optique infrarouge 3-5µm et 8-14µm .....</i></b>	<b>24</b>
<i>I.2.2.1. Germanium (Ge) .....</i>	24
<i>I.2.2.2. Arséniure de gallium (GaAs).....</i>	25
<i>I.2.2.3. Phosphure de gallium (GaP).....</i>	26
<i>I.2.2.4. Diamant (CVD) .....</i>	26
<i>I.2.2.5. Sulfure et séléniure de zinc (ZnS et ZnSe).....</i>	27
<b><i>I.2.3. Choix du matériau <math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math> - Motivations .....</i></b>	<b>29</b>
<b><i>I.3. Présentation de <math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math>.....</i></b>	<b>31</b>
<b><i>I.3.1. Les chalcogénures de terres rares .....</i></b>	<b>31</b>
<i>I.3.1.1. Coordinences et environnements électroniques des terres rares.....</i>	31
<i>I.3.1.2. Chalcogénures binaires <math>\text{Ln}_2\text{X}_3</math> (Ln = terres rares ; X = S, Se et Te).....</i>	32
<i>I.3.1.3. Chalcogénures ternaires <math>\text{MLn}_2\text{X}_4</math> (M = Ca, Sr, Ba) .....</i>	35
<b><i>I.3.2. État de l'art sur la synthèse de poudres de <math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math>.....</i></b>	<b>37</b>
<i>I.3.2.1. Synthèses par voie solide .....</i>	38

## Sommaire

---

1.3.2.2. Synthèses par voie liquide .....	38
1.3.2.3. Étape de sulfuration .....	42
<b>1.3.3. État de l'art sur le frittage de <math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math>.....</b>	<b>43</b>
1.3.3.1. Contrôle de la morphologie des poudres .....	43
1.3.3.2. Frittage naturel .....	44
1.3.3.3. Frittage sous charge uniaxiale (HP) ou pressage à chaud .....	44
1.3.3.4. Compaction isostatique à chaud (HIP) .....	46
1.3.3.5. Ajouts de frittage / frittage sous assistance d'une phase liquide .....	48
<b>1.4. Conclusion .....</b>	<b>49</b>
<b>Références .....</b>	<b>50</b>
<hr/>	
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisations et de frittage .....</b>	<b>57</b>
<hr/>	
<b>II.1. Caractérisations structurales - Diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>61</b>
<b>II.1.1. Principe.....</b>	<b>61</b>
<b>II.1.2. Mesures et appareillage.....</b>	<b>62</b>
<b>II.1.3. Identification structurale .....</b>	<b>63</b>
<b>II.1.4. Indexation et détermination des paramètres de maille.....</b>	<b>64</b>
<b>II.1.5. Affinement du paramètre de maille et analyse quantitative par la méthode de Rietveld .</b>	<b>65</b>
<b>II.2. Techniques de caractérisations microstructurales et morphologiques.....</b>	<b>66</b>
<b>II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>66</b>
II.2.1.1. Principe du MEB .....	66
II.2.1.2. Appareillage et préparation des échantillons .....	68
<b>II.2.2. Granulométrie Laser.....</b>	<b>68</b>
II.2.2.1. Principe .....	68
II.2.2.2. Appareillage et présentation des échantillons.....	69
II.2.2.3. Préparation et mesure de l'échantillon.....	70
<b>II.2.3. Mesure de surface spécifique (méthode BET) .....</b>	<b>71</b>
II.2.3.1. Principe .....	71
II.2.3.2. Appareillage et conditions opératoires .....	73

<b>II.3. Analyses chimiques.....</b>	<b>74</b>
<b>II.3.1. Analyse élémentaire : dosage de l'oxygène .....</b>	<b>74</b>
<b>II.3.2. Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS.....</b>	<b>75</b>
II.3.2.1. Principe .....	75
II.3.2.2. Appareillage et préparation des échantillons .....	76
<b>II.4. Analyse thermogravimétrique.....</b>	<b>76</b>
<b>II.4.1. Principe.....</b>	<b>76</b>
<b>II.4.2. Appareillage .....</b>	<b>77</b>
<b>II.5. Dilatométrie verticale sous atmosphère inerte.....</b>	<b>78</b>
<b>II.6. Mesure de masse volumique .....</b>	<b>78</b>
<b>II.7. Méthodes de caractérisations optiques .....</b>	<b>79</b>
<b>II.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>79</b>
II.7.1.1. Principe .....	79
II.7.1.2. Appareillage et mesure .....	80
<b>II.7.2. Mesure de transmission en ligne.....</b>	<b>81</b>
<b>II.8. Mesures de micro-dureté (Vickers) .....</b>	<b>82</b>
<b>II.9. Élaboration des céramiques .....</b>	<b>82</b>
<b>II.9.1. Aspect théorique du frittage.....</b>	<b>83</b>
II.9.1.1. Généralités.....	83
II.9.1.2. Aspects thermodynamiques.....	84
II.9.1.3. Mécanismes de frittage .....	86
II.9.1.4. Stades du frittage.....	87
<b>II.9.2. Mise en forme du cru.....</b>	<b>88</b>
<b>II.9.3. Techniques de frittage.....</b>	<b>90</b>
II.9.3.1. Frittage naturel.....	90
II.9.3.2. SPS.....	90
II.9.3.3. Pressage à chaud (Hot Pressing).....	92
II.9.3.4. Compaction isostatique à chaud.....	93
<b>Références .....</b>	<b>95</b>

---

---

<b>Chapitre III : Synthèses et caractérisations physico-chimiques des poudres.....</b>	<b>97</b>
<b>III.1. Étude exploratoire des méthodes de synthèse - Modes opératoires.....</b>	<b>101</b>
<b>III.1.1. Précipitation hétérogène.....</b>	<b>102</b>
<b>III.1.2. Méthode carbonates.....</b>	<b>103</b>
<b>III.1.3. Méthode combustion.....</b>	<b>104</b>
<b>III.1.4. Sulfuration.....</b>	<b>104</b>
<b>III.2. Caractérisations physico-chimiques des poudres.....</b>	<b>106</b>
<b>III.2.1. Précipitation hétérogène.....</b>	<b>106</b>
III.2.1.1. Analyses DRX et FTIR.....	106
III.2.1.2. Morphologie et surface spécifique.....	107
<b>III.2.2. Méthode carbonates.....</b>	<b>108</b>
III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique du précurseur.....	108
III.2.2.2. Analyses DRX et FTIR.....	110
III.2.2.3. Morphologie et surface spécifique.....	112
<b>III.2.3. Méthode combustion.....</b>	<b>112</b>
III.2.3.1. Analyses DRX et FTIR.....	112
III.2.3.2. Morphologie et surface spécifique.....	113
III.2.3.3. Analyse granulométrique.....	114
<b>III.2.4. Bilan de l'étude exploratoire des méthodes de synthèse.....</b>	<b>115</b>
<b>III.3. Optimisation de la synthèse combustion.....</b>	<b>116</b>
<b>III.3.1. Élimination de l'oxygène résiduel - Optimisation des conditions de sulfuration.....</b>	<b>116</b>
III.3.1.1. Analyses ATG-SM de la poudre sulfurée.....	116
III.3.1.2. Conditions opératoires.....	118
III.3.1.3. Résultats.....	118
<b>III.3.2. Étude de la solution solide sur la poudre combustion.....</b>	<b>119</b>
III.3.2.1. Rappels sur la solution solide Ca-La-S.....	119
III.3.2.2. Conditions opératoires.....	120
III.3.2.3. Aspect des poudres.....	121

## Sommaire

---

III.3.2.4. Analyse de la solution solide par diffraction des rayons X .....	122
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>125</b>
<b>Références .....</b>	<b>126</b>

---

<b>Chapitre IV : Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques.....</b>	<b>129</b>
---	------------

---

<b>IV.1. Étude de la densification.....</b>	<b>134</b>
<b>IV.1.1. Suivi de la réactivité au frittage par dilatométrie .....</b>	<b>134</b>
<b>IV.1.2. Densification par SPS .....</b>	<b>136</b>
IV.1.2.1. Suivi du frittage SPS (conditions standards) .....	137
IV.1.2.2. Influence des conditions de pression et de rampe en température .....	138
<b>IV.1.3. Densification par pressage uniaxial à chaud ou Hot Pressing (HP).....</b>	<b>143</b>
IV.1.3.1. Influence des paramètres de pressage à chaud.....	143
IV.1.3.2. Influence de la composition .....	151
<b>IV.1.4. Conclusion sur la densification.....</b>	<b>157</b>
<b>IV.2. Optimisation des propriétés optiques.....</b>	<b>158</b>
<b>IV.2.1. Élimination de l'oxygène résiduel .....</b>	<b>158</b>
IV.2.1.1. Traitement des poudres sous $H_2/H_2S$ .....	158
IV.2.1.2. Frittage naturel à 1250°C sous $H_2S$ puis post-frittage par HP en bogue.....	161
<b>IV.2.2. Noircissement au frittage : identification des causes et traitements .....</b>	<b>164</b>
IV.2.2.1. Atmosphère de la presse à chaud .....	164
IV.2.2.2. Essais de recuit sous $H_2S$ .....	166
<b>IV.2.3. Densification HIP d'échantillons frittés sous atmosphère sulfurante .....</b>	<b>169</b>
<b>IV.2.4. Conclusion sur l'optimisation des propriétés optiques .....</b>	<b>173</b>
<b>IV.3. Conclusion.....</b>	<b>175</b>
<b>Références .....</b>	<b>176</b>

---

<b>Conclusions et Perspectives .....</b>	<b>177</b>
--	------------

---



# Introduction générale



# Introduction générale

---

Il est aujourd'hui communément admis que les matériaux céramiques sont des *solides inorganiques non métalliques* [1]. Cette définition très large regroupe une grande variété de matériaux comme les monocristaux, les céramiques polycristallines mais aussi les verres, les réfractaires électrofondus et les liants organiques (ciments, bétons, plâtres). Cette définition inclut également des matériaux plus exotiques tels que le graphite, le diamant ou la glace.

Plus spécifiquement, les *céramiques techniques* sont définies comme des *matériaux inorganiques non métalliques* et, par opposition aux *céramiques traditionnelles, non silicatés*. Elles trouvent aujourd'hui des applications dans de nombreux domaines industriels, du nucléaire au biomédical, en passant par l'électronique et l'optique. C'est sur ce dernier domaine d'application que porte ces travaux de thèse : du fait de leurs propriétés thermomécaniques largement supérieures à celles des verres, les céramiques transparentes sont devenues des matériaux stratégiques, en particulier, pour les domaines de la défense ou de l'aérospatial (amplificateurs pour lasers, blindages transparents, dômes de missiles, lentilles et fenêtres optiques hautes températures, hublots d'habitacles spatiaux). Historiquement, le verre, cas particulier de la grande famille des céramiques, est le matériau optique de référence. Cependant, il ne possède pas l'exclusivité de la transparence optique car celle-ci est conditionnée, en premier lieu, par la résistivité électrique. Sur ce point, de nombreux matériaux, isolants ou semi-conducteurs, peuvent prétendre à des applications optiques, principalement des oxydes mais aussi des chalcogénures, des halogénures et, pour des applications exclusivement infrarouges, des métalloïdes (ex : Ge). La difficulté réside dans l'obtention d'objets massifs, optiquement homogènes et isotropes, qui soient dépourvus de défauts microstructuraux, sources d'absorption ou de diffusion. La facilité de mise en forme a longtemps placé le verre en position de quasi-monopole pour les applications optiques.

Mais depuis les années 1960, les matériaux céramiques tels que l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), d'abord translucide, puis transparente, ont fait leur apparition pour des applications spécifiques à haute température ou en atmosphère corrosive (lampes à vapeur de sodium, amplificateurs lasers) [2]. Plus récemment, des progrès considérables ont été réalisés sur des céramiques polycristallines à structure cubique telles que le grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG ou  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) ou le spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) dont les performances optiques sont aujourd'hui comparables à leurs monocristaux. Contrairement au corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), ces matériaux sont optiquement isotropes et ne sont donc pas sujets au phénomène de diffusion aux joints de grains inhérent aux matériaux biréfringents. Ces céramiques font partie de la famille des céramiques optiques oxydes. La présence de liaisons iono-covalentes

fortes (métal-oxygène) leur confère de très bonnes propriétés thermomécaniques, de dureté et de ténacité mais limite également leur fenêtre optique dans le domaine de l'infrarouge.

L'émergence des céramiques polycristallines non oxydes est née de la nécessité d'étendre le domaine de transparence des matériaux polycristallins vers l'infrarouge (IR) lointain. Ces céramiques polycristallines ne présentent pas le problème de limitation en température des matériaux semi-conducteurs, comme le germanium monocristallin et sont dotées de propriétés thermomécaniques bien supérieures à celles des verres de chalcogénures utilisés aujourd'hui pour ce genre d'applications. Par ailleurs, les verres IR les plus utilisés actuellement, le AMTIR1®  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  Glass et le GASIR1®  $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$  Glass, sont composés de germanium, un élément rare et onéreux ainsi que d'arsenic et de sélénium, des éléments toxiques.

Aujourd'hui, pour des utilisations en environnements sévères, le sulfure de zinc (ZnS), commercialisé sous les marques FLIR® et Multispectral® (ou Cleartran™), est le matériau de référence pour les applications nécessitant une transmission dans les deux fenêtres infrarouge 3-5 $\mu\text{m}$  et 8-12 $\mu\text{m}$  [3]. Ils sont produits, respectivement, par CVD et CVD-HIP (Chemical Vapor Deposition-Hot Isostatic Pressing), procédés longs et complexes, qui conduisent à des optiques coûteuses limitant ainsi presque exclusivement leurs applications au domaine de la défense.

Or, le marché des optiques infrarouges pour des applications civiles est en forte croissance, en particulier pour la fenêtre 8-14 $\mu\text{m}$ , grâce notamment à une baisse spectaculaire du prix des détecteurs IR non refroidis (IRNR) [4]. Ces optiques trouvent des applications dans la surveillance, la sécurité, la thermographie (DPE, maintenance d'équipements) ou encore la lutte contre les incendies. On citera par exemple les dispositifs d'aide à la conduite de nuit disponibles en option sur certains modèles de voiture haut de gamme (BMW, Mercedes, Audi) ou les caméras thermiques pour smartphones (FLIR®). La démocratisation de ces applications civiles n'est réalisable qu'à la condition de réduire les coûts de production des optiques.

L'objet de cette thèse est la réalisation de céramiques transparentes de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (CLS). Ce matériau possède une large fenêtre optique, continue, du domaine visible (0,5 $\mu\text{m}$ ) jusqu'à 14 $\mu\text{m}$ . Sa fenêtre de transmission est plus étendue que celle du ZnS qui coupe à 12 $\mu\text{m}$ . CLS autorise donc l'utilisation de détecteurs IRNR. De plus, les optiques de CLS permettraient le fusionnement des dispositifs d'imageries proche IR et thermique conduisant ainsi à une réduction notable du poids et du coût du dispositif. Pour prendre l'exemple d'une application civile, un véhicule équipé d'un tel dispositif pourrait ainsi disposer d'un système d'assistance de conduite de nuit (imagerie thermique 8-14 $\mu\text{m}$ ) couplée à la détection, par mauvais temps, de plaques de verglas ou de flaques d'eau (imagerie proche IR 0,9-1,7 $\mu\text{m}$ ).

Le composé  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  est également un matériau réfractaire ( $T_f = 1810^\circ\text{C}$ ), cubique dans tout le domaine de température. Il présente une dureté deux fois supérieure à celle du ZnS FLIR® (3-12 $\mu\text{m}$ ) et quatre fois supérieure à celle du ZnS Multispectral® (vis-12 $\mu\text{m}$ ). Cette dureté élevée le prédispose à une bonne résistance à la pluvio-érosion et en fait un bon candidat en tant que matériau de fenêtres de protection d'équipements optroniques multispectraux pour des applications défense, en environnements sévères (vents de sable, brouillard salin,...).

Enfin, ce matériau ne contient pas d'éléments toxiques ou de métaux lourds et il répond aux normes de la réglementation REACH, entrée en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007.

Les céramiques étudiées au cours de ces travaux de thèse ont été élaborées par le procédé de métallurgie des poudres. La première condition pour obtenir des céramiques transparentes est la qualité de la poudre. Celle-ci doit présenter des caractéristiques particulières de pureté, de taille et de morphologie. La première partie de l'étude a donc porté sur le développement d'une nouvelle méthode de synthèse de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , de grande pureté et de taille submicronique. Nous avons ensuite étudié la densification de ces poudres par frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*), pressage uniaxial à chaud ou HP (*Hot Pressing*) et enfin par frittage naturel suivi d'une compaction isostatique à chaud ou HIP (*Hot Isostatic Pressing*).

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre permet d'exposer le contexte de l'étude. Une première partie présente les rappels théoriques sur la transparence optique des matériaux. Une seconde partie démontre l'intérêt de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  comme nouveau matériau IR, par rapport aux matériaux existants. Enfin, nous présentons un état de l'art sur les propriétés structurales particulières de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et du système ternaire Ca-La-S, ainsi que sur la synthèse et la densification de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ .

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des principales techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail, des aspects fondamentaux de la densification et des différentes techniques de frittage mises en œuvre.

Le troisième chapitre présente une étude exploratoire des méthodes de synthèse de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , en voie liquide, permettant l'obtention de poudres de granulométrie fine. Les poudres obtenues par ces différentes voies sont ensuite caractérisées. Enfin l'optimisation, en vue du frittage ultérieur, de la méthode de synthèse la plus performante est détaillée.

Le dernier chapitre porte sur l'étude de la densification des poudres. Nous présentons, dans un premier temps, une étude exploratoire du frittage de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  par SPS et HP. Dans un second temps, nous décrivons l'optimisation des propriétés optiques des céramiques par traitements des poudres initiales et frittage naturel-HIP.

## Introduction générale

---

Le manuscrit s'achève par les conclusions de ces travaux de thèse et leurs perspectives prometteuses.

Ce travail a été réalisé avec le support financier de la Direction Générale de l'Armement (DGA-MRIS) et de Solcera Advanced Materials, acteur du développement des céramiques techniques en France.

- 
- [1] G. Fantozzi, J.-C. Nièpce, G. Bonnefont, Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications, Dunod, 2013.
  - [2] R.L. Coble, Transparent Alumina and Method of Preparation, US Patent N°3026210, 1962.
  - [3] Daniel C. Harris, Materials for Infrared Windows and Domes, SPIE Optical Engineering Press, 1999.
  - [4] Matthew Peach, IR imaging market shifting from military to civilian, Yole Développement, 2013.

# Chapitre I

Matériaux pour l'optique infrarouge.

Intérêts des céramiques transparentes



# Chapitre I : Matériaux pour l'optique infrarouge – Intérêts des céramiques transparentes

---

<b>I.1. Transparence optique des matériaux – Rappels théoriques</b> .....	<b>11</b>
<b>I.1.1. Fenêtre optique de transparence des matériaux – Interaction lumière-matière</b> .....	<b>12</b>
I.1.1.1. Absorption due aux transitions électroniques.....	12
I.1.1.2. Absorption due aux vibrations du réseau.....	13
I.1.1.3. Pertes optiques dans les matériaux polycristallins .....	15
<b>I.1.2. Fenêtres de transmission atmosphérique</b> .....	<b>18</b>
<b>I.1.3. Émission du corps noir</b> .....	<b>20</b>
<b>I.2. Matériaux pour l'optique infrarouge – Intérêts des céramiques</b> .....	<b>23</b>
<b>I.2.1. Comparaison des matériaux utilisés pour l'optique infrarouge</b> .....	<b>23</b>
<b>I.2.2. Matériaux céramiques pour l'optique infrarouge 3-5<math>\mu</math>m et 8-14<math>\mu</math>m</b> .....	<b>24</b>
I.2.2.1. Germanium (Ge) .....	24
I.2.2.2. Arséniure de gallium (GaAs).....	25
I.2.2.3. Phosphure de gallium (GaP).....	26
I.2.2.4. Diamant (CVD) .....	26
I.2.2.5. Sulfure et séléniure de zinc (ZnS et ZnSe).....	27
<b>I.2.3. Choix du matériau <math>CaLa_2S_4</math> - Motivations</b> .....	<b>29</b>
<b>I.3. Présentation de <math>CaLa_2S_4</math></b> .....	<b>31</b>
<b>I.3.1. Les chalcogénures de terres rares</b> .....	<b>31</b>
I.3.1.1. Coordinences et environnements électroniques des terres rares.....	31
I.3.1.2. Chalcogénures binaires $Ln_2X_3$ ( $Ln$ = terres rares ; $X$ = S, Se et Te).....	32
I.3.1.3. Chalcogénures ternaires $MLn_2X_4$ ( $M$ = Ca, Sr, Ba) .....	35
<b>I.3.2. État de l'art sur la synthèse de poudres de <math>CaLa_2S_4</math></b> .....	<b>37</b>
I.3.2.1. Synthèses par voie solide .....	38
I.3.2.2. Synthèses par voie liquide .....	38
I.3.2.3. Étape de sulfuration.....	42

<b><i>1.3.3. État de l'art sur le frittage de <math>\text{CaLa}_2\text{S}_4</math></i></b> .....	<b>43</b>
<i>1.3.3.1. Contrôle de la morphologie des poudres</i> .....	43
<i>1.3.3.2. Frittage naturel</i> .....	44
<i>1.3.3.3. Frittage sous charge uniaxiale (HP) ou pressage à chaud</i> .....	44
<i>1.3.3.4. Compaction isostatique à chaud (HIP)</i> .....	46
<i>1.3.3.5. Ajouts de frittage / frittage sous assistance d'une phase liquide</i> .....	48
<b><i>1.4. Conclusion</i></b> .....	<b>49</b>
<b><i>Références</i></b> .....	<b>50</b>

# Chapitre I : Matériaux pour l'optique infrarouge – Intérêts des céramiques transparentes

---

Dans ce premier chapitre, nous présentons l'état de l'art des céramiques transparentes dans l'infrarouge et leurs applications dans les domaines de l'optique passive.

Dans une première partie, nous décrivons les notions fondamentales relatives à la transparence des matériaux en général, puis décrivons les domaines spectraux infrarouges utilisables en environnement extérieur ainsi que la notion physique d'émission du corps noir, source de l'imagerie thermique.

Dans une deuxième partie, nous présenterons un bref état de l'art des matériaux céramiques transparents infrarouges existants sur le marché ainsi que leurs propriétés optiques, thermiques et mécaniques. Cela nous permettra de souligner les atouts de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  par rapport à l'offre existante et expliquer en quoi ce matériau est prometteur pour des applications comme optique infrarouge thermique en environnement sévère.

En dernière partie, nous présenterons l'état de l'art spécifique aux matériaux de la famille des chalcogénures de terres rares et en particulier à  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Nous décrivons d'abord les propriétés générales propres à cette famille, puis nous nous focaliserons progressivement sur les propriétés propres à  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Nous présenterons ensuite un bref historique des études relatives à la synthèse de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  puis des différents modes de densification reportés dans la littérature.

## ***1.1. Transparence optique des matériaux – Rappels théoriques***

Intuitivement, la définition d'un matériau transparent est simple : *Un matériau est dit transparent lorsque la lumière le traverse sans être ni absorbée ni diffusée* [1]. La transparence d'un matériau est limitée par une somme d'interactions entre celui-ci et la lumière qui vont toutes avoir une influence néfaste sur cette transparence. Cette première partie est destinée à décrire les notions fondamentales sur les interactions lumière-matière qui conditionnent la transparence d'un solide, de l'échelle microscopique (atome) à l'échelle macroscopique (objet final).

Dans une seconde partie, nous présenterons les matériaux transparents dans l'infrarouge et l'intérêt des céramiques, permettant la réalisation d'objets (fenêtres, lentilles, dômes, etc...) utilisables dans des conditions environnementales normales à sévères.

Enfin, nous présenterons les principales propriétés physico-chimiques, structurales, mécaniques et optiques de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et des matériaux apparentés.

### I.1.1. Fenêtre optique de transparence des matériaux – Interaction lumière-matière

Les solides sont constitués d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Leur transparence aux ondes électromagnétiques est limitée par des phénomènes d'absorption dus aux transitions électroniques aux courtes longueurs d'onde et aux vibrations du réseau d'atomes (absorption multiphonons) aux grandes longueurs d'onde. La Figure I-1 présente le spectre de transmission du quartz comme exemple-type d'un spectre de transmission d'un solide transparent.

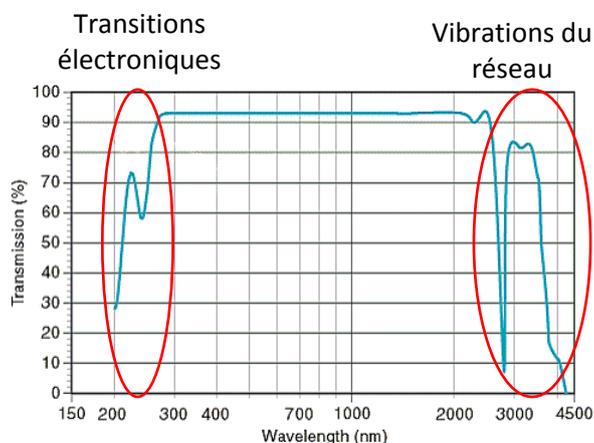


Figure I-1 : Spectre de transmission du quartz [2]

#### I.1.1.1. Absorption due aux transitions électroniques

En chimie du solide, on modélise les niveaux d'énergie autorisés pour les électrons qui constituent le matériau à l'aide de la théorie des bandes. Celle-ci considère un solide cristallin comme une « molécule » possédant un nombre d'atomes infini et dont les niveaux d'énergie discrets sont tellement nombreux et rapprochés que l'on peut les considérer continus (cf. Figure I-2). On distingue les matériaux semi-conducteurs et isolants, d'une part, et conducteurs, d'autre part, selon l'existence ou non d'un gap énergétique entre la bande de basse énergie peuplée d'électrons, appelée bande de valence et la bande de conduction de plus haute énergie, dépourvue d'électrons. L'écart en énergie entre ces deux bandes est appelé bande interdite (ou *Band Gap*). Seuls les isolants et semi-conducteurs peuvent être transparents ; les conducteurs, du fait du recouvrement de la bande de valence et de la bande de conduction, sont opaques.

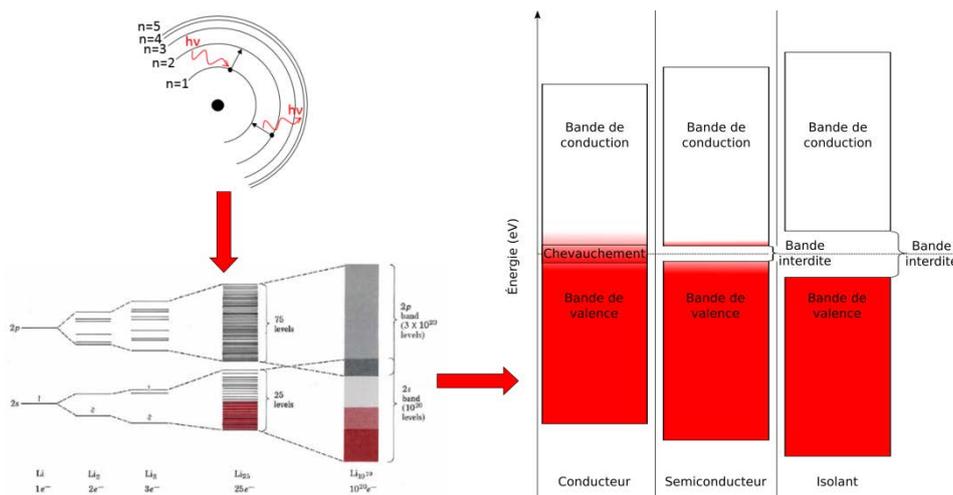


Figure I-2 : Représentation schématique de l'interaction lumière-matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique (théorie des bandes)

Le gap est généralement exprimé en électronvolt (eV) qui est une unité d'énergie ( $E = \frac{hc}{\lambda}$ ). On peut aussi convertir cette énergie en longueur d'onde selon, en unités usuelles :

$$\lambda(\mu m) = \frac{1,239829}{E(eV)} \quad \text{Éq. I-1}$$

Les matériaux isolants et semi-conducteurs sont ainsi transparents pour les photons d'énergie inférieure (ou de longueur d'onde supérieure) au gap. Tout photon d'énergie supérieure au gap sera absorbé par les électrons de valence qui auront l'énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction (cf. Figure I-2).

Les oxydes possèdent généralement un gap élevé, qui leur confère une transparence optique dès l'UV (courtes longueurs d'onde). Les chalcogénures (constitués d'éléments de la colonne VI du tableau périodique, oxygène exclu) possédant un gap plus faible, ne transmettent qu'à partir du visible ou de l'IR.

### 1.1.1.2. Absorption due aux vibrations du réseau

Aux grandes longueurs d'onde, la transparence d'un matériau est limitée par un autre type d'interaction lumière-matière faisant intervenir les vibrations du réseau cristallin.

Prenons l'exemple du modèle vibrationnel simplifié, appelé *oscillateur harmonique* [3], d'une molécule diatomique pour illustrer la limitation de la transmission des solides aux basses énergies (cf. Figure I-3).

Soit 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  $\vec{F}$  est proportionnelle au déplacement  $\vec{q}$  :

$$F = k_f q \quad \text{Éq. I-2}$$

L'énergie vibrationnelle est alors exprimée de la manière suivante :

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\omega \quad \text{Éq. I-3}$$

où  $v$  est le nombre quantique vibrationnel (0, 1, 2, 3, ...),  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck et  $\omega$  est la fréquence de vibration du système, donnée par :

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad \text{où} \quad \mu = \text{masse réduite} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Éq. I-4}$$

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

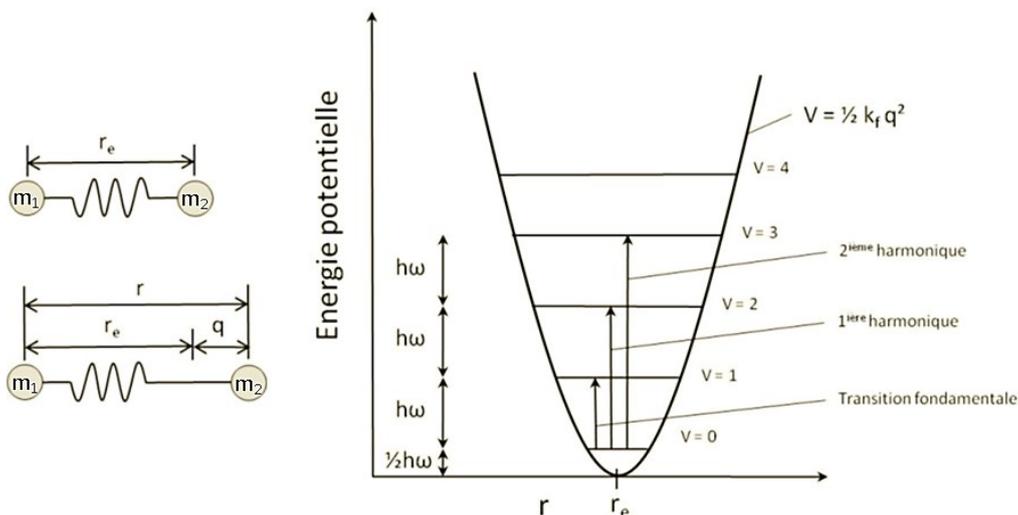


Figure I-3 : Modèle vibrationnel d'une molécule diatomique et puits de potentiel d'un oscillateur harmonique [4]

Sur la Figure I-3, on remarque en particulier que :

- les niveaux d'énergie vibrationnelle sont équidistants, la différence entre deux niveaux consécutifs étant  $h\omega$ .
- l'énergie n'est pas nulle dans l'état de plus basse énergie,  $v = 0$ . Ainsi, même à 0K (zéro absolu), il subsiste une énergie vibrationnelle qui vaut  $\frac{1}{2} h\omega$ .

La plus petite énergie que la molécule peut absorber est donc  $h\omega$  ; elle est appelée « transition fondamentale » lorsqu'elle se produit entre le niveau fondamental et le premier état excité. La molécule peut aussi absorber des multiples entiers positifs de  $h\omega$  qui sont appelés « harmoniques » ; par exemple, la transition  $v = 0$  à  $v = 2$ , correspondant à  $2 h\omega$ , est appelée « première harmonique ». Rappelons que le modèle de l'oscillateur harmonique ne tient pas compte de la nature des liaisons qui sont loin d'être des ressorts parfaits. Dans les cas courants, les niveaux d'énergies vibrationnelles

des liaisons peuvent être décrits par un modèle plus précis tenant compte de l'anharmonicité des oscillations observée expérimentalement, comme par exemple celui proposé par Morse [3].

On note deux points clefs s'appliquant aux matériaux cristallins :

- Les énergies vibrationnelles augmentent lorsque la constante de force  $k_f$  de la liaison augmente. Plus les liaisons sont fortes, plus les énergies vibrationnelles sont élevées.
- Les énergies vibrationnelles augmentent lorsque la masse des atomes constituant la molécule diminue. Plus les atomes sont lourds, plus les énergies de vibration sont faibles.

Par exemple, les oxydes, constitués d'oxygène, l'élément le plus léger de la colonne VI du tableau périodique, et possédant de grandes énergies de liaisons, présentent de fortes énergies de vibration et absorbent à des longueurs d'onde relativement courtes dans l'IR (2,5 à 3 $\mu$ m dans l'exemple du quartz SiO<sub>2</sub> de la Figure I-1). En revanche, les chalcogénures, constitués d'atomes plus lourds (éléments chalcogènes de la colonne VI : S, Se ou Te) et possédant des énergies de liaisons plus faibles ont des énergies de vibration plus faibles. Ils ont donc un domaine de transparence plus étendu dans l'infrarouge (jusqu'à 14 $\mu$ m, pour les céramiques).

En contrepartie, des liaisons chimiques plus faibles signifient de moins bonnes propriétés mécaniques et éventuellement une moins bonne stabilité chimique. Il est généralement nécessaire de trouver un compromis entre gagner en transparence dans l'infrarouge lointain et préserver de bonnes propriétés mécaniques. Pour prendre l'exemple des matériaux pour dômes de missile, devant posséder de très bonnes propriétés thermomécaniques, on privilégiera le sulfure de zinc, ZnS, transmettant jusqu'à 12 $\mu$ m au séléniure de zinc, ZnSe, transmettant plus loin (14 $\mu$ m) en raison de meilleures performances, notamment vis-à-vis de la résistance à la pluvio-érosion ou aux chocs thermiques [5].

### *1.1.1.3. Pertes optiques dans les matériaux polycristallins*

La fenêtre optique de transparence d'un matériau polycristallin peut être affectée par des pertes optiques provenant de « défauts » au sein de la microstructure du matériau. Ces défauts principalement inhérents aux procédés d'élaboration (dépôt chimique en phase vapeur et frittage de poudre) entraînent des pertes par diffusion et/ou absorption.

Ces défauts peuvent être des pores, des joints de grains (dans le cas de matériaux biréfringents, c'est-à-dire avec un indice de réfraction anisotrope), des impuretés chimiques ou des phases secondaires (cf. Figure I-4). Le phénomène de diffusion dû à la rugosité de surface peut quant à lui être minimisé par un polissage de qualité.

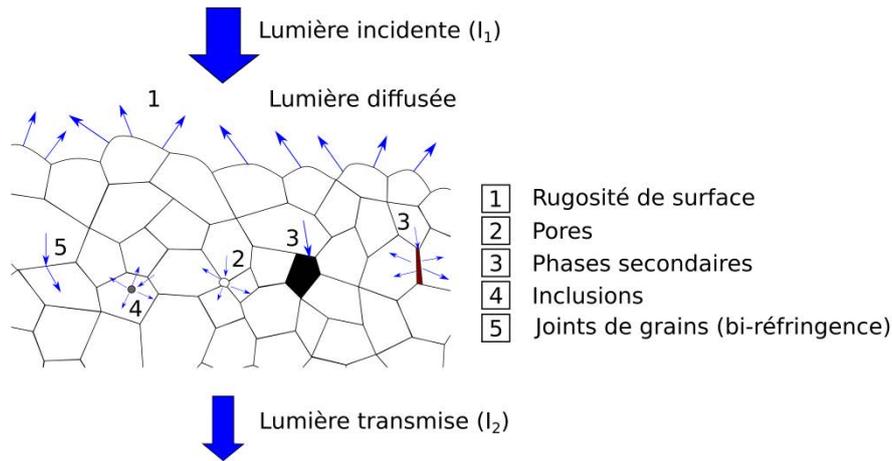


Figure I-4 : Origines des pertes optiques dues aux défauts microstructuraux dans un matériau polycristallin

On caractérise la transparence optique des matériaux par la mesure de la transmission en ligne (In-line Transmission ou IT) effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre. La valeur de l'IT d'un échantillon, supposé pur (sans inclusions, ni phases secondaires), dépend de son épaisseur selon la loi de Beer-Lambert-Bouguer [1]:

$$IT = \frac{I_2}{I_1} = (1 - R_s) \exp(-\gamma_t e) \quad \text{Éq. I-5}$$

avec :

- $R_s$  : pertes dues à la réflexion des deux surfaces de l'échantillon. Elles sont fonction de la différence d'indice de réfraction entre le matériau ( $n_i$ ) et le milieu dans lequel est réalisée la mesure ( $n_0 = 1$  pour l'air).

$$R_s = \frac{2R'}{1+R'} \quad \text{avec} \quad R' = \left(\frac{n_i-1}{n_i+1}\right)^2 \quad \text{Éq. I-6}$$

- $\gamma_t$  : coefficient total de diffusion qui comprend les pertes par diffusion dues aux pores et celles dues aux joints de grains.
- $e$  : épaisseur de l'échantillon.

À ces pertes optiques s'ajoutent celles dues à l'absorption ou la diffusion par des phases secondaires ou des inclusions.

Il s'ensuit que la transmission diminue très rapidement avec la concentration et la taille des défauts microstructuraux, en particulier pour des épaisseurs élevées, comme illustré sur la Figure I-5 représentant, dans le cas d'une alumine, l'influence de la taille des particules de phase secondaire (zircone) pour différents taux de porosité [6].

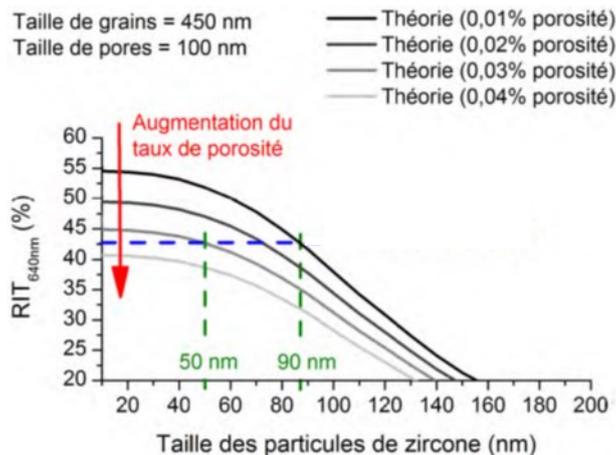


Figure I-5 : Simulation de la transmission d'une alumine dopée ZrO<sub>2</sub> (e = 0,88mm) en fonction de la taille des particules de zircon (phase secondaire) et à différents taux de porosité [6]

Pour les matériaux biréfringents, il faut en plus une taille de grains bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente afin de limiter les pertes par diffusion aux joints de grains (Théorie de Mie) [1].

En conséquence, ces sources de diffusion multiples établissent un *cahier des charges* très contraignant pour atteindre la transparence théorique. Les critères auxquels doit satisfaire le matériau transparent sont ainsi :

- *Grande pureté chimique* : absence d'impuretés ou de centres colorés pouvant induire des phénomènes d'absorption ou de diffusion au sein du matériau.
- *Pureté phasique* : le matériau doit être monophasé pour s'affranchir de toute variation d'indice de réfraction.
- *Porosité résiduelle minimale* : en pratique, le matériau doit posséder un taux de porosité bien inférieur à 0,05% et une taille de pores la plus petite possible (<100nm pour le domaine visible) [1].
- *Taille de grains* : pour les matériaux de structure **non cubique**, il faut limiter la diffusion aux joints de grains, dû à la biréfringence. La taille de grains devra ainsi être, soit élevée pour limiter le nombre de joints de grains (le monocristal étant le cas extrême d'une céramique transparente à grands grains), soit la plus petite possible pour des tailles de grains inférieures à  $\approx 3\mu\text{m}$  [6].
- *État de surface* : l'état de surface devra être aussi lisse que possible afin de limiter la diffusion par la rugosité de surface. Un bon état de surface peut être réalisé par différentes techniques d'usinage et de polissage.

Par ailleurs, comme indiqué dans l'Éq. I-5, une partie des pertes optiques sont dues au phénomène de réflexion à la surface de l'échantillon. Le terme  $R_s$  est directement lié à la différence

entre l'indice de réfraction  $n_2$  du matériau et celui du milieu extérieur  $n_1$  (pour l'air  $n_1 = n_0 = 1$ ). Dans le cas d'une mesure de transmission à incidence normale, la transmission maximum théorique ( $T_{max} = 1 - R_s$ ) peut être calculée comme suit :

$$T_{max} = \frac{2n_1n_2}{n_1^2+n_2^2} = \frac{2n_2}{1+n^2} \quad \text{Éq. I-7}$$

L'indice de réfraction va donc déterminer la transmission maximale du matériau, dans un milieu donné. Les matériaux avec un fort indice de réfraction vont nécessiter l'utilisation d'une couche anti-réflexion (ou d'un empilement de couches) d'indice(s) de réfraction intermédiaire(s) entre celui du milieu extérieur (air) et celui du matériau (cf. Figure I-6) afin de minimiser l'écart d'indice de réfraction à l'interface. Le matériau anti-réflexion doit, bien évidemment, être transparent dans la gamme de longueurs d'onde d'utilisation, être compatible chimiquement avec le matériau et posséder des propriétés thermomécaniques proches afin d'assurer à la couche une adhésion durable sans endommagement (écaillage, gonflement, craquelures....).

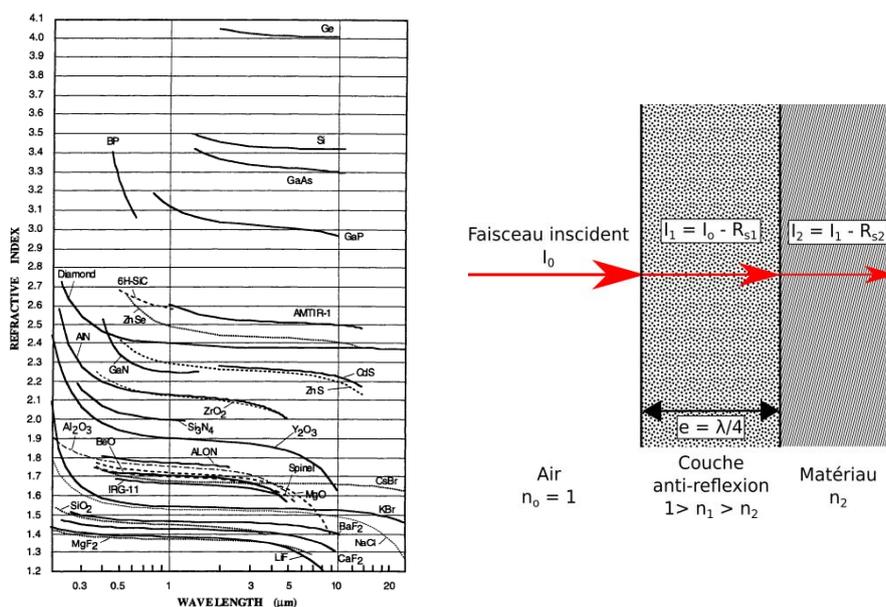


Figure I-6: À gauche : indice de réfraction de quelques matériaux transparents [7]. À droite : représentation schématique d'une couche anti-réflexion

### I.1.2. Fenêtres de transmission atmosphérique

La lumière peut être décrite, soit comme une onde électromagnétique caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda$  (la distance entre deux crêtes de l'onde) ou par sa fréquence  $\nu$  (le nombre d'oscillations par seconde), soit comme une particule (photon, particule sans masse ni charge électrique) selon la dualité onde-corpuscule. L'énergie associée au photon de lumière s'exprime selon la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad \text{Éq. I-8}$$

avec  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s, la constante de Planck et  $c = 2,997\,924\,58 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>, la célérité de la lumière dans le vide.

En spectroscopie, par convention, la lumière est caractérisée par le nombre d'onde  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  en cm<sup>-1</sup>, directement proportionnel à la fréquence ou à l'énergie du photon.

La répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou encore de leur énergie représente le spectre électromagnétique. Sur terre, une partie du rayonnement électromagnétique émis par le soleil est absorbée, diffusée ou réfléchi par notre atmosphère. Les régions du spectre électromagnétique utilisables ont été découpées en fenêtres de transmission (cf. Figure I-7) :

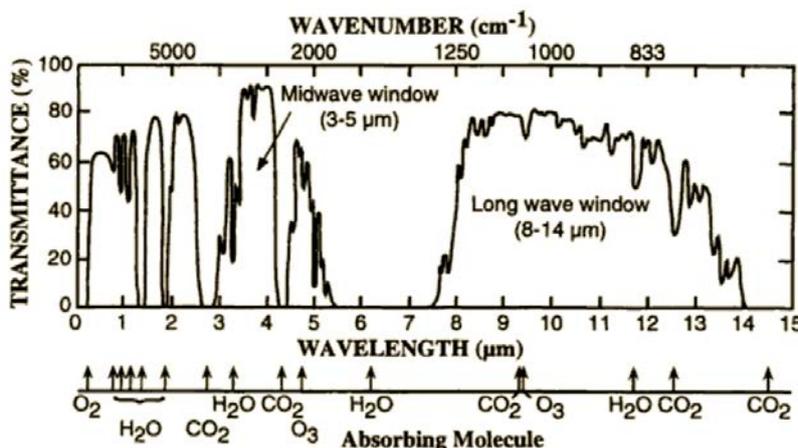


Figure I-7 : Spectre de transmission atmosphérique [4]

Des longueurs d'onde les plus courtes (hautes énergies) aux plus longues (faibles énergies), on distingue :

- La fenêtre du visible de 400nm à 800nm (0,4µm – 0,8µm) : c'est la partie du spectre électromagnétique visible pour l'œil humain, fixée par convention car elle dépend des individus.
- La fenêtre du proche infrarouge (Near InfraRed ou NIR, en anglais) entre 0,8µm et 2,5µm interrompue par plusieurs bandes d'absorptions atmosphériques dues aux molécules d'eau. Cette bande est invisible à l'œil nu, mais on peut, par exemple, observer l'émission d'une diode infrarouge de télécommande (≈ 0,9µm) avec la caméra d'un smartphone. Elle est utilisée dans les télécommunications ou pour la surveillance : la scène à observer est éclairée par des diodes infrarouges invisibles à l'œil nu et la caméra détecte la lumière réfléchi par les objets (cf. Figure I-8). Le verre classique (verre à vitre, verre borosilicate, verre de silice,

etc...), étant globalement transparent au rayonnement proche infrarouge (cf. Figure I-1), est le matériau de référence pour cette fenêtre de transmission.

- La fenêtre du moyen infrarouge (Mid-Wave InfraRed ou MWIR) de  $3\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$  qui permet la détection de corps chauds (réacteurs d'avions, géothermie). Cette fenêtre est par exemple utilisée pour la mesure de température sans contact par pyrométrie optique.
- La fenêtre de l'infrarouge lointain (Long Wave InfraRed ou LWIR) de  $8\mu\text{m}$  à  $14\mu\text{m}$  utilisée pour l'imagerie thermique.



Figure I-8 : Caméras infrarouges à "vision nocturne" vis-NIR (à gauche) et à vision thermique LWIR TESTO© (à droite)

Les fenêtres MWIR et LWIR sont parfois appelées fenêtres thermiques, car contrairement aux rayonnements visible ou NIR, elles ne correspondent pas à la réflexion d'un rayonnement émis par une source extérieure (soleil, lampe, diode, etc...) mais à l'émission de rayonnement infrarouge par l'objet appelée émission du corps noir.

### I.1.3. Émission du corps noir

Un corps noir est un objet théorique idéal qui absorbe toute l'énergie électromagnétique qui atteint sa surface. À température constante et thermiquement isolé de son environnement, d'après le second principe de la thermodynamique, il doit émettre la même quantité d'énergie, sous forme de rayonnement. Autrement dit, le corps noir est un absorbeur parfait qui ne réfléchit ni ne transmet aucun rayonnement mais aussi un émetteur parfait dont la surface ne réabsorbe aucun rayonnement émis. Les corps réels ne sont pas aussi parfaits, on parle alors de corps gris. Par exemple une feuille de papier blanc représente environ 93% de l'émission d'un corps noir alors que le corps humain en représente 98%.

L'énergie émise par un corps noir est appelée exitance (ou émittance). D'après la loi de Stefan-Boltzmann, elle est définie comme étant la puissance totale rayonnée par unité de surface dans le demi-espace libre du corps noir. Elle est fonction de la température :

$$\text{Exitance} = M = \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,670 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \quad \text{Éq. I-9}$$

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

On désigne par  $M_\lambda$ , l'exittance (ou émittance) spectrale, la puissance émise par un corps noir par unité de surface et en fonction de la longueur d'onde. Elle est formulée par la distribution de Planck et s'exprime en  $W.m^{-2}.\mu m^{-1}$  lorsque la longueur d'onde est exprimée en micromètre :

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

En pratique, un corps noir émet dans une large gamme spectrale dont le maximum d'émission est donné par la loi de déplacement de Wien, pour les températures supérieures à 100K :

$$\lambda_{max}(\mu m) \approx \frac{2,878 \times 10^3}{T(K)} \quad \text{Éq. I-11}$$

On voit ainsi, d'après la Figure I-9 et l'Éq. I-10, que lorsque la température augmente, l'émittance augmente et le pic d'émittance se déplace vers les longueurs d'ondes plus courtes (de l'IR au visible). Par exemple, un corps humain ( $\approx 300K$ ) émettra dans l'infrarouge lointain (8-14 $\mu m$ ) avec, d'après l'Éq. I-11, un maximum d'émission à 9,3 $\mu m$ . En revanche, les gaz à environ 773K (500°C) émis par un moteur à réaction auront leur émission dans l'infrarouge moyen (3-5 $\mu m$ ) avec un maximum à 3,7 $\mu m$ .

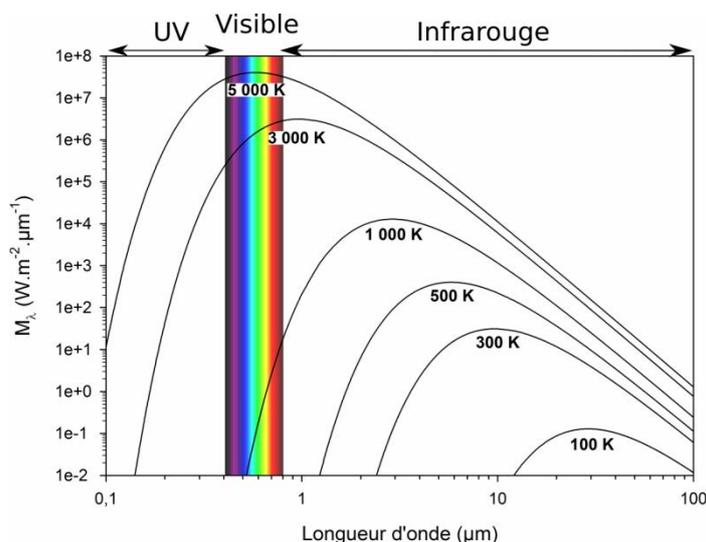


Figure I-9: Distribution de Planck de la lumière émise par un corps noir (axes logarithmiques)

L'exittance totale est donnée par l'aire sous les courbes de distribution de Planck. On peut, de la même manière, calculer l'exittance dans un intervalle de longueurs d'onde, comme étant l'aire sous la courbe dans cet intervalle :

$$Exitance\ totale = \int_0^{\infty} M_{\lambda} d\lambda \qquad Exitance(\lambda_1 \text{ à } \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_{\lambda} d\lambda \qquad \text{Éq. I-12}$$

On peut ainsi comparer les énergies émises par un corps noir en fonction de sa température dans les différentes fenêtres de transmission atmosphérique. D'après le Tableau I-1, on voit qu'à température ambiante, l'exitance est la plus importante dans l'infrarouge lointain. Vers 600K, les deux fenêtres MWIR et LWIR (3-5 et 8-14µm) ont des exitances comparables. À 2000K, l'exitance est très nettement supérieure dans l'infrarouge moyen à celle dans l'infrarouge lointain.

Tableau I-1: Exitance d'un corps noir à différentes températures dans les fenêtres IR thermiques [5]

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

Certains dispositifs d'imagerie thermique dans l'infrarouge lointain sont limités au domaine spectral 8-10µm par leur détecteur ou leur fenêtre. Lorsque l'on compare les énergies disponibles sur cette fenêtre réduite à celles disponibles sur l'intégralité de la fenêtre 8-14µm, on constate que :

- plus des deux tiers de l'énergie est perdue à température ambiante
- respectivement 49% et 58% de l'énergie est perdue à 600K et 2000K

Cette perte en énergie se traduit par une résolution plus faible des dispositifs d'imagerie thermique utilisant cette fenêtre réduite et démontre l'intérêt des matériaux transmettant jusqu'à 14µm.

## 1.2. Matériaux pour l'optique infrarouge – Intérêts des céramiques

Nous aborderons dans cette partie les matériaux céramiques transparents dans l'infrarouge, notamment ceux capables de couvrir les fenêtres de transmission atmosphérique 3-5 $\mu$ m et/ou 8-14 $\mu$ m. Une comparaison des différents matériaux existants présente, au préalable, les céramiques comme une rupture technologique majeure dans le domaine des matériaux optiques face aux conventionnels verres et monocristaux (fluorures, chalcogénures par exemple [8]).

### 1.2.1. Comparaison des matériaux utilisés pour l'optique infrarouge

Le Tableau I-2 compare les propriétés optiques et thermomécaniques des principaux matériaux existants, monocristaux, verres et céramiques, pour l'optique IR.

Tableau I-2 : Principaux verres, monocristaux et céramiques pour l'optique IR

Matériau	Structure (Procédé)	Fenêtre Optique <sup>1</sup> ( $\mu$ m)	Stabilité thermique ( $^{\circ}$ C)	Dureté Knoop ( $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ )	Ténacité ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )	Coefficient de dilatation ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	Module d'Young (GPa)
MgO (Crystran Ltd.)	Monocristal	0,23-9	2800 <sup>2</sup>	692	/	10,8	249
MgF <sub>2</sub> (Crystran Ltd.)	Monocristal ou céramique	0,12-9,5	500-800 <sup>3</sup>	415	/	13,7 (II) 8,9 (L)	138
CaF <sub>2</sub> (Crystran Ltd.)	Monocristal	0,13-12,5	600-800 <sup>3</sup>	158	0,5	18,9	76
Ge (Crystran Ltd.)	Monocristal	1,8-23	100 <sup>4</sup>	780	0,7	6,1	103
GaAs (Crystran Ltd.)	Monocristal	0,9-18,5	450 <sup>4</sup>	750	0,4	5,7	84,8
GaP (Sigma Aldrich)	Monocristal	0,6-11	640 <sup>4</sup>	850	0,9	5,3	/
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Surmet)	Céramique (Frittage)	0,25-6,5	2135 <sup>2</sup>	1650	1,5	14,6	276
Diamant (Diamond Materials)	Polycristallin (CVD)	0,3-2 6-100	700 <sup>3</sup>	5700-10.400	2-8	1,0 (@300K) 4,4 (@700K)	1050
ZnS (II-VI Inc.)	Polycristallin (CVD)	0,55-13	450 <sup>3</sup>	210-240	1,0	6,8	74,5
ZnS Multispectral (II-VI Inc.)	Polycristallin (CVD+HIP)	0,35-14	450 <sup>3</sup>	150-160	0,5-1,0	6,5	85,5
ZnSe (II-VI Inc.)	Polycristallin (CVD)	0,5-22	350 <sup>3</sup>	105-120	0,3-0,5	7,6	67,2
Ge <sub>33</sub> As <sub>12</sub> Se <sub>55</sub> Glass (AMTIR1®, Amorphous Materials, Inc.)	Verre (Fusion)	0,75-14	300 <sup>3</sup>	170	/	12	21,5
Ge <sub>22</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>58</sub> Glass (GASIR1®, Umicore)	Verre (Fusion)	1-14	250 <sup>3</sup>	170	/	17	18

<sup>1</sup> Transmission  $\geq$  10%

<sup>2</sup> Température de fusion

<sup>3</sup> Oxydation sous air humide – sous air sec

<sup>4</sup> Absorption par le gap

L'intérêt des matériaux transparents polycristallins par rapport aux verres et monocristaux repose sur deux critères principaux :

- *Les propriétés thermomécaniques :*

À conditions d'utilisations équivalentes, les céramiques présentent des propriétés thermomécaniques et une dureté supérieures à celles des verres. Par rapport aux monocristaux, à matériau équivalent, l'utilisation de céramiques polycristallines permet généralement une augmentation de la dureté et de la ténacité [1].

- *Les méthodes d'élaboration :*

Les monocristaux étant élaborés par des méthodes de tirage ou de croissance à haute température, leur élaboration est particulièrement longue et coûteuse. De plus, ils ne permettent que la réalisation de formes simples et nécessitent un usinage coûteux. Les méthodes d'élaboration des céramiques (métallurgie des poudres) permettent une réduction des temps et des coûts de production et l'obtention de formes plus complexes.

### **1.2.2. Matériaux céramiques pour l'optique infrarouge 3-5 $\mu$ m et 8-14 $\mu$ m**

Comme expliqué précédemment (cf. paragraphe 1.1.1.2), pour étendre la fenêtre de transmission de l'UV-visible à l'infrarouge, il faut diminuer les énergies de vibration en jouant sur la masse réduite des atomes et/ou sur la constante de force des liaisons atomiques. Concrètement, cela passe par l'utilisation de matériaux constitués d'atomes plus lourds comme Ge, Ga, As, les chalcogènes (éléments de la colonne VI du tableau périodique, oxygène exclu) ou les halogènes (éléments de la colonne VII) et possédant des énergies de liaison plus faibles (différences d'électronégativité plus faibles).

Nous avons listé, ci-après, les caractéristiques des principaux matériaux céramiques couvrant (au moins partiellement) les deux fenêtres 3-5 $\mu$ m et 8-14 $\mu$ m.

#### *1.2.2.1. Germanium (Ge)*

Le germanium est le matériau de référence pour des applications dans l'infra-rouge lointain. Il présente une grande fenêtre de transmission de 1,8 $\mu$ m à 23 $\mu$ m (cf. Figure I-10) permettant son utilisation comme fenêtre multi-spectrale (3-5 et 8-14 $\mu$ m). Son indice de réfraction élevé ( $n = 4$ ) et sa très faible variation d'indice en fonction de la longueur d'onde permettent de fabriquer des optiques très minces. Les fenêtres de germanium nécessitent des traitements antireflets pour minimiser les pertes optiques par réflexion. Cependant, son faible gap (0,7eV) entraîne de fortes absorptions dans l'infrarouge au-delà de 100°C ou sous illumination (intense) dans le visible et le proche IR ( $\lambda \leq 1,7\mu\text{m}$ )

[5]. Il ne peut donc pas être utilisé comme dôme de missile, à des températures supérieures à 100°C et des altitudes où l'intensité du rayonnement solaire UV-Visible est élevée.

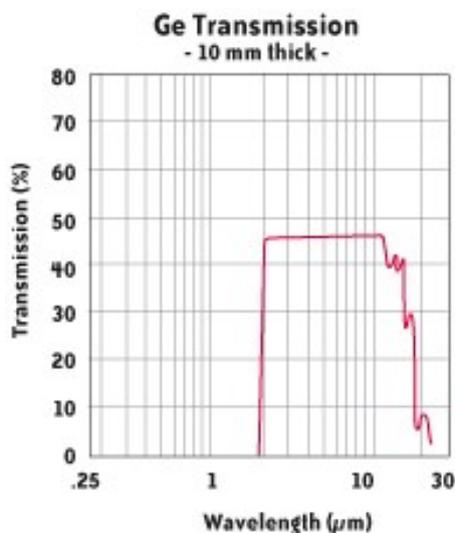


Figure I-10 : Spectre de transmission IR d'une lentille commerciale en germanium monocristallin sans coating (II-VI Infrared, USA)

De structure cubique (type diamant), il ne présente pas de biréfringence. Il est commercialement disponible sous formes monocristalline ou polycristalline. Cependant la forme polycristalline, moins chère du fait de son procédé de fabrication, présente une plus grande inhomogénéité d'indice de réfraction et de coefficient d'absorption que la forme monocristalline [9]. Sa transmission est donc moins élevée. C'est par ailleurs un élément rare dont le prix est élevé, indépendamment de sa méthode d'élaboration.

#### 1.2.2.2. Arséniure de gallium (GaAs)

L'arséniure de gallium est un semi-conducteur « à grand gap » (1,4eV) [10], par rapport au Ge, qui présente une excellente transmission de 1μm à 15μm. Cela permet son utilisation en tant que fenêtre multi-spectrale (3-5 et 8-14μm). Sa température d'utilisation est cependant limitée en-dessous de 450°C. Son indice de réfraction est élevé ( $n = 3,2$ ) et il présente de mauvaises propriétés de résistance à la pluvio-érosion, nécessitant des traitements anti-réflexion et protecteur. Il est de plus très onéreux en raison du gallium, moins abondant encore que le germanium, et la présence d'arsenic entraîne des effets majeurs sur la santé humaine.

De structure cubique (type blende), GaAs ne présente pas de biréfringence. Il est disponible commercialement sous forme monocristalline, issu de procédés de tirage de types Czochralski ou Bridgman.

### 1.2.2.3. Phosphure de gallium (GaP)

Le phosphure de gallium est un matériau multi-spectral avec une fenêtre de transmission de 0,6 $\mu$ m à 11 $\mu$ m qui ne couvre que partiellement la fenêtre LWIR. De gap relativement élevé (2,2eV), il peut être utilisé jusqu'à 640°C. Il présente de plus une grande résistance aux chocs thermiques en raison d'un coefficient de dilatation thermique modéré et d'une grande conductivité thermique ( $\alpha = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $k = 110 \text{ W/m.K}$ ). Son indice de réfraction est relativement élevé ( $n = 3 \text{ à } 4$ ) [11] limitant sa transmission à 60% dans l'infrarouge sans traitement anti-réflexion. La variation importante de son indice de réfraction avec la température peut causer des distorsions en cas de gradients thermiques sur la fenêtre ainsi qu'une forte dispersion chromatique, dans le visible et le proche IR. Sa résistance à la pluvio-érosion est similaire à celle du ZnS CVD [5]. Les optiques de GaP nécessitent des revêtements anti-réflexion et de protection.

De structure cubique (type blende), il ne présente pas de biréfringence. Il est disponible commercialement sous forme monocristalline. Le gallium étant un élément rare, ces optiques sont très onéreuses.

### 1.2.2.4. Diamant (CVD)

Le diamant est presque le matériau parfait pour les applications de fenêtres infrarouges dans des environnements sévères. Il possède des propriétés de dureté ( $HV = 9000 \text{ kgf/mm}^2$ ) et de ténacité (2-8 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ) [5] inégalées, ainsi que le coefficient d'expansion thermique le plus faible de toute la famille des matériaux pour l'infrarouge ( $\alpha = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), et enfin, une conductivité thermique exceptionnelle ( $k(\text{diamant}) = 2000 \text{ W/m.K}$  pour comparaison  $k(\text{Cu}) = 400 \text{ W/m.K}$ ). Il possède de plus une grande stabilité chimique. Il est cependant sensible à l'oxydation à haute température.

D'un point de vue optique, le diamant est là encore exceptionnel. La symétrie du cristal est telle que les atomes n'absorbent pas l'énergie du champ électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge lointain. Cela est dû au fait que la transition fondamentale est interdite (absorption des phonons) et que les première et deuxième harmoniques sont relativement faibles. De gap très élevé (5,5eV) [10], il est transparent dès l'UV à 250nm et sa transmission est continue dans le visible et l'infrarouge lointain. Il présente cependant une bande d'absorption intrinsèque dans la gamme 3-5 $\mu$ m (cf. Figure I-11) donc son application dans le domaine MWIR est limitée à des couches minces, protectrices d'optiques 3-5 $\mu$ m. Son indice de réfraction ( $n = 2,4\text{-}2,5$ ) lui confère une transmission maximale théorique de 70%.

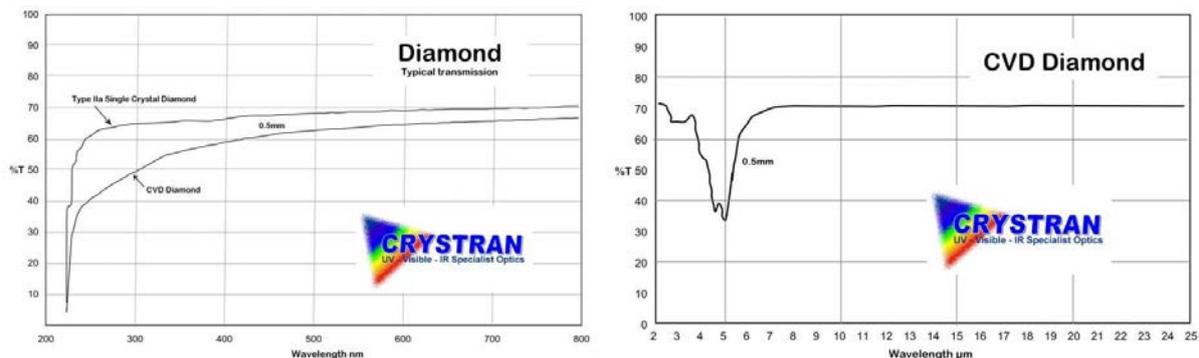


Figure I-11 : Spectres de transmission UV-Visible et IR d'un diamant CVD commercial de type IIa (Crystaran Ltd, UK)

Le diamant optique est polycristallin et produit par CVD. Ces méthodes CVD servent aussi bien à la production de pièces massives (fenêtres, dômes) qu'au dépôt de couches de protection pour des matériaux transparents (Vis, IR) plus mous [5,12–17].

Différentes méthodes sont utilisées afin de décomposer les gaz précurseurs en radicaux hautement réactifs comme : le chauffage à l'arc (électrique) [5,18], le chauffage par filament incandescent [13–15,17–22], la torche acétylène (flame methods) [17,23,24], la torche plasma induite ou laser [22,25–27] et enfin le chauffage micro-onde [12,16,17,28–32]. Dans cette dernière méthode, la croissance du diamant se fait à basse pression [33] et basse température (950°C/0,2bar) sur un substrat de silicium (isostructural) par décomposition assistée par micro-ondes du méthane (CH<sub>4</sub>). Cette décomposition est réalisée dans une atmosphère très contrôlée (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar) afin de favoriser la décomposition du CH<sub>4</sub> (par opposition à sa combustion) d'une part et d'autre part de favoriser la phase diamant par rapport à la phase graphite à basse pression et basse température. Ces conditions permettent une croissance du diamant sur le substrat de silicium d'environ 0,1-10 µm/h [5]. Après plusieurs jours voire semaines de dépôt (en fonction de l'épaisseur visée), on obtient des pièces massives en diamant polycristallin, constituées de grains de taille submicronique à proximité du substrat (appelé surface de nucléation) et de tailles de plus en plus larges lorsque l'on s'en éloigne. Ces pièces doivent être polies car leur surface est extrêmement irrégulière. L'usinage et le polissage du diamant représentent une part importante du coût de fabrication à cause de sa dureté extrême qui nécessite un outillage coûteux.

#### 1.2.2.5. Sulfure et séléniure de zinc (ZnS et ZnSe)

Le sulfure et le séléniure de zinc sont des matériaux multi-spectraux à grand gap (3,6eV et 2,82eV respectivement) dont les fenêtres de transmission sont de 0,3-12µm et de 0,5-21µm, respectivement. De structure cubique, ces matériaux ne présentent pas de biréfringence. La température maximum d'utilisation de ZnS, sans absorption due au gap, est de l'ordre de 800°C. La gamme de transmission de ZnSe couvre l'intégralité des fenêtres atmosphériques mais il présente

une très mauvaise résistance à la pluvio-érosion et une mauvaise résistance aux chocs thermiques. Un usage en environnement sévère nécessiterait une épaisse couche de protection (200~1000 $\mu\text{m}$ ) ainsi qu'un traitement anti-réflexion ( $n = 2,3-2,6$ ).

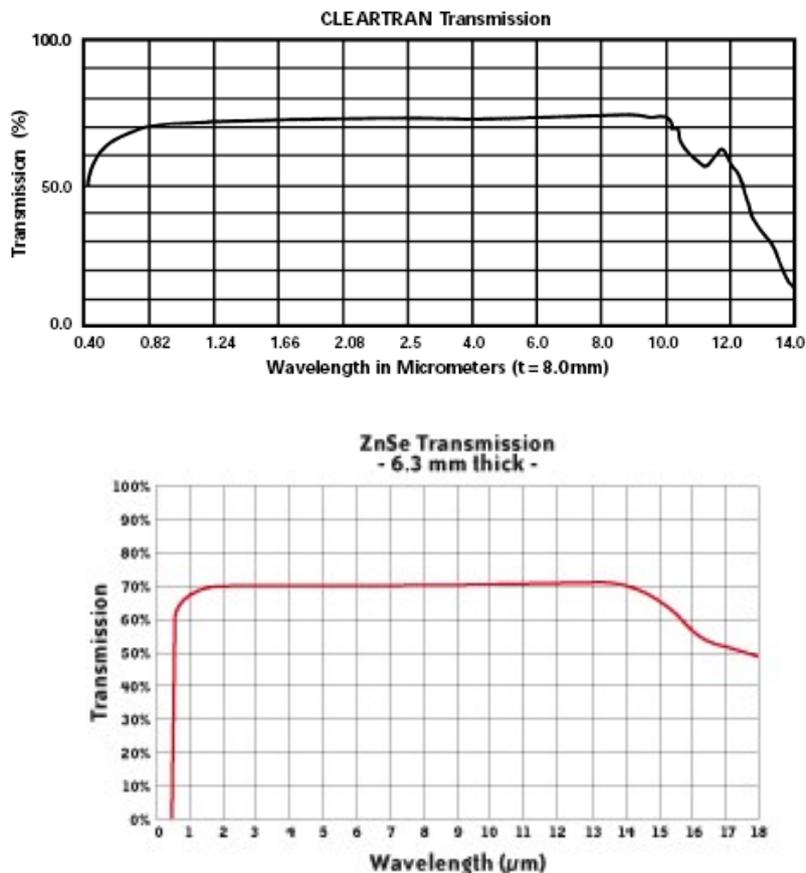


Figure I-12 : Spectres de transmission du ZnS Cleartran™ (CVD-HIP, Rohm and Haas Company) et du ZnSe (CVD, II-VI Infrared, USA)

Trois produits commerciaux existent pour le ZnS, appelés Standard Grade (CVD), Multispectral ou Cleartran™ (CVD-HIP) et Elemental™. Ils sont synthétisés par CVD suivi ou non d'un post-traitement HIP [34–36]. Ils possèdent tous les trois une excellente transmission dans la gamme 8-10 $\mu\text{m}$ , au-delà de laquelle apparaissent les absorptions multiphonons. Le Standard Grade présente une bande d'absorption et une perte en transmission par diffusion dans le visible, à l'inverse des grades Multispectral et Elemental qui transmettent dans le visible (cf. Figure I-12). Le ZnS possède une meilleure résistance aux chocs thermiques mais sa résistance à la pluvio-érosion reste faible, en particulier pour les grades multi-spectraux à gros grains élaborés par HIP [37]. Son utilisation nécessite un traitement anti-réflexion et de protection. Même si des recherches sont menées sur la fabrication d'optiques de ZnS par frittage de poudres [4,38–40], il n'existe pas, à l'heure actuelle, de céramiques polycristallines commerciales de ZnS à grains fins présentant des propriétés thermomécaniques accrues.

### I.2.3. Choix du matériau $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ - Motivations

À l'heure actuelle, il n'existe pas d'applications commerciales de matériaux de la famille des sulfures ternaires de type  $\text{MLa}_2\text{S}_4$  avec  $M = \text{Ca} ; \text{Ba} ; \text{Sr} (\text{Mg}, \text{Pb})$ . Cependant ces sulfures présentent de nombreux atouts comme matériaux pour l'optique :

- Ils cristallisent dans une maille cubique, donc sont optiquement isotropes.
- Leur domaine de transparence s'étend du visible ( $0,5\mu\text{m}$ ) à  $14\mu\text{m}$ .
- Leur réfractarité ( $T_f > 1500^\circ\text{C}$ ) leur confère une bonne résistance à des températures élevées.

Le Tableau I-3 compare les propriétés optiques et mécaniques du composé  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  à celles de produits IR existants notamment les chalcogénures  $\text{ZnS}$  et  $\text{ZnSe}$  couvrant une fenêtre optique comparable. On observe que  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  couvre l'intégralité de la fenêtre atmosphérique 8- $14\mu\text{m}$ . Cela permet l'utilisation de détecteurs IR bas coûts, non refroidis.  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  possède de plus une dureté significativement supérieure au  $\text{ZnS}$ , et a fortiori au  $\text{ZnSe}$ , qui suppose une meilleure résistance à la pluvio-érosion. Son indice de réfraction ( $n \approx 2,5$  à  $10\mu\text{m}$  [36,41]) lui confère une transmission maximale théorique de 69%, équivalente à celle du  $\text{ZnSe}$ .

Tableau I-3 : Comparaison des propriétés optiques et mécaniques de céramiques IR [5]

Matériau	$T_{\text{fusion}}$ (°C)	Fenêtre optique ( $\mu\text{m}$ )	Indice de réfraction ( $n / T_{\text{max}}$ à $\lambda$ )	Dureté Knoop ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	Résistance mécanique (MPa)
ZnS	1020 <sup>1</sup>	0,4-12	2,21 / 75% à $9\mu\text{m}$	160-250	70-100
ZnSe	1425 <sup>1</sup>	0,5-14	2,41 / 71% à $9\mu\text{m}$	105	50
$\text{MgF}_2$	1263	0,11-9	1,35 / 96% à $4\mu\text{m}$	580	100-150
$\text{CaF}_2$	1151	0,13-12	1,41 / 94% à $4\mu\text{m}$	160	55
$\text{CaLa}_2\text{S}_4$	1810	0,5-14	2,5 / 69% à $10\mu\text{m}$	500	106

<sup>1</sup> transition de phase (blende → wurtzite)

Les données de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , reportées dans le Tableau I-3, sont issues de premiers travaux menés, dans les années 80, par le Naval Weapons Center conjointement avec Raytheon (USA) ainsi que par le Royal Signals and Radar Establishment (UK) pour concurrencer le  $\text{ZnS}$  pour l'application dômes. Des optiques de bonnes qualités, par rapport au spectre de référence du monocristal (de  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ ), furent obtenues (cf. Figure I-13) mais la reproductibilité ne fut jamais totalement maîtrisée. C'est pourquoi, ce matériau ne fut jamais commercialisé.

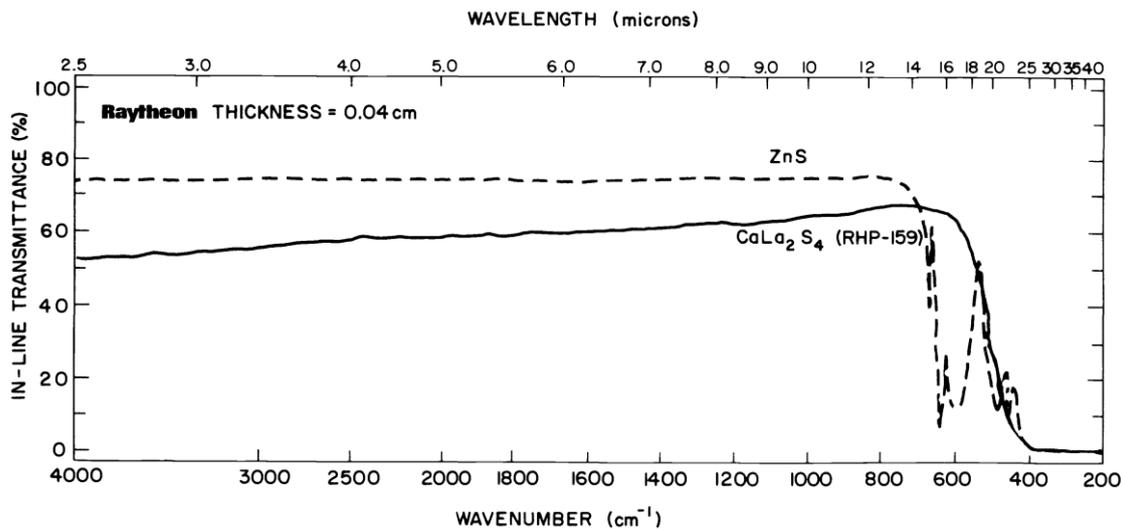


Figure I-13 : Comparaison des spectres de transmission de ZnS et de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (Post-HIP) [42]

La seule transmission mesurée sur monocristal, reportée dans la littérature, a été réalisée sur un monocristal de  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  obtenu par Kamarzin et al [43] (cf. Figure I-14). Ce spectre peut servir de référence pour le spectre de transmission théorique de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  car le composé est isostructural et de propriétés optiques proches (même fenêtre de transmission et indice de réfraction comparable).

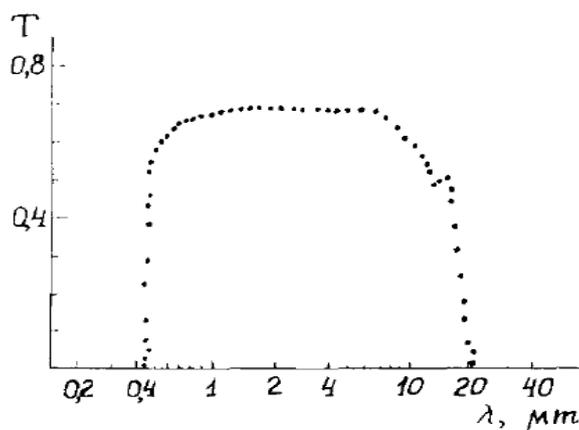


Figure I-14 : Transmission optique d'un monocristal de  $\text{La}_2\text{S}_3$  de  $315\mu\text{m}$  d'épaisseur

### 1.3. Présentation de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

$\text{CaLa}_2\text{S}_4$  est un composé de la famille des chalcogénures de terres rares de type  $\text{MLn}_2\text{X}_4$  avec M : élément alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba et éventuellement Mg), Ln : élément de terre rare et X : élément chalcogène (S, Se ou Te). Ses propriétés, entre autres optiques, découlent des environnements électroniques et des paramètres structuraux propres à cette famille, que nous décrirons dans une première partie.

Le Tableau I-4 présente les principales caractéristiques physico-chimiques de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  :

Tableau I-4: Caractéristiques physico-chimiques de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  [42,44–46]

Structurale	Groupe d'espace	$I\bar{4}3d$
	Paramètre de maille (Å)	8,683
	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,61
Thermique	Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1810
	Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	14,8
	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	1,6
Mécanique	Dureté Vickers ( $\text{kg.mm}^{-2}$ )	580
	Résistance mécanique (MPa)	106
	Module de Young (GPa)	95,8
	Coefficient de Poisson	0,26
Optique	Fenêtre de transparence ( $\mu\text{m}$ )	0,5-14
	Indice de réfraction (à $10\mu\text{m}$ )	2,54
	Coefficient d'absorption à $10\mu\text{m}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,12

Puis nous présenterons un état de l'art des travaux réalisés sur la synthèse de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , d'une part et sur le frittage de céramiques  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , d'autre part.

#### 1.3.1. Les chalcogénures de terres rares

Les chalcogénures de lanthanides forment un groupe homogène et présentent des propriétés très voisines, en particulier de nombreux isomorphismes. C'est pourquoi nous présenterons, dans un premier temps, les coordinences et environnements électroniques privilégiés par cette famille de matériaux.

Dans une seconde partie, nous focaliserons notre propos sur le système particulier du sesquisulfure de lanthane ( $\text{La}_2\text{S}_3$ ) et présenterons ses différents polymorphes.

Enfin, nous décrirons le système ternaire  $\text{MLa}_2\text{S}_4$  (M = Ca, Sr ou Ba) et le mécanisme de la solution solide que CLS forme avec le(s) chalcogène(s) de lanthane décrit(s) précédemment.

##### 1.3.1.1. Coordinences et environnements électroniques des terres rares

Les chalcogénures de formule générale  $\text{Ln}_n\text{X}_b$  avec Ln représentant la terre rare et X le chalcogène (S, Se ou Te) présentent deux environnements électroniques privilégiés : un environnement dérivé du prisme triangulaire et un environnement dérivé de l'octaèdre. Les

environnements dérivés du prisme triangulaire sont générés par l'addition d'atome(s) sur le plan équatorial du prisme, en avant des faces latérales, comme représenté sur la Figure I-15. On obtient alors des prismes mono-, bi- ou tri-capés.

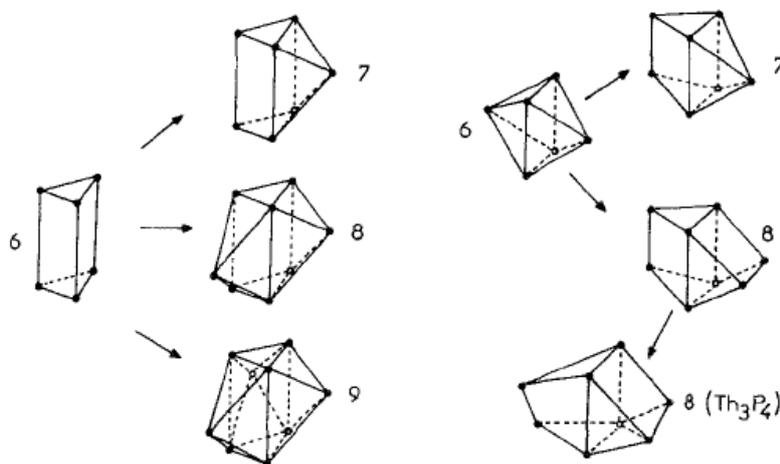


Figure I-15 : Représentation schématique des environnements prismatiques et octaédriques mono-, bi- et tri-capés

L'octaèdre (coordination 6) est l'environnement exclusif des ions de terres rares  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  et  $\text{Sc}^{3+}$ . Pour les autres éléments de terres rares, l'un des sommets de l'octaèdre est substitué par deux chalcogènes contigus parallèlement au plan carré qui contient l'ion de terre rare (coordination 7). La distance entre ces deux atomes est comprise entre 3,20Å et 3,40Å pour le soufre contre une distance de 3,60Å à 3,90Å dans des conditions normales pour deux atomes de soufre non liés. Dans le cas de la structure  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , de coordination 8, le second sommet de l'octaèdre est lui aussi substitué par un dimère de chalcogène et le plan-carré est déformé (cf. Figure I-16).

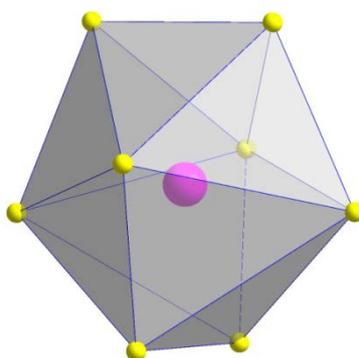


Figure I-16 : Polyèdre de coordination de la structure  $\text{Th}_3\text{P}_4$  (coordination 8) avec l'anion en jaune et le cation en violet

### 1.3.1.2. Chalcogénures binaires $\text{Ln}_2\text{X}_3$ ( $\text{Ln}$ = terres rares ; $\text{X}$ = S, Se et Te)

Les chalcogénures binaires de composition  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  présentent une grande variété de types structuraux en fonction de l'élément de terre rare. Celle-ci est due aux changements d'environnement des ions de terres rares existant entre le lanthane et le lutécium. De plus, ces

environnements de basse symétrie (à l'exception de l'Yb<sup>3+</sup> et du Lu<sup>2+</sup> en environnement octaédrique) génèrent des structures complexes et de nombreux polymorphismes. Les tellurures et les séléniures ont des structures équivalentes, en revanche, elles peuvent être différentes de celles rencontrées avec les sulfures [47]. La Figure I-17 présente les différents types cristallins rencontrés dans les sulfures et séléniures de terres rares de composition Ln<sub>2</sub>X<sub>3</sub>.

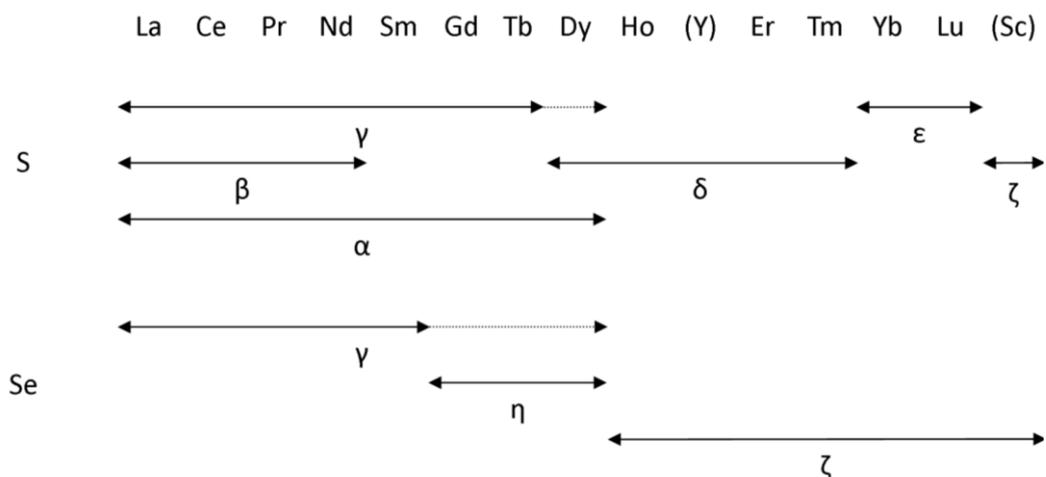


Figure I-17 : Types cristallins rencontrés dans les sulfures et séléniures de terres rares (+ Y et Sc) de composition Ln<sub>2</sub>X<sub>3</sub> [48]

Des lettres grecques ont été attribuées aux différentes phases découvertes par Flahaut et al. [48]. Les structures des chalcogénures de terres rares ont été déterminées dans les années 60 par des groupes français (Flahaut, Guittard, Laruelle, Golabi, Besançon, Carré [47–54]) et américains (Zachariasen, Eastman, Sleight [55–59]). Concernant le sulfure de lanthane (La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), trois variétés allotropiques ont été observées : α-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

- Phase α :

La maille est de structure orthorhombique et de groupe d'espace *Pnma* [53]. La transition vers la phase β s'opère aux alentours de 900°C :



Le composé est de couleur rouille, strictement stœchiométrique et stable à basse température. Les valeurs des paramètres de maille sont : a = 7,66Å ; b = 4,22Å et c = 15,88Å et la masse volumique théorique vaut : ρ = 4,81 g.cm<sup>-3</sup> [53,60].

- Phase β :

Ce composé est de structure quadratique et appartient au groupe d'espace *I(4<sub>1</sub>/a)cd*. Il s'agit en réalité d'un oxysulfure de type La<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O. L'oxygène est en position spéciale *8a* au centre de tétraèdres réguliers de terre rare (cf. Figure I-18). Il peut être substitué par le soufre selon la formule suivante : La<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O<sub>(1-x)</sub>S<sub>x</sub> avec x pouvant être très proche de 1 d'où la formule β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [61–63]. Cette

substitution induit un élargissement du tétraèdre de coordination du site et donc une modification du paramètre de maille en fonction de x [64,65] :

$$a = 15,36\text{\AA} \quad (x = 0)$$

$$a = 15,62\text{\AA} \quad (x \approx 1)$$

$$c = 20,41\text{\AA} \quad (x = 0)$$

$$c = 20,62\text{\AA} \quad (x \approx 1)$$

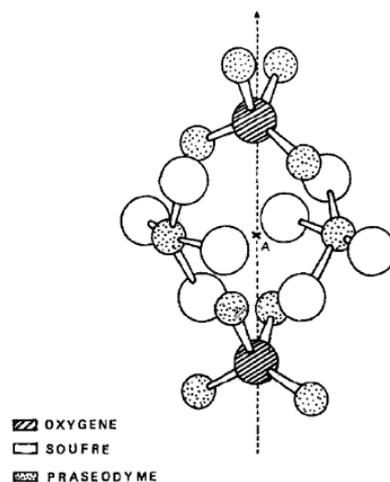


Figure I-18: Environnement électronique de l'oxygène dans le composé  $Pr_{10}S_{14}O$  isostructural de  $La_{10}S_{14}O$  [64]

D'après la littérature [51,52,54,64–67], la concentration minimale d'oxygène nécessaire à la formation de la phase  $\beta-La_2S_3$  est de l'ordre de 500 ppm (soit  $x = 0,94$ ) et la couleur évolue du jaune au rouge-orangé avec l'enrichissement en oxygène. La phase est d'autant plus stable (par rapport aux phases  $\alpha$  et  $\gamma-La_2S_3$ ) que la teneur en oxygène est élevée.

- Phase  $\gamma$  :

C'est la phase stable à haute température pour toutes les terres rares, du lanthane au dysprosium (Eu exclu). Elle est obtenue selon la transition haute température :



L'environnement de la terre rare est très spécifique et n'est également observé que dans la phase «  $\beta-La_2S_3$  ». C'est un environnement 8-octaédrique déformé, la terre rare étant au centre d'un dodécaèdre triangulaire formé par deux tétraèdres reliés par une face avec un des deux tétraèdres orienté à  $90^\circ$  de son homologue (cf. Figure I-16).

La phase  $\gamma-Ln_2S_3$  est la structure des sulfures binaires de terres rares qui présente les meilleures caractéristiques pour des applications optiques. Sa structure cristalline cubique centrée de type  $Th_3P_4$  (groupe d'espace  $I\bar{4}3d$ ) exclut les pertes optiques dues à l'anisotropie cristalline. Son paramètre de maille a pour valeur  $a = 8,731\text{\AA}$  [68]. La structure est lacunaire en cations avec 16 atomes de soufre et  $10 + 2/3$  atomes de terre rare par maille [55,56] organisés statistiquement de sorte qu'en moyenne une position cationique sur 12 se trouve vacante.

Le comblement des lacunes cationiques par des ions  $\text{Ln}^{3+}$  excédentaires forme une solution solide entre la composition  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}_{8/3}[\ ]_{1/3}\text{S}_4$ ) et la composition  $\text{Ln}_3\text{S}_4$ .

Pour la composition  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , la neutralité électrique étant respectée, le composé possède une grande résistivité électrique due à des liaisons strictement ioniques. Dans le cas de la composition  $\text{Ln}_3\text{S}_4$ , les charges excédentaires induisent la formation de liaisons de type ionique entre les ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{S}^{2-}$  et de type métallique entre les ions  $\text{La}^{3+}$  [68,69]. Ces dernières sont responsables d'absorptions incompatibles avec des applications optiques infrarouges.

### 1.3.1.3. Chalcogénures ternaires $\text{MLn}_2\text{X}_4$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Les composés  $\text{MLn}_2\text{X}_4$  (avec  $M = \text{Ca}, \text{Sr}$  ou  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ln} =$  terres rares et  $X =$  éléments chalcogènes) sont généralement isostructuraux du chalcogénure binaire correspondant  $\text{Ln}_2\text{X}_3$ . Ainsi les sulfures  $\text{MLn}_2\text{S}_4$  sont majoritairement de type structural  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , du lanthane au dysprosium [47].

La solution solide entre les compositions  $\text{MLn}_2\text{S}_4$  et  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  est totale pour le lanthane. Puisque l'insertion du cation alcalino-terreux  $M^{2+}$  dans la structure des sulfures binaires de terres rares de type  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  n'entraîne pas l'apparition de raies supplémentaires sur les diagrammes de diffraction des rayons X, on peut conclure que l'ion  $M^{2+}$  et l'ion de terre rare  $\text{Ln}^{3+}$  occupent, de manière statistique, le même site cationique du groupe d'espace  $\bar{I}43d$  comme représenté sur la Figure I-19 [48,69].

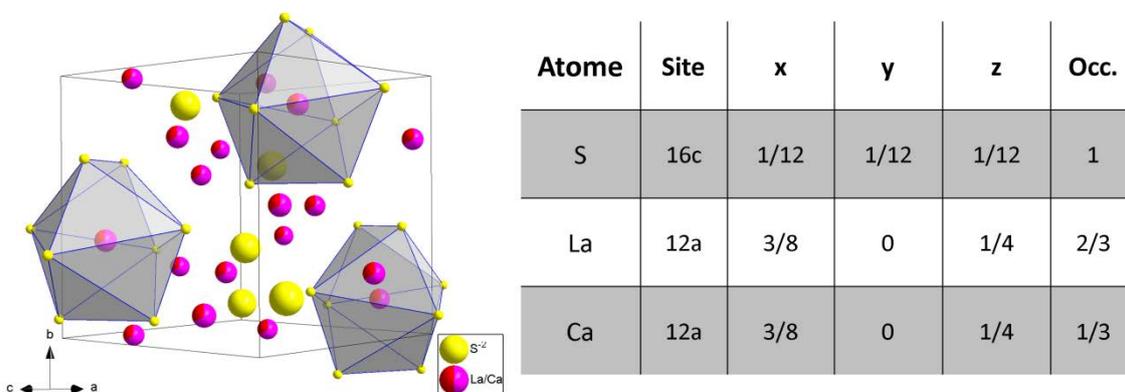


Figure I-19 : Maille élémentaire et positions atomiques de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

Du fait de la présence de Ca de rayon plus petit ( $r_{\text{Ca(II)}} = 1,025\text{\AA}$  et  $r_{\text{La(III)}} = 1,10\text{\AA}$  calculés à partir des sulfures binaires [50]), le paramètre de maille du composé  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (rapport  $\text{La}/\text{Ca} = 2$ ) est inférieur à celui de  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  et a pour valeur  $a = 8,683\text{\AA}$  (fiche JCPDS 29-0339).

#### 1.3.1.3.1. Solution solide $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$

La solution solide entre les compositions  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  est totale. On peut considérer le système  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$  comme un système binaire  $\text{CaS-La}_2\text{S}_3$  avec un domaine biphasé  $\text{CaS} + \text{CaLa}_2\text{S}_4$

pour les ratios  $La/Ca < 2$  et un domaine de solution solide homogène (à haute température) pour les ratios  $La/Ca \geq 2$ . **Les composés de cette solution solide binaire seront nommés CLS et on précisera le rapport  $La/Ca$ .** Les composés définis  $CaLa_2S_4$  (stœchiométrique) et  $\gamma-La_2S_3$  ne seront pas abrégés.

Expérimentalement [70–72], seuls les ratios  $La/Ca \geq 2,3-2,7$  ont permis l'obtention de CLS monophasé. Sur la Figure I-20 représentant le diagramme binaire, la phase CaS est représentée en blanc et la solution solide  $CaLa_2S_4-La_2S_3$  en noir avec pour formule générale :

$$Ca_{(1-x)} \left[ \left( \frac{x}{3} \right) La_{(2+\frac{2x}{3})} S_4 \right] \quad \text{avec} \quad 0 \leq x \leq 1 \quad \text{Éq. I-15}$$

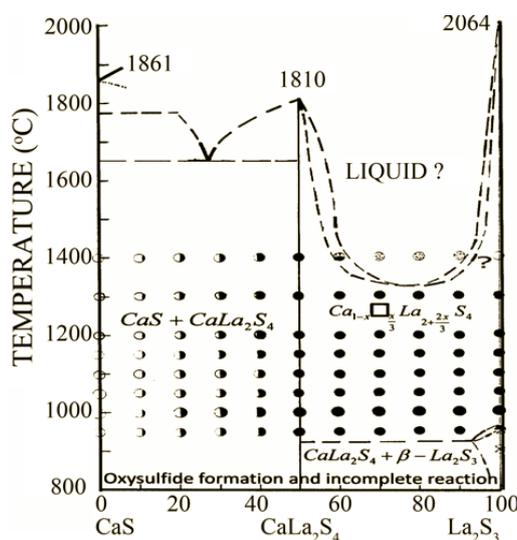


Figure I-20 : Diagramme binaire CaS/ $\gamma-La_2S_3$  [73]

Flahaut et al. [69] explique que la solution solide résulte du comblement progressif des lacunes du réseau cationique de la phase  $\gamma-La_2S_3$  (ou  $La_{8/3} \left[ \left[ \frac{1}{3} S_4 \right] \right)$  par ajout de « CaS » ( $Ca^{2+}$ ) de valence plus faible (III pour le La et II pour Ca). La formulation de la solution solide est alors de la forme :

$$Ca_x La_{\frac{8-2x}{3}} \left[ \left[ \frac{1-x}{3} S_4 \right] \right] \quad (\text{avec} \quad 0 \leq x \leq 1) \quad \text{Éq. I-16}$$

Cette expression est équivalente à celle de Chess et al. [73] (cf. Éq. I-15) mais présente l'avantage de mettre en avant le processus de comblement des lacunes du réseau cationique du composé  $La_{8/3} \left[ \left[ \frac{1}{3} S_4 \right] \right)$  par l'addition de Ca. Cette écriture sera, par conséquent, utilisée à la suite (chapitres III et IV).

### 1.3.1.3.2. Non stœchiométrie

Le comblement lacunaire de  $\gamma-La_2S_3$  ( $La_{8/3} \left[ \left[ \frac{1}{3} S_4 \right] \right)$  par du lanthane excédentaire ( $La^{3+}$ ) conduit à la formation d'un troisième composé isostructural (cubique de type  $Th_3P_4$ ) : le composé  $La_3S_4$  dans lequel le site cationique (et le site anionique) sont totalement occupés. La neutralité électrique

impose alors la réalisation de liaisons métalliques ;  $\text{La}_3\text{S}_4$  possède alors des liaisons à la fois ioniques et métalliques. C'est donc un matériau opaque car conducteur électrique [43,68,74–77].

Le composé  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  forme une solution solide totale de structure  $\text{Th}_3\text{P}_4$  avec  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et  $\text{La}_3\text{S}_4$ , respectivement. On peut déterminer une solution solide ternaire Ca-La-S, autour des compositions  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3\text{-La}_3\text{S}_4$  (cf. Figure I-21).

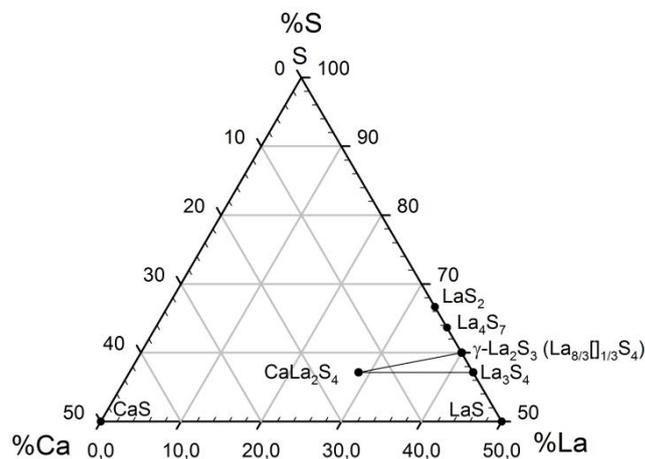


Figure I-21 : Solution solide ternaire Ca-La-S

Saunders et al. [46,78] ont établi la formule générale suivante pour la solution solide ternaire :  $\text{Ca}_{1-x}\text{La(III)}_{2+(6/9)x-(8/9)y}\text{La(II)}_{(8/9)y}\text{S}_{4-(4/9)y} [ ]_{(4/9)y}$  où  $[ ]$  représente une lacune de soufre.

Cette expression décrit bien le système ternaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3\text{-La}_3\text{S}_4$  pour  $x \in [0,1]$  et  $y \leq x$ . Elle est cependant empirique car les études structurales montrent que le réseau anionique est toujours saturé et que c'est le réseau cationique qui est lacunaire [56,73]. De plus la valence II n'est pas une valence stable pour le lanthane de configuration électronique  $[\text{Xe}] (4f^0) 5d^1 6s^2$ . Cette formule est très probablement extrapolée à partir des composés  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  et/ou  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  (avec  $\text{Eu}_2\text{S}_3$  non observé) de structure  $\text{Th}_3\text{P}_4$  pour lesquels les mesures de susceptibilités magnétiques ont mis en évidence une valence mixte de l'ion de terre rare et une formulation de type  $\text{Sm}^{2+}\text{Sm}_2^{3+}\text{S}_4$ , conduisant à la formation de composés  $\text{Ln}_3\text{S}_4$  qui présentent une faible conductivité électrique [68].

### I.3.2. État de l'art sur la synthèse de poudres de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$

Différentes méthodes de synthèse de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  sont reportées dans la littérature ; on distingue deux voies principales : la synthèse par voie solide qui fera l'objet de la première partie et la synthèse par voie liquide dont les différentes méthodes seront présentées dans une deuxième partie.

Nous exposerons enfin, les différents traitements répertoriés dans la littérature pour la conversion des précurseurs en poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ .

On notera qu'il n'existe aucune méthode de synthèse de ce composé sans traitement thermique à haute température (sous atmosphère sulfurante). Les voies explorées au cours de ces travaux n'ont pas non plus permis cette synthèse « directe ».

### 1.3.2.1. Synthèses par voie solide

Les références de la littérature sur la synthèse de CLS par voie solide reportent le plus souvent une synthèse en une seule étape par traitement pendant plusieurs jours à 1200-1300°C d'un mélange :

- des sulfures binaires CaS et La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en ampoule scellée sous vide
- des précurseurs oxydes (commerciaux) en tube scellé sous atmosphère sulfurante (H<sub>2</sub>S).

Historiquement, ces synthèses furent utilisées dans le but d'étudier la structure et les propriétés physico-chimiques du nouveau composé [44,48,51,73,79–85].

On peut aussi classer dans cette catégorie la méthode développée par White, Chess et Biggers [44,80] permettant la synthèse directe de CLS par traitement sous H<sub>2</sub>S à haute température d'un mélange de CaCO<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydraté, selon la réaction suivante :



Le mélange de poudre initial est obtenu à partir de poudres commerciales, homogénéisées par broyage dans une jarre en polystyrène à l'aide de billes de polyacrylate. Le mélange de poudre subit ensuite un traitement thermique sous H<sub>2</sub>S de 800°C à 1000°C avec un palier de 24 h sous H<sub>2</sub>S. Afin d'éviter toute perte de stœchiométrie en soufre, le flux d'H<sub>2</sub>S est conservé lors du refroidissement jusqu'à 800°C. Cette méthode manque cependant de reproductibilité, les auteurs ayant constaté la formation occasionnelle de phases secondaires CaS et oxysulfures.

Les poudres produites par cette voie solide présentent généralement une inhomogénéité chimique et une granulométrie grossière et hétérogène (ex : centrée autour de 12µm pour la poudre de Chess [76,77]). Ces caractéristiques ne sont pas favorables à l'obtention de céramiques transparentes (cf. paragraphe II.9.1).

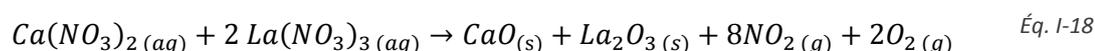
### 1.3.2.2. Synthèses par voie liquide

Ces méthodes consistent à obtenir, dans un premier temps, un précurseur de *sulfuration*, contenant le calcium et le lanthane, répartis de la manière la plus homogène possible. Pour cela les ions sont mélangés au niveau atomique par mise en solution, puis ils sont co-précipités par divers traitements ou réactifs. Le précipité est ensuite calciné sous air pour produire les oxydes de La et de Ca. Ces oxydes sont finalement sulfurés à haute température afin d'obtenir la poudre de CLS.

Ces méthodes ont principalement été développées par le Royal Signals and Radar Establishment (UK) ainsi que par le Naval Weapons Center conjointement avec Raytheon (USA). Elles permettent de synthétiser des poudres fines avec un meilleur contrôle de la morphologie et une meilleure réactivité au frittage que les méthodes de la voie solide.

1.3.2.2.1. Méthode EDS ("Evaporative Decomposition of Solution")

La méthode EDS a été mise au point par BDH Chemicals Ltd. [45] et décrite par Chess et al. [86]. Elle a ensuite été utilisée dans les travaux du Royal Signals and Radar Establishment [45,73,86–93]. Elle consiste à pulvériser, dans un four tubulaire à 500-550°C, une solution aqueuse de nitrates  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  qui sont instantanément (1 à 2s) décomposés en oxydes selon :



L'évaporation rapide du solvant permet de conserver dans le précipité le mélange intime des cations (à l'échelle atomique) de la solution initiale. De plus, le traitement thermique de très courte durée (correspondant au temps de séjour dans le four) limite le grossissement des particules de la poudre. Ces oxydes réactifs sont ensuite sulfurés sous  $\text{H}_2\text{S}$  à « basse » température entre 800°C et 950°C.

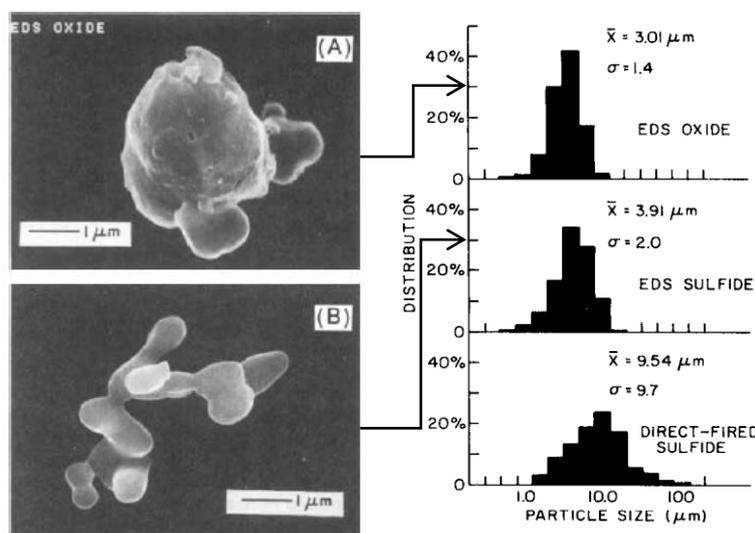


Figure I-22 : Images MEB et répartition granulométrique (MEB) de la poudre oxyde précurseur (EDS oxide (A)) et des poudres de CLS obtenues par EDS (EDS sulfide(B)) et des poudres de CLS obtenues par voie solide (Direct-Fired sulfide) [86]

La méthode permet d'obtenir une poudre oxyde micrométrique, sphérique et monodisperse (cf. Figure I-22). Le traitement thermique sous  $\text{H}_2\text{S}$  du précurseur EDS conduit à des grains de forme allongée dont la taille est comparable à celle des particules du précurseur. La méthode EDS produit des grains de CLS plus fins que ceux obtenus par voie solide.

### 1.3.2.2.2. Méthode carbonates

Cette méthode a été développée par la société Raytheon [94] et largement utilisée, entre autres, dans les travaux du Naval Weapons Center [46,70–72,89,94–102].

Les carbonates de lanthane et de calcium sont précipités par réaction entre une solution de carbonate d'ammonium et une solution de nitrates de Ca et de La :



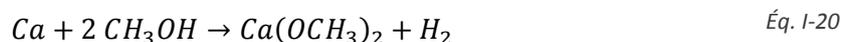
Le précipité est ensuite calciné sous air à 875°C pendant 3h afin de décomposer les carbonates. Les oxydes obtenus sont alors traités, pendant plus de 20h au total sous H<sub>2</sub>S, dans un four tubulaire comme suit :

- Montée sous vide jusqu'à 300°C en 6 h.
- Palier de 1 heure à 300°C sous flux de H<sub>2</sub>S
- Montée de 300°C à 925°C en 5 heures sous flux de H<sub>2</sub>S
- Palier de 8h à 925°C sous flux de H<sub>2</sub>S
- Descente jusqu'à température ambiante sous H<sub>2</sub>S statique en 7,5 h

### 1.3.2.2.3. Méthode des alcoxydes : voie organométallique

Cette méthode a été développée dans les années 1990 [103–111]. Le mode opératoire a été adapté par Wang et al. [103] d'après la méthode développée par Bradley et al. [112,113]. La méthode des alcoxydes permet la synthèse de CLS (et de CLS dopé Pb) par traitement direct sous H<sub>2</sub>S des complexes métal-alcoxydes. Ces derniers se préparent dans des conditions strictement anhydres.

Dans un premier temps, le complexe de lanthane est formé par ajout de méthanolate de lithium dans une solution (méthanol) de chlorure de lanthane. Une fois la réaction de complexation du lanthane terminée, le méthanolate de Ca est formé par réaction entre le calcium métallique et le solvant [104] :



Du CS<sub>2</sub> liquide est ensuite introduit comme agent sulfurant ce qui provoque une coloration jaune. Le solvant est alors évaporé et la poudre est sulfurée sous CS<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>S entre 400°C et 900°C pendant plusieurs heures (8 à 48h). La poudre est ensuite lavée abondamment pour éliminer les impuretés de chlorure de lithium et les réactifs en excès. Une étape de lavage peut être effectuée avant la *sulfuration* [104] mais elle doit être réalisée dans des conditions anhydres avec du méthanol absolu.

La poudre de CLS obtenue présente une répartition granulométrique bimodale avec une population minoritaire de particules mesurant entre 0,15 et 0,25µm et une population majoritaire de particules de taille très resserrée autour de 2µm (cf. Figure I-23).

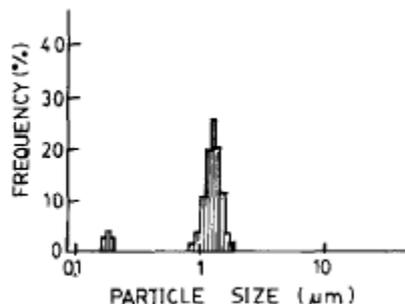


Figure I-23 : Répartition granulométrique de la poudre  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  synthétisée par la méthode des alcoxydes [103]

#### 1.3.2.2.4. Autres voies de synthèse

La sulfuration d'oxydes étant une voie de synthèse efficace, d'autres méthodes de synthèse d'oxydes précurseurs, développés par BDH Chemicals Ltd., Plessey Research (Caswell) Ltd. et AERE, Harwell ont été explorées. On peut citer la préparation d'oxydes issus d'oxalates, d'acides organiques, de précurseurs sol-gel. Ces oxydes sont ensuite convertis sous  $\text{H}_2\text{S}$  [45,88,114].

Le Tableau I-5 rassemble les méthodes de synthèse par voie liquide que nous venons de décrire et quelques caractéristiques des poudres. On observe que les poudres présentent de faibles surfaces spécifiques (0,3-0,8  $\text{m}^2/\text{g}$ ), cohérentes avec des tailles de grains micrométriques et contiennent un taux d'oxygène non négligeable (0,2% à 0,3% atomique). L'élimination de cet oxygène résiduel est un facteur clef pour l'optimisation des propriétés optiques dans l'IR.

Tableau I-5 : Caractéristiques des poudres de CLS synthétisées par les différentes méthodes en voie liquide [45,88,114]

Méthode de synthèse	Température de sulfuration (°C)	Apparence du précurseur	Composition	Taille des particules (µm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Concentration en oxygène (ppm × M)
Décomposition de nitrates	1350	Solide expansé	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$	10	<0,1	$1,5 \cdot 10^2$
Oxalates	960	Poudre fine	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$ + traces CaS	0,5 – 2	/	$3,10^3$
Complexation	950	Poudre fine	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$	0,5 – 2	0,83	$2,9 \cdot 10^3$
Sol-Gel	1050	Poudre fine	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$ + CaS	2 - 10	0,35	/
EDS	900	Poudre fine	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$ + trace CaS	0,5 – 2	0,83	$2,10^3$
Carbonates	925	Poudre fine	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$	/	/	/
Alcoxydes	900	Complexes organo-métalliques	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$	0,9 – 3	/	/

### 1.3.2.3. *Étape de sulfuration*

À part la synthèse par voie solide en tube scellé (à partir des sulfures binaires CaS et La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), toutes les voies de synthèse évoquées précédemment conduisent à la formation de précurseurs (oxydes, oxysulfures, alcoxydes) qui nécessitent une étape de *sulfuration*. Cette étape se fait généralement, dans un four tubulaire horizontal, par balayage d'un gaz sulfurant à haute température au-dessus d'un lit de poudre précurseur (technique dite du *lit léché*).

Deux gaz sulfurants sont couramment utilisés : le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) et l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S).

#### 1.3.2.3.1. *Disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)*

Il est considéré comme étant l'agent sulfurant le plus efficace pour la *sulfuration* de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [71], cependant sa décomposition à haute température en l'absence d'oxygène est susceptible d'engendrer une pollution au carbone. Cette pollution a notamment été mise en évidence, lors de la *sulfuration* par CS<sub>2</sub> d'un précurseur alcoxydes [108], par la présence d'une bande d'absorption dans la gamme 2,5-7μm due à une impureté de carbone pouvant atteindre jusqu'à 3,5% en masse, dosée par analyse élémentaire.

Différentes études théoriques de la dissociation de CS<sub>2</sub> sur des métaux de transition (Au, Ag, Pd, Pt, Ni et Ti) [115–118] ont mis en évidence le mécanisme de *sulfuration* suivant :  $M_{(s)} + CS_{2(g)} \rightarrow MS_{(s)} + CS_{(g)}$ . Or le monosulfure de carbone est instable [119,120]. Il polymérise selon la réaction :  $CS_2 + CS \rightarrow C_2S_3$  ou se décompose selon :  $2CS + C_{n(s)} \rightarrow CS_2 + C_{n+1(s)}$  ce qui pourrait expliquer la présence fortuite d'impuretés de carbone.

#### 1.3.2.3.2. *Sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) pur*

Le sulfure d'hydrogène est utilisé pur ou dilué dans un gaz neutre (N<sub>2</sub>, Ar) [45,88,89]. Ce mode de *sulfuration* permet d'éviter tout risque de pollution au carbone :  $4 H_2S + CaO : La_2O_3 \rightarrow 4 H_2O + CaLa_2S_4$ .

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle exige une maintenance permanente du montage de *sulfuration* car le sulfure d'hydrogène en se décomposant spontanément à haute température :  $H_2S \rightarrow S + H_2$  [121] produit du soufre (natif ou polysulfure S<sub>n</sub>) qui se condense dans les parties froides du tube réactionnel et dans les tuyaux (T<sub>fus</sub>(S) = 115°C / T<sub>eb</sub>(S) = 445°C). Les cristaux de soufre sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques conventionnels et doivent être éliminés mécaniquement. Une dilution dans un gaz neutre (N<sub>2</sub>, Ar) peut atténuer ce phénomène d'encrassement, mais rend moins efficace le traitement de *sulfuration* [40].

### *1.3.2.3.3. Mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>*

Pour diminuer l'encrassement sans réduire l'efficacité du traitement, il est possible d'utiliser un mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (50/50). D'après la littérature, l'efficacité de ce mélange est supérieure à celle d'un mélange H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>, du fait de son plus grand potentiel réducteur qui favorise l'élimination des composés oxydes [73,93]. L'étude de l'efficacité du mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> par rapport à H<sub>2</sub>S pur a été menée dans le cadre de cette thèse et sera décrite au paragraphe III.3.

### **1.3.3. État de l'art sur le frittage de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>**

La littérature rapporte de nombreux essais de frittage de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Les auteurs ont étudié l'influence des paramètres de frittage (température, pression, temps de frittage, atmosphères, etc...) ainsi que différentes techniques de densification qui sont décrites ci-après. Mais en premier lieu, on ne peut décrire le frittage d'une poudre sans faire référence à sa capacité à fritter qui est étroitement liée à sa morphologie.

Une définition des technologies utilisées pour le frittage (HP, HIP, etc...) et une description des mécanismes de densification seront présentées au chapitre II (cf. paragraphe II.9).

#### *1.3.3.1. Contrôle de la morphologie des poudres*

Le contrôle de la morphologie est un paramètre primordial dans le processus de frittage. Plus la taille des grains de la poudre est faible, plus la surface spécifique est élevée et plus la poudre sera réactive au frittage (également vrai pour la *sulfuration*). L'intérêt réside dans la possibilité de réaliser le frittage à basses températures et ainsi limiter la croissance granulaire et optimiser les performances mécaniques de la céramique finale.

Deux voies sont possibles pour réduire la taille des grains de poudre : produire chimiquement des précurseurs de taille nanométrique à partir de solutions ou de gels (cf. paragraphe 1.3.2) ou réduire la taille de poudres grossières par broyage.

Le broyage peut permettre la réduction et l'homogénéisation de la taille d'une poudre. La granulométrie conditionne l'empilement des grains de la poudre lors de la réalisation de la pièce crue [122] ; plus la compacité de cet empilement est élevée, plus le frittage est facilité (cf. paragraphe II.9.2).

Chess et al. [80] ont étudié l'influence de différentes techniques de broyage sur la granulométrie de poudres grossières de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, obtenues par calcination directe de CaCO<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous H<sub>2</sub>S. (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Taille de particules et surface spécifique de poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  obtenues par différentes techniques de broyage [80]

Comminution technique	SEM estimated particle size		BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	( $\mu\text{m}$ )	Min/max	
Initial material	12.66	0.55	0.08
Ball-milled	9.5	0.42	0.143
Hand-ground	5.1	0.55	0.95
Fluid-energy-milled	5.0	0.54	1.0
Fluid-energy-milled and hand-ground	4.36		1.25
Attrition-milled	2.76	0.51	2.45

Les auteurs ont mis en évidence une réduction de la taille moyenne des particules et une augmentation de la surface spécifique par les différentes techniques de broyage. Cependant, celles-ci apportent aussi des impuretés propres à chaque méthode :

- Le broyage sur lit fluidisé produit une oxydation de surface des poudres qui nécessite un post-traitement de resulfuration
- L'attrition entraîne la présence, dans la poudre, de zircone issue des billes de broyage
- Un broyage virulent dans un mortier en agate entraîne une pollution par la silice.

En conclusion, bien que le broyage soit une piste intéressante pour compenser le grossissement granulaire induit par la *sulfuration*, il peut introduire des impuretés (éléments de broyage) dans la poudre qui peuvent former des inclusions ou phases secondaires au frittage et altérer la transparence de la céramique.

### 1.3.3.2. *Frittage naturel*

Dans la littérature, le frittage naturel est toujours réalisé sous atmosphère sulfurante afin d'éviter, d'une part l'oxydation de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  en présence d'air, et d'autre part, l'évaporation du soufre. Les températures varient entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1600^\circ\text{C}$  et les durées de frittage entre 4 et 20 heures en fonction de la densité finale recherchée.

Le frittage naturel est utilisé comme étape préliminaire à un frittage sous pression isostatique (HIP). Dans ce cas, la pièce crue est amenée à 95-96% de la densité théorique [80,103], qui correspond au stade de fermeture des porosités, avant d'être totalement densifiée par frittage HIP.

La littérature ne fait pas état de transparence, ni même de translucidité, pour des céramiques CLS obtenues par simple frittage naturel [45,46,71,73,80,89,90,92–96,103,107,108,114,123,124].

### 1.3.3.3. *Frittage sous charge uniaxiale (HP) ou pressage à chaud*

Le frittage sous charge uniaxiale ou Hot-Pressing (HP) sera décrit au chapitre II (cf. paragraphe II.9.3.3). Il est généralement réalisé dans un moule de graphite [44,45,73,80,88–90,101,102,114,123,125].

Les différents essais de pressage à chaud ont été réalisés sous vide afin de favoriser l'élimination des pores en diminuant la pression exercée par les gaz piégés dans ces derniers [73,80,102]. Le but est d'atteindre la densification maximale sans avoir recours à une étape de densification supplémentaire (HIP).

Différents auteurs ont constaté une perte de soufre lors du frittage sous vide [80,102]. Il se manifeste par un noircissement de la céramique, à l'interface graphite-céramique dans un premier temps mais qui peut atteindre toute la céramique. Chess et al. [80] l'ont constaté lors du frittage HP (20MPa – 1400°C) pour un temps de densification supérieur à 15min. Dans le cas de temps plus courts, la céramique est jaune, translucide mais la densification n'atteint au mieux que 93% de la densité théorique. Ils expliquent la perte de soufre par une réaction entre le sulfure et le moule de graphite qui produirait du CS<sub>2</sub>. L'étude ne fait pas mention de l'influence de la température de frittage sur l'évaporation du soufre.

Cette évaporation de soufre n'est pas nécessairement due à l'action du moule de graphite. Wang et al. [95] ont étudié par ATG-ATD la décomposition thermique de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> sous air et sous un vide léger (10<sup>-2</sup> mmHg). Ils ont observé la décomposition de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> dès 650°C, sous air, avec formation et ségrégation de phases oxysulfures. Dans le vide, ils observent le même type de décomposition, du fait de la forte réactivité de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> avec l'oxygène résiduel (intrinsèque à la poudre ou dans l'environnement). La transformation est réversible sous H<sub>2</sub>S mais défavorisée par la ségrégation des phases issues de la décomposition.

D'après Li et al. [102], cette perte de soufre peut être compensée par resulfuration. Des essais de recuit sous H<sub>2</sub>S effectués au laboratoire [126] confirment la restauration partielle de la couleur et de la transmission des céramiques (cf. paragraphe IV.2.2.2). Enfin, une diffusion du carbone de la matrice de frittage peut également être une cause de noircissement des céramiques. Ces différentes hypothèses seront discutées au chapitre IV (cf. paragraphe IV.2.2.1).

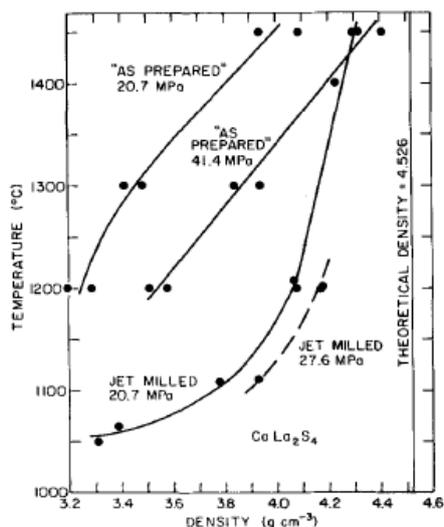


Figure I-24 : Densification de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  par HP – Temps de densification 5-6 min [80]

Chess et al. [80] ont également étudié l'influence de la morphologie des poudres (broyage de poudres) sur la densification par HP (cf. Figure I-24). Les poudres de morphologie plus fine ( $5\mu\text{m} - 1\text{m}^2/\text{g}$ ) montrent une réactivité au frittage à basse température plus importante que les poudres grossières ( $12\mu\text{m} - 0,08 \text{m}^2/\text{g}$ ). L'écart se réduit à plus haute température. Ils ont aussi confirmé que, pour une morphologie et une température données, l'augmentation de la pression favorise la densification. Les temps de densification relativement courts préservent la stœchiométrie en soufre mais ne permettent pas d'atteindre une densification totale.

#### 1.3.3.4. Compaction isostatique à chaud (HIP)

La compaction isostatique à chaud ou Hot Isostatic Pressing (HIP) est réalisée sur une céramique pré-densifiée par frittage naturel (sous  $\text{H}_2\text{S}$ ) ou par HP au-delà de 90-95% de la densité théorique [44-46,73,80,89,90,93,95,96,103,108,114,123,124]. La pression est appliquée de manière uniforme sur toute la céramique par l'action d'un fluide (Ar), c'est pourquoi il est nécessaire que la porosité de la céramique soit fermée et non débouchante.

Dans la majorité des cas, le traitement des céramiques par HIP se fait sous pression d'argon (20MPa), entre 1000°C et 1400°C pendant 30 min à 3 heures. Les céramiques pré-frittées (naturel ou HP) sont enrobées dans une feuille de platine. La microstructure des céramiques obtenues (par attaque acide) est présentée sur la Figure I-25.

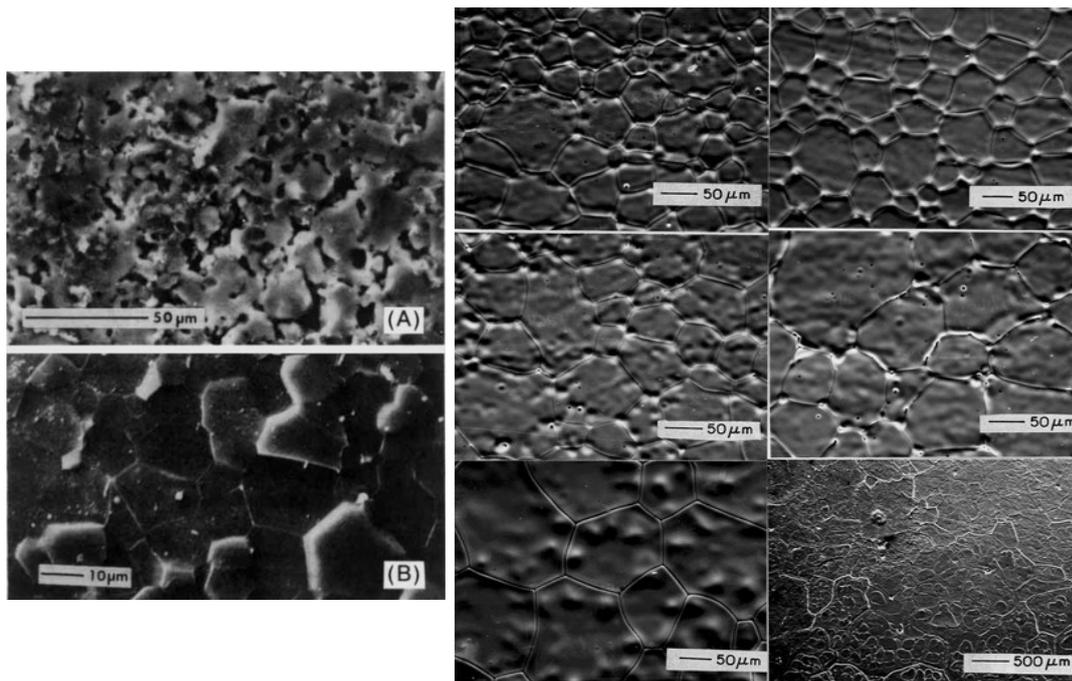


Figure I-25 : à gauche : (A)  $CaLa_2S_4$  fritté HP (96% densité théorique) et (B)  $CaLa_2S_4$  HP-HIP (100% densité théorique) [80]  
à droite :  $CaLa_2S_4$  fritté sous  $H_2S$  puis HIPé [73]

Les micrographies des céramiques frittées sous  $H_2S$  puis HIPées mettent en évidence que celles-ci sont entièrement densifiées et constituées de grains mesurant environ  $50\mu m$ . Par pré-frittage HP et post-HIP, les grains sont plus fins ( $10-15\mu m$ ) mais aucune information quant aux propriétés optiques de ces céramiques n'est mentionnée. La Figure I-26 présente les spectres de transmission IR des céramiques pré-frittées sous  $H_2S$  et post-frittées HIP.

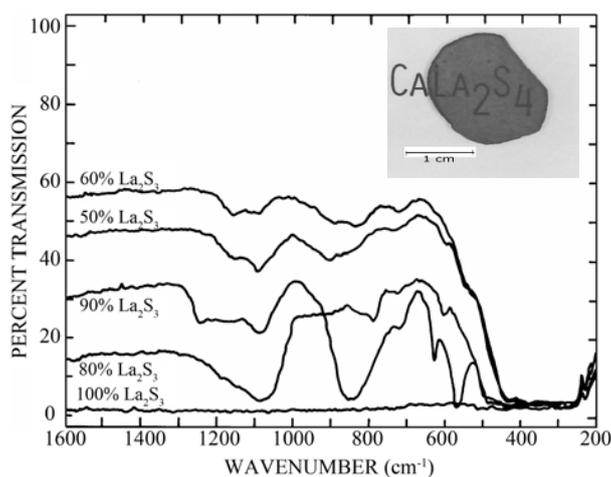


Figure I-26 : Spectres de transmission obtenus après frittage naturel sous atmosphère suivi d'une densification HIP pour différentes compositions du système CLS/ $\gamma$ - $La_2S_3$  [73] ( $e = 0,5mm$ )

Par frittage naturel sous atmosphère suivi d'une densification HIP, les auteurs [73] ont obtenu des céramiques transparentes du visible jusqu'à l'IR lointain, pouvant présenter des bandes

d'absorptions à  $1100\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ , dues respectivement aux vibrations de groupements  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  [101].

### *1.3.3.5. Ajouts de frittage / frittage sous assistance d'une phase liquide*

La densification d'une céramique peut être facilitée par l'action d'ajouts de frittage qui vont, par l'apparition d'une phase liquide minoritaire aux joints de grains, faciliter le transport de matière entre les grains, par exemple par des phénomènes de dissolution-reprécipitation.

Dans la littérature, la seule occurrence concernant le système  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_3\text{S}_4$  est l'étude du système binaire  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_3\text{S}_4$  reportée par Takeshita et al. [74]. Ces auteurs ont sélectionné l'hydruure de lanthane,  $\text{LaH}_3$ , comme ajout de frittage. Ce dernier se décompose sous vide en La métallique dont le point de fusion est de  $920^\circ\text{C}$ . Le lanthane liquide aide à la densification de la céramique et a permis d'atteindre un taux de densification de 97% par Hot-Pressing à  $1450^\circ\text{C}$  [78], à partir de  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  stœchiométrique préparé par réaction solide-solide en tube scellé. Par un contrôle du taux d'ajout, les auteurs ont obtenu différents matériaux intermédiaires entre le composé transparent  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  (riche en soufre) et le composé « métallique »  $\text{La}_3\text{S}_4$ .

#### ***1.4. Conclusion***

Ce chapitre nous a permis, dans un premier temps, de présenter les critères de transparence optique dans les solides et donc d'établir un cahier des charges fixant les conditions nécessaires à la transparence dans les matériaux polycristallins. Nous avons aussi défini les limites (usuelles) des fenêtres de transmission atmosphérique dans l'infrarouge et rappelé le principe d'émission du corps noir utilisé en imagerie thermique.

Dans une seconde partie, nous avons présenté les principaux matériaux existants pour l'optique infrarouge, en particulier pour les fenêtres atmosphériques MWIR et LWIR. Nous avons montré que, par rapport aux matériaux commerciaux existants pour ces applications,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  présente de nombreux avantages de par sa grande stabilité thermique et sa fenêtre de transmission étendue, couvrant l'intégralité des fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-14 $\mu\text{m}$ .

Nous avons également décrit les spécificités structurales du système  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  afin de faciliter la compréhension des résultats présentés dans les chapitres suivants. Nous avons enfin établi un état de l'art des méthodes de synthèse et de frittage des poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  répertoriées dans la littérature.

## Références

- [1] G. Fantozzi, J.-C. Nièpce, G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications*, Dunod, 2013.
- [2] <http://www.obbcorp.com/optical-components/light-sources/Popups/Quartz.html>
- [3] F. Rouessac, A. Rouessac, Chapitre 10 : Spectroscopie Infrarouge, in: *Anal. Chim. Méthodes Tech. Instrum. Mod.*, Masson (2<sup>e</sup> édition), 1994.
- [4] Christophe Chlique, *Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive*, Thèse de l'Université Rennes 1, 2011.
- [5] Daniel C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes*, SPIE Optical Engineering Press, 1999.
- [6] L. Lallemand, *Obtention d'alumines  $\alpha$  dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012.
- [7] W. Acchar, U.U. Gomes, W.A. Kaysser, J. Goring, *Strength Degradation of a Tungsten Carbide-Cobalt Composite at Elevated Temperatures*, *Mater. Charact.*, 43 (1999) 27–32.
- [8] E. Petracovschi, *Vitrocéramiques infrarouges pour application à la vision nocturne*, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2014.
- [9] D. Hibbard, B. Neff, B. Reinbolt, R. Klinger, M. Stout, *Critical performance differences of monocrystalline versus polycrystalline germanium for optical applications*, (2013).
- [10] M.N. Yoder, *Wide bandgap semiconductor materials and devices*, *IEEE Trans. Electron Devices*, 43 (1996) 1633–1636.
- [11] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1998.
- [12] D.G. Harris, *Review of navy program to develop optical quality diamond windows and domes*, DTIC Document, 2002.
- [13] G.-H.M. Ma, Y.H. Lee, J.T. Glass, *Electron microscopic characterization of diamond films grown on Si by bias-controlled chemical vapor deposition*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2367–2377.
- [14] S.C. Sharma, M. Green, R.C. Hyer, C.A. Dark, T.D. Black, A.R. Chourasia, D.R. Chopra, K.K. Mishra, *Growth of diamond films and characterization by Raman, scanning electron microscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2424–2432.
- [15] E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heatherly, *Measurement of crystalline strain and orientation in diamond films grown by chemical vapor deposition*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2351–2355.
- [16] X.H. Wang, L. Pilione, W. Zhu, W. Yarbrough, W. Drawl, R. Messier, *Infrared optical properties of CVD diamond films*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2345–2350.
- [17] M.N.R. Ashfold, P.W. May, C.A. Rego, N.M. Everitt, *Thin film diamond by chemical vapour deposition methods*, *Chem. Soc. Rev.*, 23 (1994) 21–30.
- [18] J. Narayan, *Dislocations, twins, and grain boundaries in CVD diamond thin films: Atomic structure and properties*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2414–2423.
- [19] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 (1982) L183.
- [20] F.G. Celii, H.H. Nelson, P.E. Pehrsson, *The effects of UV laser irradiation on the filament-assisted deposition of diamond*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2337–2344.
- [21] C.J. Chu, M.P. D'Evelyn, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Mechanism of diamond film growth by hot-filament CVD: Carbon-13 studies*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2405–2413.
- [22] S.O. Hay, W.C. Roman, M.B. Colket, *CVD diamond deposition processes investigation: CARS diagnostics/modeling*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2387–2397.
- [23] J. Hwang, K. Zhang, B.S. Kwak, A. Erbil, Z.C. Feng, *Growth of textured diamond films on Si(100) by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flame method*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2334–2336.
- [24] K.V. Ravi, C.A. Koch, H.S. Hu, A. Joshi, *The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2356–2366.
- [25] M.A. Cappelli, T.G. Owano, C.H. Kruger, *High growth rate diamond synthesis in a large area atmospheric pressure inductively coupled plasma*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2326–2333.
- [26] Y. Wang, H. Chen, R.W. Hoffman, J.C. Angus, *Structural analysis of hydrogenated diamond-like carbon films from electron energy loss spectroscopy*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2378–2386.

- [27] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee, C.B. Collins, Laser plasma diamond, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2398–2404.
- [28] Y. Saito, S. Matsuda, S. Nogita, Synthesis of diamond by decomposition of methane in microwave plasma, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986) 565–568.
- [29] S.J. Harris, L.R. Martin, Methyl versus acetylene as diamond growth species, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2313–2319.
- [30] C.E. Johnson, M.A.S. Hasting, W.A. Weimer, Thermogravimetric analysis of the oxidation of CVD diamond films, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2320–2325.
- [31] Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, R. Messier, The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2305–2312.
- [32] C.E. Johnson, W.A. Weimer, F.M. Cerio, Efficiency of methane and acetylene in forming diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1427–1431.
- [33] B.V. Derjaguin, D.B. Fedoseev, The Synthesis of Diamond at Low Pressure, *Sci. Am.*, 233 (1975) 102–109.
- [34] J.S. McCloy, Properties and processing of chemical vapor deposited zinc sulfide, PhD dissertation of the University of Arizona, 2008.
- [35] D.C. Harris, Durable 3–5  $\mu\text{m}$  transmitting infrared window materials, *Infrared Phys. Technol.*, 39 (1998) 185–201.
- [36] S.S. Singh, S. Pratap, J. Prasad, R. Kumar, K. Murari, Infrared (8-12  $\mu\text{m}$ ) Dome Materials: Current Status, *Def. Sci. J.*, 48 (1998) 173–183.
- [37] D.C. Harris, M. Baronowski, L. Henneman, L. LaCroix, C. Wilson, S. Kurzius, B. Burns, K. Kitagawa, J. Gembarovic, S.M. Goodrich, C. Staats, J. Mecholsky John J., Thermal, structural, and optical properties of Cleartran® multispectral zinc sulfide, *Opt. Eng.*, 47 (2008) 114001-114001–15.
- [38] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conanec, C. Roucau, M. Dollé, P. Rozier, V. Bouquet, X. Zhang, A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS), *Opt. Mater.*, 33 (2011) 706–712.
- [39] C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, N. Hakmeh, X. Zhang, J.-L. Adam, Transparent ZnS Ceramics by Sintering of High Purity Monodisperse Nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2013) 3070–3074.
- [40] Noha Hakmeh, Élaboration et caractérisation de luminophores céramiques optiques IR à base d'(oxy)sulfures, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2014.
- [41] S. Bayya, D. Gibson, V. Nguyen, E. Fleet, J. Vizgaitis, J. Sanghera, Multispectral optics designs using expanded glass map, in: B.F. Andresen, G.F. Fulop, C.M. Hanson, P.R. Norton (Eds.), 2014: p. 90702G–90702G–12.
- [42] K.J. Saunders, T.Y. Wong, R.L. Gentilman, Optical, Mechanical And Thermal Properties Of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , in: 1984: pp. 31–34.
- [43] A.A. Kamarzin, K.E. Mironov, V.V. Sokolov, Y.N. Malovitsky, I.G. Vasil'yeva, Growth and properties of lanthanum and rare-earth metal sesquisulfide crystals, *J. Cryst. Growth*, 52, Part 2 (1981) 619–622.
- [44] W.B. White, D. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers,  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ : Ceramic Window Material For The 8 to 14  $\mu\text{m}$  Region, in: Proceedings of SPIE, 1982: pp. 38–43.
- [45] J.A. Beswick, D.J. Pedder, J.C. Lewis, F.W. Ainger, New Infra-Red Window Materials, in: Proceedings of SPIE, Geneva, Switzerland, 1983: pp. 12–20.
- [46] K.J. Saunders, T.Y. Wong, T.M. Hartnett, R.W. Tustison, R.L. Gentilman, Current and Future Development of Calcium Lanthanum Sulfide, in: R.W. Schwartz (Ed.), 1986: pp. 72–78.
- [47] Jean Flahaut, Chapter 31 : Sulfides, selenides and Tellurides, in: *Handb. Phys. Chem. Rare Earths Non-Met. Compd. - II*, Noth Holland Publishing Company, 1979.
- [48] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.P. Pardo, S.M. Golabi, L. Domange, Phases cubiques type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  dans les sulfures, les sélénures et les tellures  $\text{L}_2\text{X}_3$  et  $\text{L}_3\text{X}_4$  des terres rares, et dans leurs combinaisons  $\text{ML}_2\text{X}_4$  avec les sulfures et sélénures MX de calcium, strontium et baryum Formation et propriétés cristallines, *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 14–19.

- [49] J. Flahaut, P. Laruelle, Chimie cristalline des sulfures, sélénures et tellures binaires des éléments de terres rares, in: Prog. Sci. Technol. Rare Earths, Pergamon Press, 1968: pp. 151–208.
- [50] S.M. Golabi, J. Flahaut, L. Domange, Combinaisons de Type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  formées entre les sélénures des terres rares et les sélénures alcalino-terreux, Comptes Rendus Académie Sci. Paris, 259 (1964) 820–822.
- [51] Pierre Besançon, Daniel Carré, Micheline Guittard, Jean Flahaut, Sur une famille de composés usuellement appelés “variété bêta des sulfures de terres rares,” Comptes Rendus Académie Sci. Paris, 271 (1970) 679–682.
- [52] Pierre Besançon, Sur la variété bêta des sulfures de terres rares, Comptes Rendus Académie Sci. Paris, 267 (1968) 1130–1132.
- [53] P. Besançon, P. Laruelle, Sur la variété  $\alpha$  des sulfures de terres rares II, Comptes Rendus Académie Sci. Paris, 268 (1969) 48–50.
- [54] P. Besançon, C. Adolphe, J. Flahaut, P. Laruelle, Sur les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  des sulfures  $\text{L}_2\text{S}_3$  des terres rares, Mater. Res. Bull., 4 (1969) 227–237.
- [55] W.H. Zachariasen, Crystal chemical studies of the 5f-series of elements : I) New structure types, Acta Crystallogr., 1 (1948) 265–268.
- [56] W.H. Zachariasen, Crystal chemical studies of the 5f-series of elements: VI) The  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ – $\text{Ce}_3\text{S}_4$  type of structure, Acta Crystallogr., 2 (1949) 57–60.
- [57] 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 Crystallogr., 2 (1949) 60–62.
- [58] E.D. Eastman, L. Brewer, L.A. Bromley, P.W. Gilles, N.L. Lofgren, Preparation and Properties of Refractory Cerium Sulfides, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 2248–2250.
- [59] A.W. Sleight, C.T. Prewitt, Crystal chemistry of the rare earth sesquisulfides, Inorg. Chem., 7 (1968) 2282–2288.
- [60] Pierre Besançon, Claude Adolphe, Jean Flahaut, Sur la variété alpha des sulfures de terres rares, Comptes Rendus Académie Sci. Paris, 266 (1968) 111–113.
- [61] W. Klemm, K. Meisel, H.U. v. Vogel, Über die Sulfide der seltenen Erden, Z. Für Anorg. Allg. Chem., 190 (1930) 123–144.
- [62] E.D. Eastman, L. Brewer, L.A. Bromley, P.W. Gilles, N.L. Lofgren, Preparation and Properties of the Oxide-Sulfides of Cerium, Zirconium, Thorium and Uranium, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 3896–3898.
- [63] E. Banks, K.F. Stripp, H.W. Newkirk, R. Ward, Cerium(III) Sulfide and Selenide and Some of their Solid Solutions, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2450–2453.
- [64] 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, J. Solid State Chem., 7 (1973) 232–240.
- [65] P. Besançon, D. Carré, P. Laruelle, Mécanisme de la solution solide des oxysulfures de terres rares  $\text{L}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$ , Acta Crystallogr. B, 29 (1973) 1064–1066.
- [66] Daniel Carré, Pierre Laruelle, Pierre Besançon, Structure cristalline de la prétendue variété bêta des sulfures de terres rares de composition  $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ , Comptes Rendus Académie Sci. Paris, 270 (1970) 537–600.
- [67] P.J. Walker, R.C.C. Ward, The preparation of some ternary sulphides  $\text{MR}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}; \text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Er}$ ) and the melt growth of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , Mater. Res. Bull., 19 (1984) 717–725.
- [68] M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, Les sulfures  $\text{Me}_2\text{S}_3$  et  $\text{Me}_3\text{S}_4$  des éléments de terres rares, Comptes Rendus Académie Sci. Paris, V 1-3 (1960) 221–228.
- [69] J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, Combinaisons formées par les sulfures des éléments du groupe des terres rares : IV) Étude cristallographique des phases ayant le type structural du phosphate de thorium  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , Bull. Société Chim. Fr., 11–12 (1962) 2048–2054.
- [70] Marian E. Hills, Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as 8- to 12-micrometer Transmitting Ceramic, Naval Weapons Center, 1989.
- [71] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Sulphurization of coprecipitated carbonates for formation of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , J. Mater. Sci., 26 (1991) 5013–5018.
- [72] M.S. Tsai, M.H. Hon, Phase formation and thermal stability of calcium lanthanum sulfide powder, Ceram. Int., 20 (1994) 303–308.

- [73] D.L. Chess, C.A. Chess, J.A. Marks, W.B. White, Phase equilibria and processing of infrared optical ceramics on the join  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ , *J. Ceram. Process. Res.*, 11 (2010) 465–470.
- [74] T. Takeshita, K.A.G. Jr, B.J. Beaudry, Preparation of  $\gamma\text{-LaS}_y$  ( $1,33 < y < 1,50$ ) alloys by the pressure-assisted reaction sintering method and their thermoelectric properties, *J. Appl. Phys.*, 57 (1985) 4633–4637.
- [75] C. Wood, A. Lockwood, J. Parker, A. Zoltan, D. Zoltan, L.R. Danielson, V. Raag, Thermoelectric properties of lanthanum sulfide, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 1542–1547.
- [76] S. Katsuyama, Y. Tanaka, H. Hashimoto, K. Majima, H. Nagai, Effect of substitution of La by alkaline earth metal on the thermoelectric properties and the phase stability of  $\gamma\text{-La}_3\text{S}_4$ , *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 5513–5519.
- [77] J.F. Nakahara, T. Takeshita, M.J. Tschetter, B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Thermoelectric properties of lanthanum sulfide with Sm, Eu, and Yb additives, *J. Appl. Phys.*, 63 (1988) 2331–2336.
- [78] P.N. Kumta, S.H. Risbud, Chemical processing of rare earth chalcogenides, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 22 (1991) 321–383.
- [79] P.L. Provenzano, S.I. Boldish, W.B. White, Vibrational spectra of ternary sulfides with the  $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure, *Mater. Res. Bull.*, 12 (1977) 939–946.
- [80] D.L. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, W.B. White, Processing Ternary Sulfide Ceramics: Powder Preparation, Sintering, and Hot-Pressing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 18–22.
- [81] O. Schevciw, W.B. White, The optical absorption edge of rare earth sesquisulfides and alkaline earth - rare earth sulfides, *Mater. Res. Bull.*, 18 (1983) 1059–1068.
- [82] P.L. Provenzano, W.B. White, Luminescence of Mn-activated  $\text{SrLa}_2\text{S}_4$ , *Chem. Phys. Lett.*, 185 (1991) 117–119.
- [83] S. Katsuyama, S. Tokuno, M. Ito, K. Majima, H. Nagai, Phase relation and thermoelectric properties of the ternary lanthanum chalcogenide system  $\text{La-A-S}$  ( $\text{A}=\text{Ca, Ba}$ ), *J. Alloys Compd.*, 320 (2001) 126–132.
- [84] A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, V.V. Sokolov, I.Y. Filatova, Lanthanum oxide sulfurization in ammonium rhodanide vapor, *Inorg. Mater.*, 50 (2014) 1024–1029.
- [85] A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, Kinetics of lanthanum oxide sulfurization in ammonium rhodanide vapor, *Inorg. Mater.*, 50 (2014) 1212–1216.
- [86] D.L. Chess, C.A. Chess, W.B. White, Precursor Powders for Sulfide Ceramics Prepared by Evaporative Decomposition of Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) c205–c206.
- [87] W.B. White, Ternary Sulfide Infrared Window Materials, First Annual Report to the Office of Naval Research, 1981.
- [88] K.L. Lewis, J.A. Savage, K.J. Marsh, A.P.C. Jones, Recent Developments In The Fabrication Of Rare-Earth Chalcogenide Materials For Infra-Red Optical Applications, in: *Proceedings of SPIE*, 1983: pp. 21–28.
- [89] J. Covino, D.C. Harris, M.E. Hills, R.T. Loda, R.W. Schwartz, Development Of Calcium Lanthanum Sulfide As An 8-12 $\mu\text{m}$  Transmitting Ceramic, in: *Proceedings of SPIE*, 1984: pp. 42–46.
- [90] J.A. Savage, K.L. Lewis, B.E. Kinsman, A.R. Wilson, R. Riddle, Fabrication of Infrared Optical Ceramics in the  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$  Solid Solution System, in: *Proceedings of SPIE*, 1986: pp. 79–84.
- [91] G.L. Messing, S.-C. Zhang, G.V. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 2707–2726.
- [92] C.M. Vaughan-Forster, W.B. White, Powder Preparation and Sintering Characteristics of Rare-Earth Sesquisulfide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 273–276.
- [93] C.I. Merzbacher, D.L. Chess, W.B. White, Infrared optical properties of calcium lanthanum sulfide, *Mater. Lett.*, 64 (2010) 334–336.
- [94] K.J. Saunders, R.L. Gentilman, Optical Material and Process For Making the Same, Patent number: US 4,765,931, 1988.
- [95] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Phase development in the formation of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  powder and pellet, *Ceram. Int.*, 18 (1992) 27–33.

- [96] L.H. Wang, M.H. Hon, Powder and pellet fabrication of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-PbLa}_2\text{S}_4$  solid solution, *Scr. Metall. Mater.*, 26 (1992) 455–459.
- [97] L.H. Wang, M.H. Hon, Investigation of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  powder prepared by sulphurization of coprecipitated carbonates, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 2304–2310.
- [98] M.S. Tsai, M.H. Hon, The effects of sulphurizing agent on the formation of calcium lanthanum sulfide, *Mater. Sci. Eng. B*, 26 (1994) 29–33.
- [99] M.-S. Tsai, M.-H. Hon, Fabrication of calcium lanthanum sulfide ceramic by carbonate coprecipitating method, *Scr. Metall. Mater.*, 32 (1995) 713–718.
- [100] M.-S. Tsai, L.-H. Wang, M.-H. Hon, Formation of Calcium Lanthanum Sulfide by Carbonate Coprecipitation and  $\text{CS}_2$  Sulfurization, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1185–1190.
- [101] B.J. Tsay, L.H. Wang, A study on infrared transmission of lanthanum sulfide and oxysulfide in the 25-14  $\mu\text{m}$  region, *Mater. Lett.*, 34 (1998) 180–183.
- [102] P. Li, W. Jie, H. Li, Influences of Hot-Pressing Conditions on the Optical Properties of Lanthanum Sulfide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1162–1166.
- [103] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Formation and densification of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  powders by sulfidization of metal alkoxides, *Mater. Sci. Eng. B*, 7 (1990) 237–242.
- [104] Y. Han, M. Akinc, Preparation of Calcium Lanthanum Sulfide Powders via Alkoxide Sulfurization, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 2815–2819.
- [105] L.H. Wang, M.H. Hon, Effects of Sulfidization and Sintering Temperatures of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  Powder on Its Optical Property, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) 2177.
- [106] P.N. Kumta, S.H. Risbud, Non-aqueous chemical synthesis of tetragonal ( $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ ) lanthanum sulfide powders, *Mater. Sci. Eng. B*, 18 (1993) 260–268.
- [107] L.H. Wang, M.H. Hon, Infrared Transmission Curves of  $\text{Pb}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{La}_2\text{S}_4$  Pellets Densified by Pressureless Sintering, *Mater. Manuf. Process.*, 14 (1999) 741–753.
- [108] B.J. Tsay, L. Hsing Wang, M. Hsiung Hon, Formation and densification of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  powders by sulfidization of modified metal alkoxides in different atmospheres, *Mater. Sci. Eng. B*, 72 (2000) 31–35.
- [109] P. LI, H. LI, W. JIE, Preparation of lanthanum sulfide nanoparticles by thermal decomposition of lanthanum complex, *J. Rare Earths*, 29 (2011) 317–320.
- [110] L.C. Machado, M.T.D. de Azeredo, H.P.S. Corrêa, J. do R. Matos, Í.O. Mazali, Formation of oxysulfide  $\text{LnO}_2\text{S}_2$  and oxysulfate  $\text{LnO}_2\text{SO}_4$  phases in the thermal decomposition process of lanthanide sulfonates ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 107 (2011) 305–311.
- [111] P.N. Kumta, S.H. Risbud, Low temperature synthesis of cubic lanthanum sulfide ( $\text{La}_2\text{S}_3$ ) powders, *Mater. Sci. Eng. B*, 2 (1989) 281–286.
- [112] D.C. Bradley, H. Chudzynska, F. Marc M., Preparation of metal alkyls, US4720561 A, 1988.
- [113] D.C. Bradley, M.M. Faktor, Pyrolysis of metal alkoxides: I) Thermal stability of some zirconium alkoxides, *J. Appl. Chem.*, 9 (1959) 435–439.
- [114] J.A. Savage, K.L. Lewis, R.H.L. Whitehouse, Recent Progress In The Synthesis Of Calcium Lanthanum Sulphide Optical Ceramic, in: J.S. Seeley (Ed.), *Proceedings of SPIE*, 1986: pp. 127–132.
- [115] T.H. Li, C.M. Wang, X.Y. Liu, X.G. Xie, A theoretical study on the gas phase reaction of  $\text{La}^+$  with  $\text{CS}_2$ , *J. Mol. Struct. Theochem*, 861 (2008) 142–146.
- [116] T.H. Li, C.M. Wang, S.W. Yu, X.Y. Liu, H. Fu, X.G. Xie, A theoretical study on the gas phase reaction of  $\text{Pd}^+$  and  $\text{Pt}^+$  with  $\text{CS}_2$ , *J. Mol. Struct. Theochem*, 867 (2008) 85–89.
- [117] T. Li, X. Xie, S. Gao, C. Wang, W. Cheng, X. Pan, H. Cao, DFT study on the reaction of neutral Ti and Ni atoms with  $\text{CS}_2$ , *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 724 (2005) 125–133.
- [118] X. Wang, L. Yang, A.-M. Tian, N.-B. Wong, Theoretical investigation on reactivity of Ag and Au atoms toward  $\text{CS}_2$  in gas phase, *Int. J. Mass Spectrom.*, 269 (2008) 177–186.
- [119] E.K. Moltzen, K.J. Klabunde, A. Senning, Carbon monosulfide: a review, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 391–406.
- [120] F.J. Wright, Flash Photolysis Of Carbon Disulfide And Its Photochemically Initiated Oxidation, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1648–1652.
- [121] J. Zaman, A. Chakma, Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide, *Fuel Process. Technol.*, 41 (1995) 159–198.

- [122] G. Fantozzi, S. Le Gallet, J.-C. Nièpce, *Science et Technologies Céramiques*, EDP Sciences, 2011.
- [123] D.L. Chess, W.B. White, *Infrared Window Material And Their Fabrication*, 4,461,750, 1984.
- [124] J.R. Birch, J.A. Savage, A.E.J. Wilson, C.J. Brierley, The near millimetre wavelength optical constants of calcium lanthanum sulphide, *Infrared Phys.*, 33 (1992) 437–441.
- [125] D.W. Roy, Progress In The Development Of Ternary Sulfides For Use From 8 to 14  $\mu\text{m}$ , in: *Proceedings of SPIE*, 1982: pp. 24–34.
- [126] O. Merdrignac-Conanec, G. Durand, S. Walfort, N. Hakmeh, X. Zhang, Elaboration of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  transparent ceramics from novel precursor powders route, *Ceram. Int.*, 43 (2017) 5984–5989.



## Chapitre II

# Techniques expérimentales de caractérisations et de frittage



# Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisations et de frittage

---

<b>II.1. Caractérisations structurales - Diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>61</b>
<b>II.1.1. Principe.....</b>	<b>61</b>
<b>II.1.2. Mesures et appareillage .....</b>	<b>62</b>
<b>II.1.3. Identification structurale .....</b>	<b>63</b>
<b>II.1.4. Indexation et détermination des paramètres de maille.....</b>	<b>64</b>
<b>II.1.5. Affinement du paramètre de maille et analyse quantitative par la méthode de Rietveld .</b>	<b>65</b>
<b>II.2. Techniques de caractérisations microstructurales et morphologiques.....</b>	<b>66</b>
<b>II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>66</b>
II.2.1.1. Principe du MEB .....	66
II.2.1.2. Appareillage et préparation des échantillons .....	68
<b>II.2.2. Granulométrie Laser.....</b>	<b>68</b>
II.2.2.1. Principe .....	68
II.2.2.2. Appareillage et présentation des échantillons.....	69
II.2.2.3. Préparation et mesure de l'échantillon.....	70
<b>II.2.3. Mesure de surface spécifique (méthode BET) .....</b>	<b>71</b>
II.2.3.1. Principe .....	71
II.2.3.2. Appareillage et conditions opératoires .....	73
<b>II.3. Analyses chimiques.....</b>	<b>74</b>
<b>II.3.1. Analyse élémentaire : dosage de l'oxygène .....</b>	<b>74</b>
<b>II.3.2. Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS.....</b>	<b>75</b>
II.3.2.1. Principe .....	75
II.3.2.2. Appareillage et préparation des échantillons .....	76
<b>II.4. Analyse thermogravimétrique.....</b>	<b>76</b>
<b>II.4.1. Principe.....</b>	<b>76</b>

<b>II.4.2. Appareillage .....</b>	<b>77</b>
<b>II.5. Dilatométrie verticale sous atmosphère inerte.....</b>	<b>78</b>
<b>II.6. Mesure de masse volumique .....</b>	<b>78</b>
<b>II.7. Méthodes de caractérisations optiques .....</b>	<b>79</b>
<b>II.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>79</b>
II.7.1.1. Principe .....	79
II.7.1.2. Appareillage et mesure .....	80
<b>II.7.2. Mesure de transmission en ligne.....</b>	<b>81</b>
<b>II.8. Mesures de micro-dureté (Vickers) .....</b>	<b>82</b>
<b>II.9. Élaboration des céramiques .....</b>	<b>82</b>
<b>II.9.1. Aspect théorique du frittage.....</b>	<b>83</b>
II.9.1.1. Généralités .....	83
II.9.1.2. Aspects thermodynamiques.....	84
II.9.1.3. Mécanismes de frittage .....	86
II.9.1.4. Stades du frittage.....	87
<b>II.9.2. Mise en forme du cru.....</b>	<b>88</b>
<b>II.9.3. Techniques de frittage.....</b>	<b>90</b>
II.9.3.1. Frittage naturel.....	90
II.9.3.2. SPS.....	90
II.9.3.3. Pressage à chaud (Hot Pressing).....	92
II.9.3.4. Compaction isostatique à chaud.....	93
<b>Références .....</b>	<b>95</b>

# Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisations et de frittage

---

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales de caractérisation et de frittage mises en œuvre au cours de ces travaux. Pour chaque méthode de caractérisation ou de frittage, nous décrirons succinctement le principe et renseignerons le type d'équipement utilisé.

Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales (DRX), microstructurales (MEB, granulométrie laser, mesure de surface spécifique), les analyses chimiques (analyses élémentaires, EDS), l'analyse thermogravimétrique (ATG), le suivi de frittage par dilatométrie, la mesure de masse volumique, les caractérisations optiques infrarouges (FTIR) et la mesure de dureté Vickers.

Enfin, dans une dernière partie, nous décrirons les aspects théoriques du frittage, ainsi que de la mise en forme du corps cru. Nous présenterons ensuite les différentes techniques de densification mises en œuvre et équipements utilisés au cours de ces travaux à savoir : le frittage naturel (FN), le frittage SPS, le pressage à chaud (HP) et la compaction isostatique à chaud (HIP).

## **II.1. Caractérisations structurales - Diffraction des rayons X (DRX)**

### **II.1.1. Principe**

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique essentielle dans le domaine de la chimie des solides cristallisés. Un faisceau de rayons X, dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les solides, est focalisé sur une poudre constituée de grains orientés aléatoirement de telle sorte que toutes les orientations possibles sont rencontrées.

Si le système respecte les conditions de Bragg, lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence  $\theta$  ( $\theta$ ), les plans réticulaires (hkl), distants de  $d_{hkl}$  (distance interréticulaire), vont réfléchir l'onde électromagnétique. L'organisation périodique de ces plans réticulaires va entraîner un phénomène de diffraction et les plans réticulaires en phase vont former une figure d'interférence selon la loi de Bragg :

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

Les conditions de Bragg sont :

- Dimensions du cristal/cristallite infinies par rapport à celles du centre diffractant
- Ordre parfait dans les 3 dimensions de la structure

- La source de rayons X émet un rayonnement parfaitement monochromatique

Tout écart aux conditions de Bragg va entraîner un élargissement des pics de diffraction. Concrètement, on utilise un rayonnement X monochromatique, de longueur d'onde connue  $\lambda$ , et on mesure, pour chaque angle  $\theta$ , l'intensité  $I$  du rayonnement. L'intensité est non nulle pour chaque angle correspondant à une interférence constructive due à la diffraction par les plans réticulaires. On a donc une liste de couples  $(\theta, I)$  dont on peut déduire la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ .

Sur poudre, le montage en réflexion, dit de Bragg-Brentano, est le plus courant (cf. Figure II-1). La source monochromatique est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle du diffractomètre. L'échantillon est placé de sorte que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre. En configuration  $\theta$ - $\theta$ , l'échantillon est fixe dans l'axe de l'échantillon et ce sont la source et le détecteur qui sont mobiles, selon une vitesse angulaire  $\omega$ . Pour un angle d'incidence nul, la source, l'échantillon et la fenêtre du détecteur sont alignés. L'échantillon peut tourner autour de son axe afin d'améliorer la statistique de comptage et la désorientation aléatoire des cristallites.

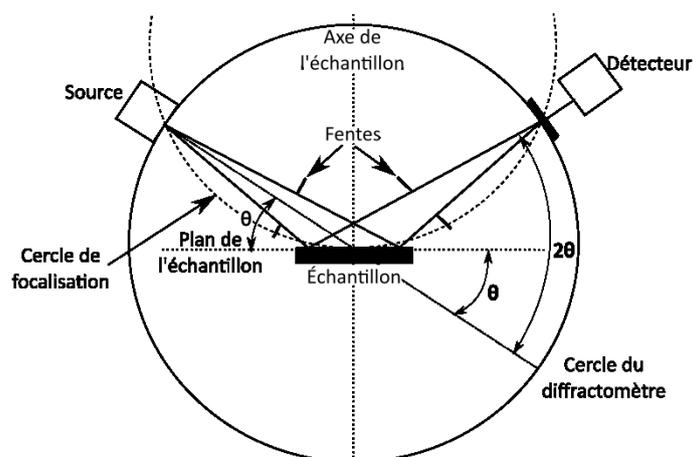


Figure II-1 : Schéma du diffractomètre des rayons X en géométrie Bragg-Brentano

À tout moment, le plan de l'échantillon est tangent au cercle de focalisation, qui passe par la source et la fenêtre du détecteur. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano : les rayons du faisceau monochromatique, qui sont issus de la source et légèrement divergents et diffractés avec le même angle de Bragg par les cristallites en orientation aléatoire, atteignent simultanément le détecteur.

### II.1.2. Mesures et appareillage

Sauf indication contraire, les diffractogrammes des échantillons de poudres et de céramiques ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical (Philips) X'Pert Pro équipé d'un système

goniométrique à positionnement optique direct (géométrie thêta-thêta) et muni d'un détecteur linéaire PIXcel 1D. La source est un tube à rayons X muni d'une anticathode de cuivre. Elle est alimentée par une tension de 40kV et une intensité de 40mA. La longueur d'onde de la radiation émise correspond à un mélange de la raie  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ) et de la raie  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1,54439\text{\AA}$ ) du cuivre dans un ratio d'intensité  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$  ( $\bar{\lambda} = 1,54184\text{\AA}$ ). La radiation  $K_{\beta}$  est éliminée avec un filtre de nickel.

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

Un enregistrement en temps long a été effectué sur certains échantillons, afin d'obtenir une meilleure résolution pour réaliser des affinements de paramètres de maille et des analyses quantitatives. Sauf indication contraire, ces mesures ont été effectuées de  $5^{\circ}$  à  $120^{\circ}$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,013^{\circ}$  et un temps de comptage par pas de 200 secondes.

### II.1.3. Identification structurale

Dans un premier temps, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre cherche à identifier la ou les phases présentes dans le matériau, ainsi éventuellement que leur quantité relative si le matériau est polyphasé. Pour cela, on compare l'intensité relative des raies de diffraction qui correspondent aux différentes phases en présence.

La recherche des raies est effectuée à l'aide du logiciel HighScore fourni par le constructeur du diffractomètre. Ce logiciel est aussi capable de lisser le diffractogramme, de soustraire le fonds continu et éventuellement la contribution de la radiation  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1,54439\text{\AA}$ ) de l'anticathode de Cu. Il détermine par dérivation du signal la position des maxima d'intensité.

Pour un matériau monophasé, la liste des couples ( $d_{hkl}$ , I) est comme l'empreinte digitale du matériau. Plus précisément, la suite des distances interréticulaires est spécifique du réseau et les intensités dépendent de la structure, c'est-à-dire de la nature et de l'arrangement des atomes dans la maille.

Par comparaison avec une base de données (fichiers COD et JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques), en utilisant comme premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie l'espèce concernée. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue ; parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut restreindre le champ de recherche aux éléments identifiés ou possibles et aux renseignements structuraux déjà connus.

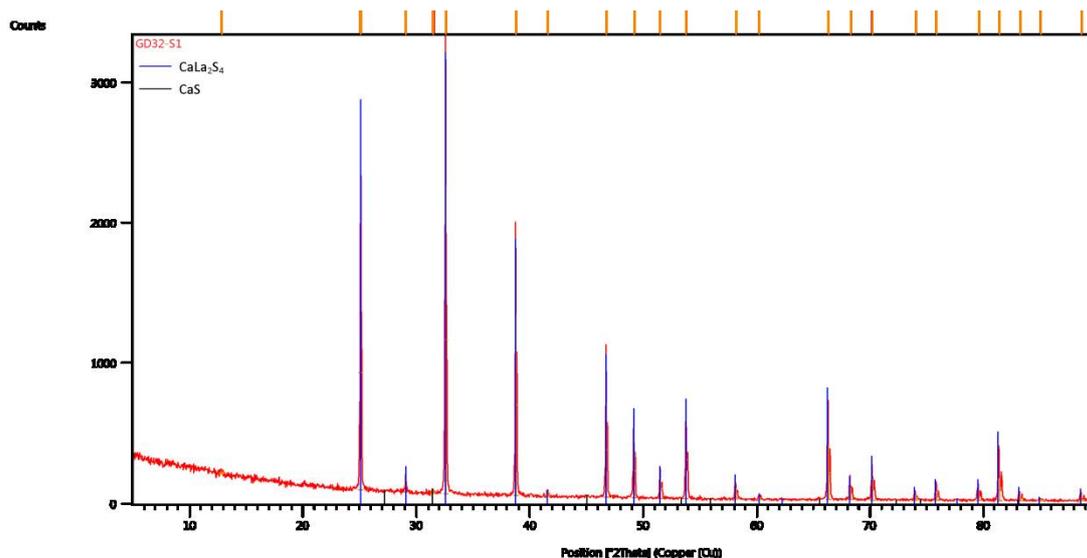


Figure II-2: Identification structurale d'un diagramme de diffraction RX à l'aide du logiciel HighScore Plus

La Figure II-2 présente un diagramme expérimental de DRX obtenu sur une poudre de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  synthétisée au laboratoire. L'identification de phases montre la présence d'une phase largement majoritaire de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  et d'une phase secondaire  $\text{CaS}$ . L'analyse semi-quantitative, intégrée au logiciel, nous permet d'estimer grossièrement la quantité de phase secondaire à 3%.

#### II.1.4. Indexation et détermination des paramètres de maille

L'indexation consiste à attribuer à chaque raie 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 réticulaires, d'indices  $h, k, l$ , diffractent les rayons X si la loi de Bragg (cf. Éq. II-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 :

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

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

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Éq. II-3}$$

Pour le système cubique, où l'ordre des raies ne dépend pas du paramètre de maille, il est possible de construire la suite des valeurs croissantes de  $N = h^2 + k^2 + l^2$ . Il n'y a pas de raie 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 et cubique à faces centrées).

### II.1.5. Affinement du paramètre de maille et analyse quantitative par la méthode de Rietveld

Lorsque l'on connaît la structure du matériau analysé et de ses produits secondaires, il est alors possible de réaliser un affinement de la structure afin de déterminer précisément les paramètres structuraux (paramètre de maille, taux d'occupation des atomes, facteur d'agitation thermique) et la proportion de phase(s) secondaire(s) (analyse quantitative).

La méthode de Rietveld est similaire à l'affinement de profil de type Le Bail (*Pattern-Matching*) à partir des paramètres structuraux (groupe d'espace, paramètres de maille) avec, en plus, une information sur le type d'atomes et leur position dans le matériau étudié. Le programme FullProf simule alors des diffractogrammes de la phase (ou du mélange de phases) dans lesquels la position des raies est déterminée par le système cristallin et le paramètre de maille (comme pour le *Pattern-Matching*) et où l'intensité est déterminée par le modèle structural (type d'atomes et position, taux d'occupation, agitation thermique) et instrumental (conditions d'acquisition). Il minimise ensuite les différences entre le profil observé et le profil calculé par la méthode des moindres carrés. Dans le cas de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (CLS), cette méthode a été utilisée pour étudier la variation du paramètre de maille (et de la densité théorique) du matériau avec le taux de Ca dans la solution solide  $\text{Ca}_x\text{La}_{\frac{8-2x}{3}}\left[\frac{1-x}{3}\right]\text{S}_4$ . La Figure II-3 montre l'affinement d'une céramique de CLS ayant subi une démixtion avec formation de la phase  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  (variété basse température) ; les indices de Miller (hkl) associés aux raies de la phase cubique ( $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) sont renseignés sur la figure.

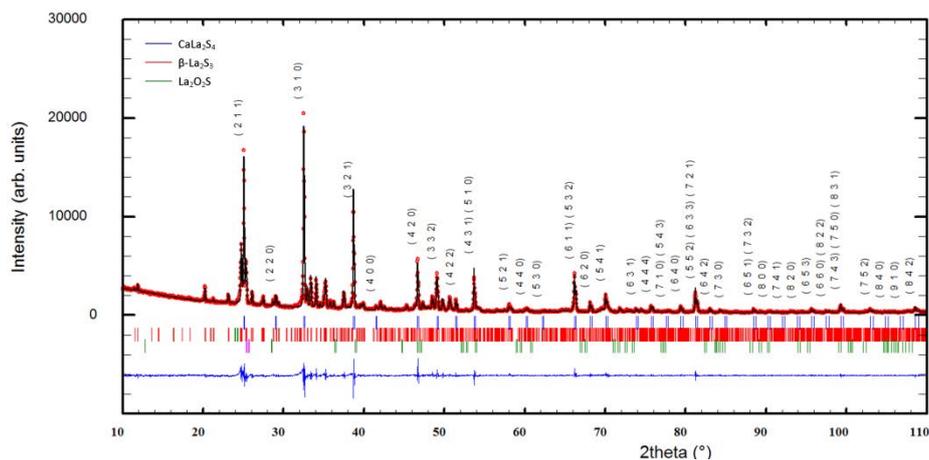


Figure II-3 : Affinement de Rietveld d'une céramique de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  polyphasée

Le taux de Ca théorique est de 5,9% (atomique) pour un paramètre de maille de 8,715Å. L'analyse quantitative dose la phase secondaire à 41% ce qui induit un écart important du paramètre de maille par rapport à la théorie (8,6958Å) et du taux de Ca dans la phase (11,3% atomique).

## II.2. Techniques de caractérisations microstructurales et morphologiques

### II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### II.2.1.1. Principe du MEB

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'un objet. Il apporte des informations sur la forme, la taille ou la texture d'une poudre ou d'une céramique. Il permet d'atteindre des grossissements et une profondeur de champ inaccessibles en microscopie optique.

Un faisceau très fin, 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 [1].

La Figure II-4 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui comporte 4 parties distinctes :

- Le canon à électrons, qui est assimilé à une source ponctuelle d'électrons (par focalisation) : les électrons sont extraits d'une pointe d'un matériau conducteur porté à haute température (tungstène,  $\text{LaB}_6$ , etc...) par une anode (diaphragme) sous haute tension (10 à 50kV). La tension de l'anode fixe l'énergie (la vitesse) du faisceau d'électrons.

- Le système de focalisation : les électrons sont sensibles aux champs électriques et magnétiques. Les « lentilles électromagnétiques » sont des bobines générant un champ magnétique dont le design focalise en un point (focal) les électrons comme une lentille optique focalise les rayons lumineux.
- Le système de balayage qui scanne la surface de l'échantillon via des bobines de déflexion qui dévient le faisceau d'électrons sur le plan xy. L'oscilloscope est synchronisé avec ce balayage, de sorte qu'un point de l'écran équivaut à un point de l'échantillon.
- La lentille objectif qui permet la mise au point sur la surface de l'échantillon. Elle contrôle la conicité du faisceau et le focalise sur la surface de l'échantillon.
- Le système porte-échantillon.
- Une série de détecteurs pour l'imagerie et la micro-analyse.

L'ensemble de la colonne est sous un vide poussé ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  torr) afin d'éviter, d'une part, l'oxydation de la source et, d'autre part, la déviation et le freinage des électrons par collisions avec les molécules de l'air.

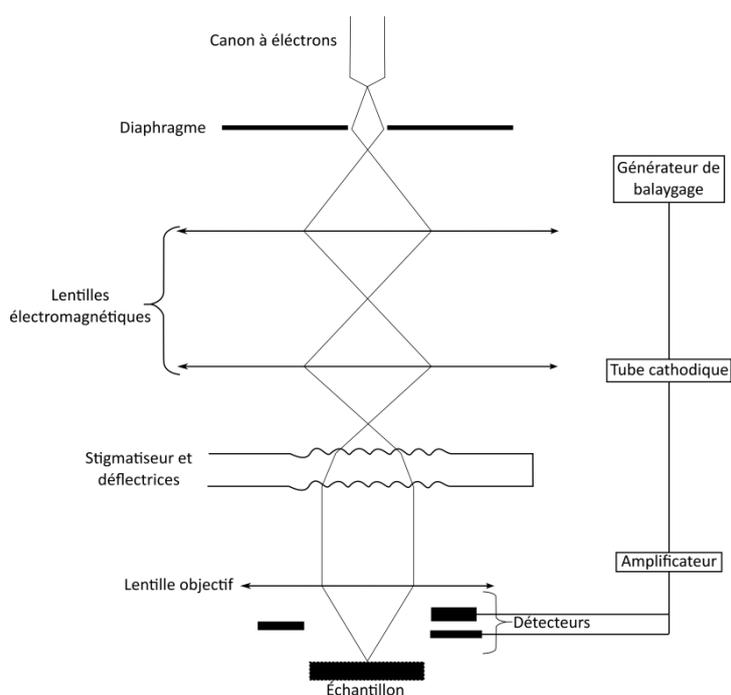


Figure II-4 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage

Les signaux produits par les principales interactions électrons-matière sont les suivants (cf. Figure II-9) :

- 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'ultravide.
- Les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés.
- Les photons X, provenant des couches profondes des atomes : ils donnent accès à l'analyse chimique.

Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont très sensibles à l'état de surface de l'échantillon (topographie), alors que ceux obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux variations de densité électronique, donc au contraste chimique (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

### II.2.1.2. Appareillage et préparation des échantillons

L'étude a été réalisée au Centre de Microscopie Électronique à Balayage et micro-Analyse (CMEBA) de l'université de Rennes 1. Ce centre est équipé de deux appareils à effet de champ JEOL JMS6301F pour l'imagerie et JMS7100F qui possède des détecteurs pour l'analyse chimique (cf. paragraphe II.3.2).

Par rapport au microscope électronique en transmission (MET), le MEB nécessite peu de préparation d'échantillon, cependant celui-ci doit être conducteur ou rendu conducteur par métallisation (or, or-palladium, carbone) de la surface pour éviter l'accumulation de charges. Tous les échantillons analysés (poudres et céramiques) au cours de ces travaux sont des isolants : ils ont été métallisés soit à l'or soit à l'or-palladium avant analyse.

## **II.2.2. 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 $\mu$ m et 900 $\mu$ m, ce qui est bien plus précis que la technique de tamisage. Les mesures peuvent être réalisées en voie sèche ou en voie liquide.

### II.2.2.1. 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. 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, les modèles mathématiques utilisés pour le calcul de la courbe granulométrique sont les théories de Mie ou de Fraunhofer [2,3]. Ce dernier 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.2.2.2. Appareillage et présentation des échantillons*

Un granulomètre laser est constitué de cinq sous-ensembles (cf. Figure II-5) :

- 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

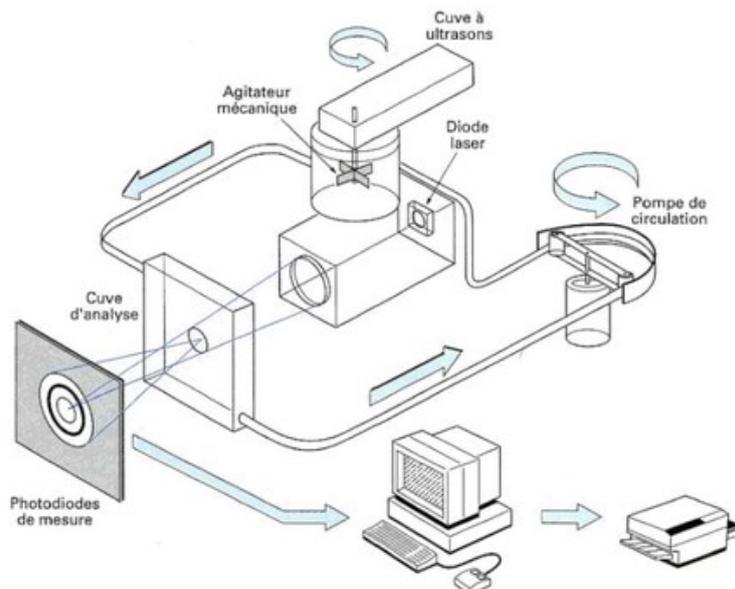


Figure II-5 : Schéma du granulomètre laser [2]

### II.2.2.3. Préparation et mesure de l'échantillon

Le produit à étudier, préalablement dispersé dans un milieu liquide (sous ultrasons) 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 (633nm et 466nm). 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 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 comme représenté sur la Figure II-6.

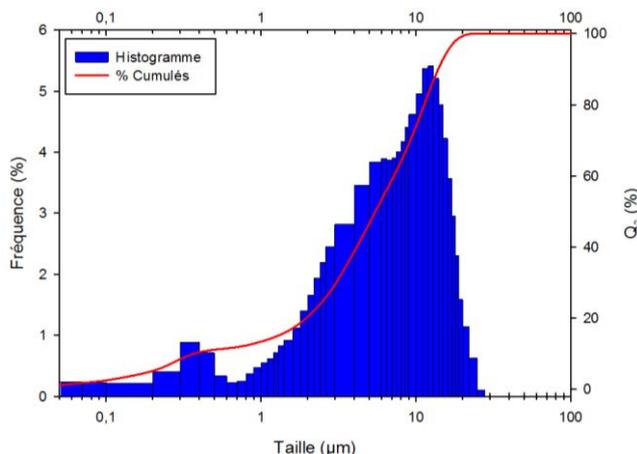


Figure II-6 : Répartition granulométrique mesurée par granulométrie laser

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.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser de marque CILAS 1180 au Centre de Recherche en Archéologie, Archéosciences, Histoire (CreAAH) de l'université de Rennes 1. Les poudres analysées ont été mises en suspension aqueuse en présence d'un dispersant (hexametaphosphate) et désagglomérées en bain ultrasonique.

### II.2.3. Mesure de surface spécifique (méthode BET)

#### II.2.3.1. Principe

Dans de nombreux domaines des sciences chimiques (catalyse hétérogène, procédés céramiques, interactions gaz-solide, etc...), la connaissance des caractéristiques d'une poudre s'avère particulièrement importante. La surface spécifique est, entre autres, un indicateur de la réactivité d'une poudre aux processus de frittage ou d'échanges solide-gaz.

La surface spécifique d'une poudre ou d'un matériau massif poreux est la surface réelle de l'objet étudié : elle est exprimée en  $\text{m}^2$  par gramme de matériau. Pour un matériau massif poreux ou à forte rugosité, elle peut être différente de la surface géométrique apparente car les pores ou les rugosités augmentent la surface réelle de l'objet. Pour une poudre, elle correspond à la surface des grains qui la composent. On estime qu'une bonne réactivité au frittage est obtenue pour des particules de taille micrométrique ; la valeur moyenne des surfaces spécifiques des poudres céramiques couramment utilisées est d'environ 3 à 15  $\text{m}^2/\text{g}$  [4]. Thermodynamiquement, l'énergie de surface a un rôle primordial dans la force motrice de frittage, au cours du stade initial. Cette force

motrice est d'autant plus grande que la taille des particules est petite ou que la surface spécifique est grande (cf. paragraphe II.9.1).

La mesure de la surface spécifique utilise le phénomène d'adsorption physique ou physisorption. L'adsorption physique est un phénomène tout à fait général qui se produit, à basse température, chaque fois qu'un gaz (ou une vapeur) est en contact avec un solide. La quantité de gaz adsorbé (adsorbat) dépend de trois facteurs : la température  $T$  à laquelle se produit l'adsorption, la pression  $P$  du gaz et le potentiel d'interaction  $E$  entre l'adsorbat et l'adsorbant (solide).

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

La surface spécifique est déterminée à partir de cet isotherme d'adsorption. La partie initiale de l'isotherme, correspondant à des pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,30, est utilisée pour calculer la « capacité » de la monocouche, comme décrit par le modèle développé en 1938 par Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller (modèle BET). L'équation BET sous sa forme linéaire est donnée par :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Éq. II-4}$$

où :

- $V$  est le volume de gaz adsorbé à la pression relative  $P/P_0$
- $V_m$  est la capacité de la monocouche, c'est-à-dire le volume d'une monocouche de molécules adsorbées à la surface du solide
- $C$  est une constante dépendant de la forme de l'isotherme
- $P$  est la pression d'équilibre du gaz,  $P_0$  est sa pression de vapeur saturante

À partir de  $V_m$  ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ ) et en considérant une aire d'occupation  $A_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  à 77K pour la molécule d'azote, l'adsorbat le plus couramment utilisé en routine, la surface spécifique  $S_{BET}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) est calculée suivant la relation :

$$S_{BET} = \frac{V_m \mathcal{N}_A A_{N_2}}{V_0} \quad \text{Éq. II-5}$$

où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $V_0$  est le volume molaire ( $22\,414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) du gaz dans les conditions standard STP (273,15K et 1 atm).

En pratique, la plupart des instruments mesurent l'adsorption en 5 ou 10 points dans la gamme  $P/P_0 = 0,05$  à  $0,30$  de l'isotherme et utilisent ces points pour calculer la capacité de la

monocouche (méthode multipoints). On détermine  $V_m$  à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite BET.

La procédure expérimentale peut être réduite à un seul point de mesure ( $P/P_0 = 0,30$ ) en admettant en première approximation que la droite BET passe par l'origine (méthode du point unique).

La surface spécifique peut être utilisée, en première approximation, pour déterminer la granulométrie d'une poudre. Dans l'hypothèse d'une poudre idéale, non agglomérée, constituée de particules sphériques non poreuses, on peut calculer la taille des particules selon la relation :

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

où  $d_{BET}$  est le diamètre des particules (en  $\mu\text{m}$ ),  $S_{BET}$  est la surface spécifique de la poudre (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et  $\rho$  est la masse volumique du matériau (en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Dans le cas d'une poudre réelle, le diamètre BET surestime la taille des particules d'autant plus que celles-ci sont agglomérées, poreuses et/ou de morphologie anisotrope (non-sphérique).

### II.2.3.2. Appareillage et conditions opératoires

Les mesures de surface spécifique par la méthode du point unique ont été réalisées à l'aide de l'analyseur FlowSorb II 2300 de Micromeritics (cf. Figure II-7). Cet équipement permet une analyse simple et rapide sans perte de précision pour des valeurs supérieures à  $0,5\text{-}1 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'adsorbat est un mélange hélium-azote commercial (Air Liquide) contenant 30% volumique d'azote. Les échantillons sont préalablement dégazés entre  $150$  et  $250^\circ\text{C}$  sous flux gazeux dynamique.



Figure II-7 : Analyseurs Micromeritics monopoint FlowsorbII 2300 (à gauche) et multipoints ASAP 2010 (à droite)

Les mesures de surface spécifique par la méthode multipoints ont été réalisées à l'aide de l'analyseur ASAP 2010 de Micromeritics. L'analyse consiste à mesurer le volume  $V$  d'azote adsorbé après admission de quantités calibrées de  $\text{N}_2$  dans la cellule de mesure. La surface spécifique est

calculée à partir de 10 points de mesure dans le domaine linéaire d'adsorption ( $P/P_0$  de 0,05 à 0,30). Pour ces mesures, les échantillons sont préalablement dégazés sous vide entre 100°C et 250°C.

### ***II.3. Analyses chimiques***

#### **II.3.1. Analyse élémentaire : dosage de l'oxygène**

L'oxygène résiduel des poudres et des céramiques est dosé dans un analyseur N-O-H LECO® TC600 par la méthode de fusion en gaz inerte. La Figure II-8 représente le schéma de fonctionnement de l'analyseur. L'échantillon est introduit dans un creuset métallique (Sn + Ni) puis dégazé afin d'éliminer l'air ambiant. Il est ensuite porté à fusion dans un creuset de graphite préchauffé à 3000°C par chauffage inductif, sous atmosphère inerte (He). L'oxygène réagit avec le creuset de graphite pour former du monoxyde et du dioxyde de carbone. L'azote et l'hydrogène sont libérés sous leur forme élémentaire ( $N_2$  et  $H_2$ ). L'oxygène est dosé par détection infrarouge (NIR) des espèces CO et  $CO_2$  (avant et après conversion de CO en  $CO_2$ ) et  $H_2O$ . L'azote est dosé par conductivité thermique (cellule TC). Les taux d'oxygène (d'azote et d'hydrogène) sont exprimés en % massiques d'élément O (N et H) dans l'échantillon. La méthode utilisée permet la détection d'une masse d'oxygène comprise entre 0,034 mg et 0,239 mg, quantité calibrée par des standards commerciaux d'environ 1 g.

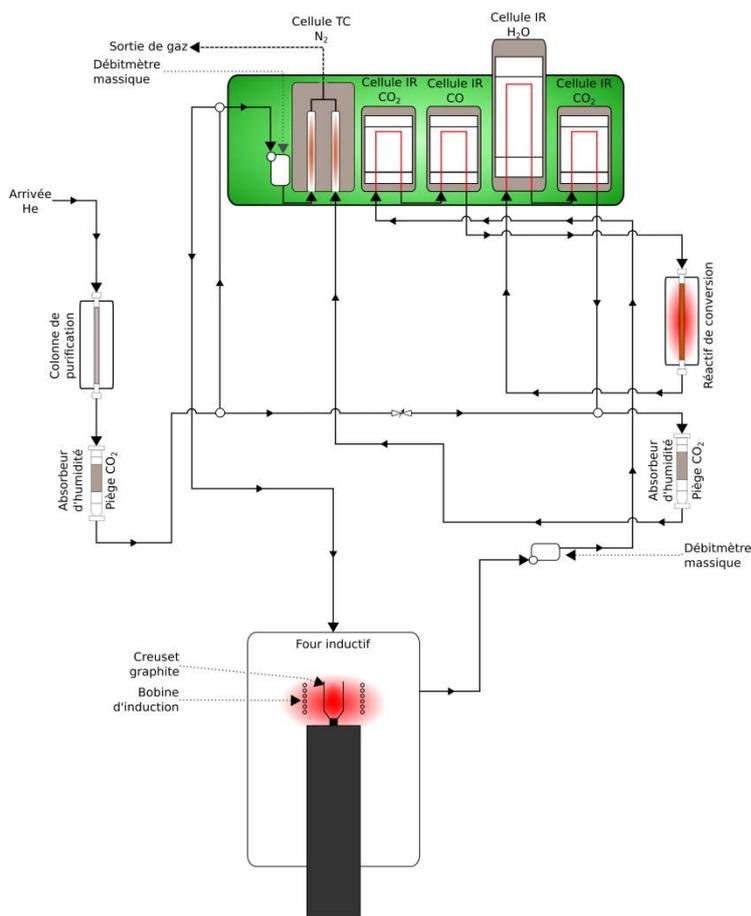


Figure II-8 : Schéma de principe de l'analyseur élémentaire (N-O-H) LECO®

### II.3.2. Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie, microanalyse EDS

#### II.3.2.1. Principe

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS : *Energy Dispersive Spectroscopy*) utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques (cf. Figure II-9). La longueur d'onde, et par conséquent l'énergie de ces rayons X, est caractéristique des atomes qui composent l'échantillon, un même atome pouvant émettre plusieurs longueurs d'onde s'il possède plusieurs niveaux électroniques profonds. L'énergie émise par les différentes couches électroniques est connue pour tous les éléments stables du tableau périodique. Il est ainsi possible d'identifier précisément les atomes présents localement dans l'échantillon. S'il n'y a pas de recouvrement entre les émissions des différents éléments, il est possible de quantifier les proportions relatives des éléments détectés. Le volume de la poire d'interaction est estimé à  $1\mu\text{m}^3$ . On peut ainsi établir, par balayage, une cartographie de la composition d'un échantillon, chaque « pixel » faisant environ  $1\mu\text{m}^2$ .

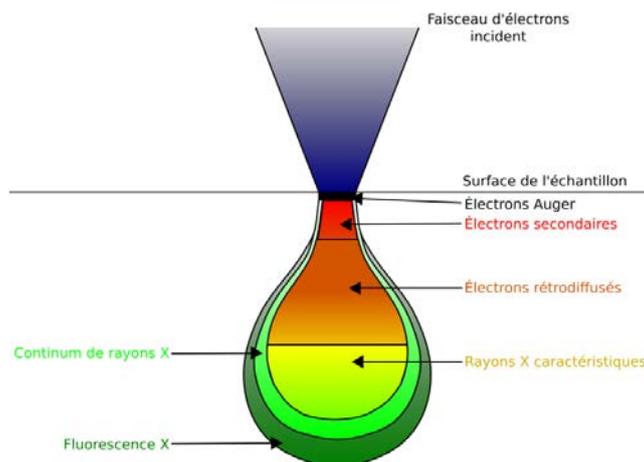


Figure II-9 : Représentation schématique de la poire d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

### II.3.2.2. Appareillage et préparation des échantillons

La microanalyse EDS a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie de type EDS SDD X-Max 50mm<sup>2</sup> Oxford Instruments AZtecEnergy couplé à un microscope électronique à balayage de modèle JEOL JSM 7100 F. Ces analyses ont été réalisées au CMEBA. Ce dispositif permet de réaliser des analyses chimiques sur une surface minimale d'environ 1  $\mu\text{m}^2$ . La profondeur analysée est de l'ordre du micron, pour une tension d'accélération des électrons de 20 kV. Le spectre est obtenu et exploité à l'aide d'un système OXFORD Link Inca utilisant un détecteur solide de silicium dopé au lithium et un analyseur multicanal (détection des éléments de  $Z = 5$  à  $Z = 92$  avec une sensibilité de l'ordre du pourcent et une limite de résolution de 133eV). Le calcul des concentrations se fait ensuite à l'aide d'un logiciel utilisant la méthode de correction " $\phi(\rho z)$ " qui tient compte de l'émissivité propre de chaque élément et des effets de matrice, fluorescence et absorption.

La surface de tous les échantillons étudiés a été métallisée soit à l'or soit avec un alliage or-palladium avant analyse, afin de les rendre conducteurs et limiter les effets de charge.

## II.4. Analyse thermogravimétrique

### II.4.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG ou en anglais *TGA* pour *Thermo-Gravimetric Analysis*) ou thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée.

L'échantillon est placé dans une enceinte sous atmosphère contrôlée, permettant de réaliser des analyses sous gaz neutre ( $\text{N}_2$ , He, Ar) pour, par exemple, déterminer la température de fusion d'un métal ou sous gaz réactif ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc...) afin d'étudier, in situ, des réactions solide-gaz (oxydation, réduction, nitruration, etc...).

Nous avons réalisé ces analyses afin d'étudier la décomposition des précurseurs sous différentes atmosphères et l'oxydation des sulfures en présence d'oxygène environnemental ou physi/chimisorbé.

### II.4.2. Appareillage

Les analyses en atmosphère oxydante ont été réalisées sur un appareil SDT 2960 TA Instruments (cf. Figure II-10). Les enregistrements sont réalisés sous un léger balayage d'azote afin d'éviter tout dépôt sur les parois du four. L'influence de ce débit sur les seuils d'oxydation est négligeable ; on peut considérer que les conditions sont proches de celles d'une analyse sous air.

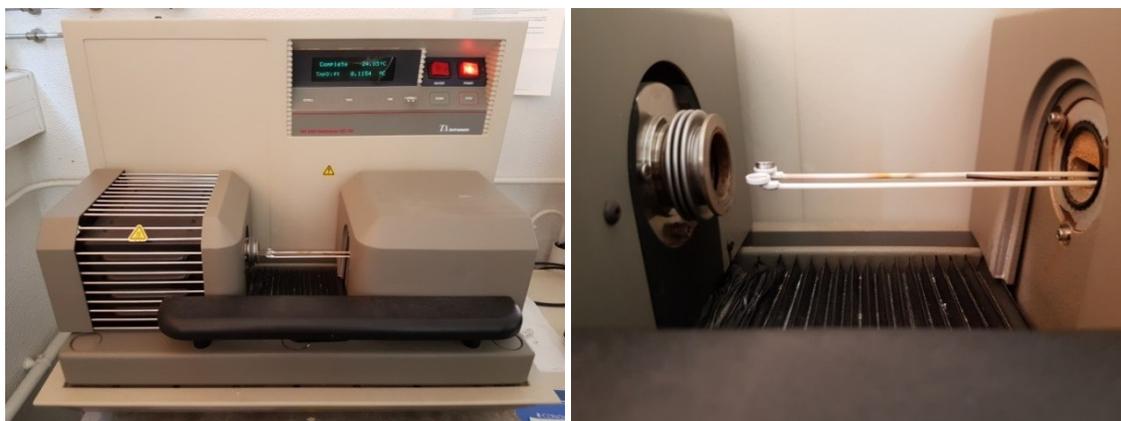


Figure II-10 : Photographies de l'appareil d'analyse thermogravimétrique TA Instruments SDT 2960

La variation de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance à fléau horizontal (cf. Figure II-10, droite) placée dans un four. L'échantillon repose dans un creuset (platine ou alumine) posé à l'extrémité du fléau échantillon, sur un thermocouple de type R (Platine/Platine-Rhodium). L'autre extrémité du fléau est reliée à une balance électromagnétique. Une paire de diodes photosensibles agit comme capteur de position ; elle mesure le déplacement du fléau lors de la variation de masse. En effet chaque variation de masse entraîne la déflexion du fléau qui est alors immédiatement ramené à sa position d'origine, strictement verticale, par l'envoi d'un courant dans le solénoïde de la balance à partir des photodiodes. L'intensité de courant, proportionnelle à la variation de masse, est mesurée en fonction du temps et de la température et traitée par rapport à un blanc préalablement effectué afin de soustraire les variations intrinsèques dues au fléau. L'équipement est muni d'un compartiment échantillon et d'un compartiment référence, permettant de soustraire en temps réel les mesures de variation de masse (TG) et de température (TD) du système échantillon + creuset d'un creuset jumeau pouvant ou non contenir une poudre de référence.

### II.5. Dilatométrie verticale sous atmosphère inerte

Les analyses de dilatométrie ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre vertical Linseis Messgeräte GmbH L75<sup>1</sup> équipé d'un système de mesure par déplacement d'un piston vertical en alumine.

Le suivi du déplacement vertical du piston permet de mesurer le retrait linéaire d'un compact de poudre appelé éprouvette lors d'un traitement thermique. On accède ainsi au retrait linéaire et à la vitesse de retrait linéaire de l'éprouvette en fonction du temps  $t$  (en min) et de la température  $T$  (en °C). La vitesse de retrait linéaire en fonction de la température  $T$  est calculée selon l'équation suivante :

$$\frac{d\Delta L(T)}{dt} = \frac{\Delta L_{T+\delta T}^{t+\delta t} - \Delta L_{T-\delta T}^{t-\delta t}}{2\delta t} \quad \text{Éq. II-7}$$

avec  $\Delta L$  : retrait relatif en % à la température  $T$  d'après  $\Delta L_{(T)}(\%) = \frac{L(T) - L_0}{L_0}$

Environ 70 mg de poudre sont introduits dans le corps du porte-échantillon en alumine et compactés sous une charge de 1kg. Le cycle thermique utilisé comprend une montée à 1500°C à 10°C/min suivie d'un palier de 2min et d'une descente contrôlée à 10°C/min. La force appliquée sur l'éprouvette par le palpeur pendant la mesure est de 1 Newton soit 8,5 N.cm<sup>-2</sup>.

### II.6. Mesure de masse volumique

La méthode utilisée pour la détermination de la masse volumique des céramiques frittées, nommée densité par abus de langage, est basée sur 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 masse volumique est déterminée par pesées de l'échantillon dans l'air, puis de l'échantillon totalement immergé dans de l'éthanol absolu, à l'aide d'une balance de précision (cf. Figure II-11). La différence de poids correspond au volume d'éthanol déplacé ( $V_{liq.}$ ), dont la masse volumique à la température de mesure est connue :

$$\rho_{solide} = \frac{m_{air}}{V} = \frac{m_{air} \times \rho_{liq.}}{m_{air} - m_{liq.}} \quad \text{où } V = V_{sol.} = V_{liq.} = \frac{\Delta m}{\rho_{liq.}} \quad \text{Éq. II-8}$$

avec  $m_{air}$  : masse de l'échantillon dans l'air

$m_{liq.}$  : masse de l'échantillon immergé dans l'éthanol absolu

$\rho_{liq.}$  : masse volumique de l'éthanol absolu à la température de l'expérience

<sup>1</sup> Je tiens à remercier Fabrice Célarié, Maître de Conférences, de l'Institut de Physique de Rennes (IPR) – Département Mécanique et Verres, pour les mesures réalisées sur cet équipement.

L'incertitude relative de cette méthode est estimée à 1%.



Figure II-11 : Montage de mesure de masse volumique par poussée d'Archimède

On définit le taux de densification du matériau comme étant le rapport de la masse volumique mesurée sur la masse volumique théorique du matériau, déterminée à partir de la structure cristalline, en supposant un matériau totalement dense et monophasé :

$$\% \text{Densification} = \tau = \frac{\rho_{\text{mesuré}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad \text{Éq. II-9}$$

## II.7. Méthodes de caractérisations optiques

### II.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

#### II.7.1.1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais *FTIR* pour *Fourier Transform Infra-Red spectroscopy*) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être utilisée pour l'identification de composés. L'énergie  $h\nu$  des photons infrarouges correspond à l'énergie de vibration des liaisons chimiques. Les liaisons présentant un moment dipolaire absorbent spécifiquement certaines longueurs d'ondes correspondant à des niveaux discrets (modes vibratoires) spécifiques aux atomes qui constituent la liaison et à leur environnement. On produit ainsi des spectres d'absorption sur une large gamme spectrale IR (classiquement de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) dans lesquels la position des bandes est caractéristique des liaisons mises en jeu et dépend de la masse réduite des atomes et de la force des liaisons (cf. paragraphe I.1.1.2).

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi par l'interaction d'un faisceau de lumière infrarouge avec 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 trouve diminuée après l'interaction et on observe la formation 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 dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse réduite. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Le spectre d'absorption IR représente, pour chaque nombre d'onde ( $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ), l'intensité transmise en présence de l'échantillon ( $I$ ), par rapport à l'intensité transmise de référence ( $I_0$ ) mesurée au préalable en l'absence d'échantillon. Cette méthode permet de soustraire l'absorption due aux molécules de l'air ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) et de ne mesurer que l'absorption propre à l'échantillon. On parle alors de transmittance  $T = I/I_0$ . L'absorbance est donnée par la relation de Beer-Lambert-Bouguer :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = -\log(T(\lambda)) = \alpha'(\lambda) \cdot X \quad \text{Éq. II-10}$$

avec :

- $A(\lambda)$  : absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée
- $I_0(\lambda)$  et  $I(\lambda)$  : intensités transmises, respectivement de la référence et de l'échantillon à  $\lambda$
- $T(\lambda)$  : transmittance de l'échantillon à  $\lambda$  (par rapport à la référence)
- $\alpha'(\lambda)$  : coefficient d'absorption du matériau à  $\lambda$ .  $\alpha' = \frac{4\pi k}{\lambda}$
- $X$  : longueur du chemin optique
- $k$  : coefficient d'extinction. Ce coefficient exprime la perte d'énergie du rayonnement qui traverse le matériau. C'est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe du matériau  $n = n' + ik$

### II.7.1.2. Appareillage et mesure

Les spectres FTIR sont enregistrés entre  $4000$  et  $400\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre Nicolet 380 FTIR de marque Thermo Electron Corporation (cf. Figure II-12) équipé d'un dispositif de mesure en transmission.

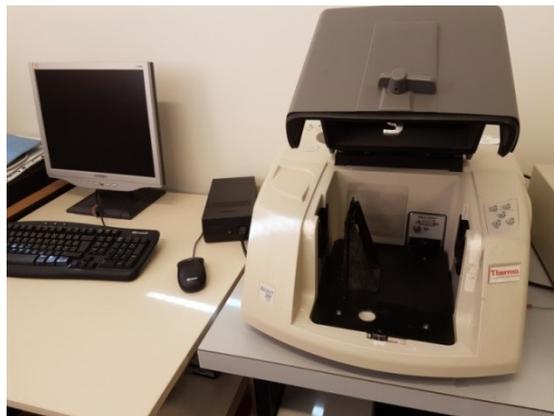


Figure II-12 : Spectrophotomètre infrarouge Nicolet 380-FTIR avec équipement de mesure en transmission

Afin de limiter les phénomènes d'absorption et de diffusion par les poudres, les échantillons pulvérulents doivent être dilués dans du KBr anhydre transparent au rayonnement infrarouge. Typiquement on mélange 2 mg de produit avec 200 mg de KBr que l'on broie finement et que l'on presse en pastille. On soustrait à l'absorption des pastilles d'échantillons (+ KBr) l'absorption atmosphérique déterminée par la mesure de la référence sur une pastille de KBr pure.

### II.7.2. Mesure de transmission en ligne

La transmission des céramiques dans l'infrarouge est mesurée à l'aide du spectromètre Nicolet 380. Leurs faces sont préalablement polies, parallèles entre elles, avec une rugosité appropriée (typiquement  $R_a < 20\text{nm}$ ) afin de minimiser les effets de diffusion de surface. Les céramiques sont alors placées sur un porte-échantillon percé afin de mesurer l'intensité du faisceau transmis en incidence normale (cf. Figure II-13).

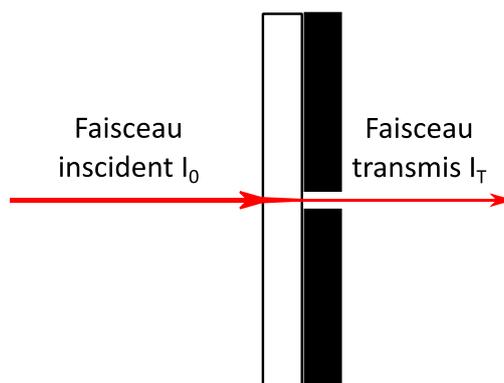


Figure II-13 : Mesure de transmission sur matériau massif (FTIR)

Le spectre de transmission IR représente, pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , l'intensité transmise ( $I_T$ ) par rapport à une référence ( $I_0$ ) établie avec le porte-échantillon vide (dans l'air). On exprime la transmittance comme étant  $T(\%) = I_T/I_0$  soit l'intensité du faisceau incident moins les pertes par réflexion, absorption et diffusion.

## II.8. Mesures de micro-dureté (Vickers)

La micro-dureté des céramiques est mesurée à l'aide d'un micro-duromètre MXT-70 de marque Matsuzawa® avec un indenteur Vickers (cf. Figure II-14). La mesure de dureté consiste en l'impression d'une empreinte à l'aide d'un indenteur en diamant de forme pyramidale (à base carrée dans le cas de la dureté dite Vickers) dont l'angle entre les faces est de 136°. La profondeur de pénétration de l'indenteur et donc les dimensions de l'empreinte vont dépendre de la force appliquée sur l'indenteur et de la dureté du matériau. La dureté est calculée par la formule suivante :

$$HV = \frac{F}{S} \times \frac{1}{g} = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \approx 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \text{ kgf/mm}^2 = 1,854 \times \frac{F}{d^2} \text{ MPa} \quad \text{Éq. II-11}$$

avec :

- HV : dureté Vickers ; elle peut être exprimée en kgf/mm<sup>2</sup> ou en MPa
- F : force appliquée en Newton (N)
- S : surface de l'empreinte (mm<sup>2</sup>). Pour l'indenteur Vickers  $S = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}$
- g : accélération de la pesanteur (9,80665 m.s<sup>-2</sup>)
- d : diagonale de l'empreinte carrée (mm). En pratique on utilise la moyenne des deux diagonales.



Figure II-14 : Photographie du microduromètre MXT-70 Matsuzawa®

Sauf indication contraire, toutes les mesures de dureté ont été réalisées avec une charge de 100gf appliquée pendant 120 secondes.

## II.9. Élaboration des céramiques

On distingue trois étapes au cours de la fabrication d'objets céramiques, représentées sur la Figure II-15 :

- La synthèse de la poudre précurseur mais aussi son éventuel traitement (broyage, tamisage, granulation, etc...) afin d'obtenir une granulométrie et une morphologie permettant l'obtention d'un cru de bonne qualité.
- La mise en forme de la pièce crue selon divers procédés céramiques (pressage, coulage, extrusion...).
- La cuisson du cru à haute température permettant son frittage.

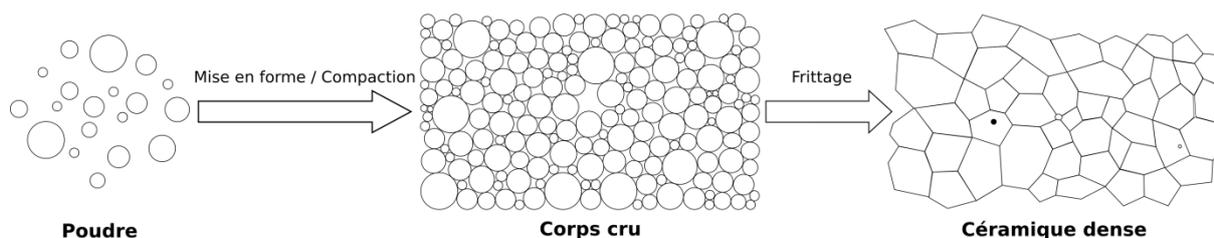


Figure II-15 : Schéma des différentes étapes d'élaboration des céramiques

Le frittage s'accompagne généralement d'une diminution des dimensions initiales de l'objet que l'on appelle retrait. C'est pourquoi, on pourrait rajouter à ces trois étapes, une quatrième étape : l'usinage de la pièce frittée, afin d'amener celle-ci à des côtes finales précises.

### II.9.1. Aspect théorique du frittage

#### II.9.1.1. Généralités

Le frittage peut être défini comme la consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un matériau dispersé, sans fusion totale de celui-ci. Cette consolidation est le plus souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique [5].

Le frittage mis en œuvre au cours de ces travaux est un frittage dit *en phase solide* dans lequel tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage et où la densification passe par un changement de forme des grains. Ce type de frittage est recommandé pour la réalisation de céramiques optiques, par rapport au frittage avec assistance d'une *phase liquide*, en raison du risque, dans ce dernier, de la ségrégation d'une phase amorphe ou d'ajout de frittage, aux joints de grains, sources de diffusion.

D'un point de vue technique, le frittage peut être réalisé simplement par activation thermique, sous air ou sous atmosphère contrôlée (vide, gaz neutre, gaz réactifs), on parle alors de frittage naturel (ou de frittage tout court). Il peut également être assisté par application d'une pression extérieure (frittage sous charge) dont les principales techniques sont : le *pressage uniaxial à chaud* (Hot Pressing), la *compaction isostatique à chaud* (Hot Isostatic Pressing) et la *compaction uniaxiale à*

*chaud assistée par courant électrique* (SPS pour *Spark Plasma Sintering* ou FAST pour *Field Assisted Sintering Technique*).

Le plus souvent, la composition chimique du produit après frittage est identique 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, le traitement thermique permet la réaction chimique entre les produits de départ conduisant au composé souhaité ; on parle alors de *frittage réactif*. Par exemple, les céramiques de grenat d'yttrium et d'aluminium de formule  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) peuvent être réalisées par frittage réactif d'un mélange d'alumine ( $Al_2O_3$ ) et d'yttrine ( $Y_2O_3$ ) [6].

### II.9.1.2. Aspects thermodynamiques

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. Ces forces motrices de frittage proviennent i) de l'énergie de surface du corps cru et le cas échéant ii) de l'application d'une charge extérieure et iii) d'une réaction chimique. Le moteur du frittage dû à l'énergie de surface du corps cru est constitué par la courbure des interfaces qui génère des contraintes mécaniques. Ces contraintes vont faire évoluer le milieu dispersé dans le sens thermodynamique, c'est-à-dire vers une diminution de l'énergie superficielle. En effet, à quantité de matière équivalente, un matériau pulvérulent présente une énergie superficielle supérieure à celle du monocristal.

Globalement, la force motrice associée à une réaction chimique est bien supérieure (1 à 3 ordres de grandeur) à celle due à l'application d'une contrainte, elle-même supérieure à la force motrice due à la courbure des interfaces.

#### II.9.1.2.1. Énergie de surface

L'énergie superficielle d'un système dispersé est de la forme  $E = \gamma A$  où  $\gamma$  représente la tension superficielle et  $A$  l'aire de l'interface considérée.

Prenons par exemple le cas d'un système de  $N$  particules sphériques et denses de rayon  $a$  [7]. L'énergie de surface due aux interfaces solide – gaz d'un tel système est :

$$E_{sv} = \gamma_{sv} S_{sv} = \gamma_{sv} 4\pi a^2 N = \frac{3\gamma_{sv} V_M}{a} \quad \text{Éq. II-12}$$

avec  $\gamma_{sv}$  : tension superficielle spécifique de l'interface solide – gaz (vapeur)

$S_{sv}$  : surface des  $N$  interfaces solide–gaz soit, avant frittage, des  $N$  particules du système :

$$S_{sv} = 4\pi a^2 N = \frac{3V_M}{a} \quad \text{Éq. II-13}$$

$a$  : rayon des particules

$$N : \text{nombre de particules du système} : N = \frac{3M_w}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \quad \text{Éq. II-14}$$

$M_w$  : masse molaire du solide

$\rho$  : masse volumique du solide

$$V_m : \text{volume molaire du solide} : V_m = \frac{M_w}{\rho} \quad \text{Éq. II-15}$$

Ce calcul permet de mettre en évidence la relation entre la taille des particules et la réactivité au frittage : augmenter la taille de  $1\mu\text{m}$  à  $10\mu\text{m}$  revient à diviser par 10 l'énergie superficielle due à l'interface solide – vapeur.

Comme illustré sur la Figure II-16, il existe deux possibilités pour réduire cette énergie superficielle :

- diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par diminution du nombre de grains, ce qui correspond à un grossissement moyen des grains appelé mûrissement d'Ostwald (chemin 1).
- diminution de l'aire des interfaces solide-gaz, hautes en énergie, au profit des interfaces solide-solide, plus basses en énergie ( $\gamma_{ss} < \gamma_{sg}$ ) par la soudure des grains (chemin 2). Cette soudure conduit à une augmentation de la cohésion du matériau. Les joints de grains formés représentent encore un excès d'énergie que le système peut éliminer en faisant grossir les grains par déplacement des joints de grains.

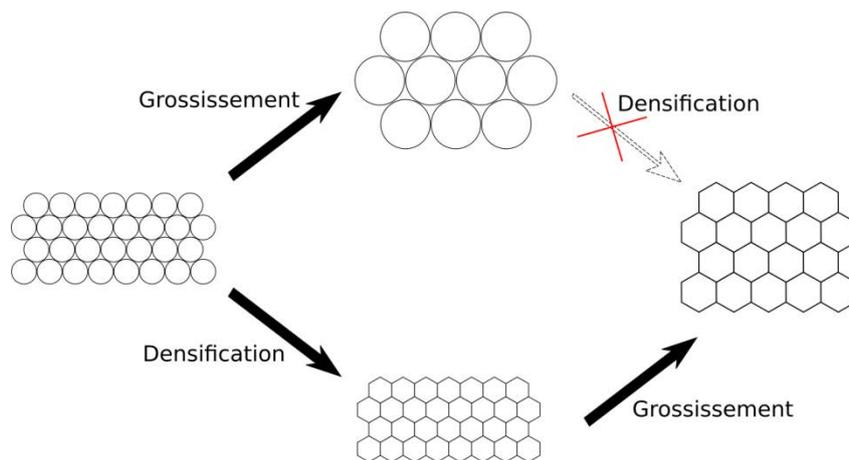


Figure II-16 : Réduction de l'énergie superficielle par croissance et/ou densification

Ces deux mécanismes peuvent rentrer en compétition au cours du frittage. Seul le chemin 2 conduit à l'obtention d'une céramique dense. Le chemin selon lequel les grains grossissent puis se soudent et se densifient est peu probable du point de vue cinétique car la vitesse de densification diminue très vite avec la taille des grains.

II.9.1.3. Mécanismes de frittage

On peut modéliser, à l'aide de la Figure II-17, le frittage d'un ensemble de particules sphériques qui conduit, dans une première étape, à la formation de cous ou ponts de frittage. On distingue des zones « sources de matière », qui sont les surfaces des grains ou les joints de grains (convexes) et des zones « puits de matière » qui sont les surfaces des cous (concaves). Les gradients de contrainte dans le solide et les gradients de pression dans la phase gazeuse (gradients de potentiel chimique) vont conduire à différents types de transport de matière lors du premier stade du frittage. Ces différents mécanismes ont une influence différente sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. Différents chemins de diffusion sont envisageables pour chaque « source de matière ».

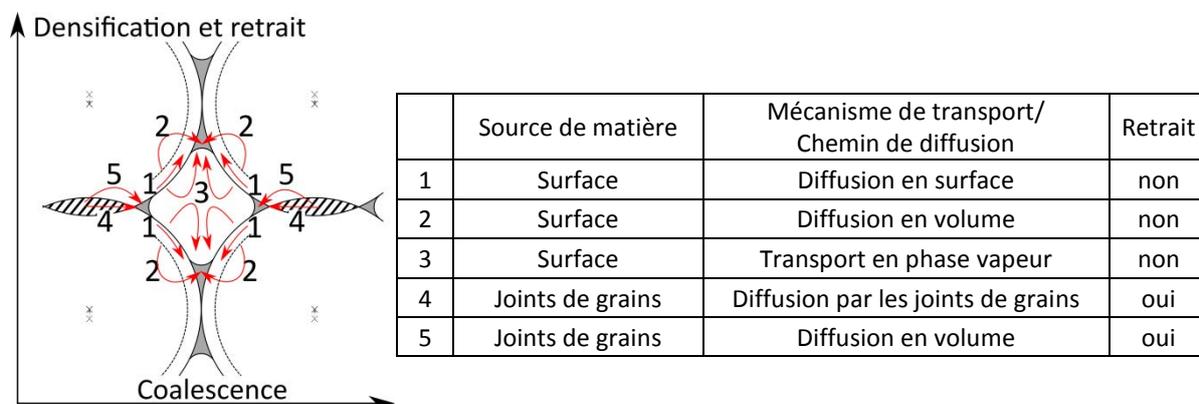


Figure II-17 : Mécanismes de frittage en phase solide

Lorsque la source de matière est la surface du grain, représentée par la zone en pointillés sur la Figure II-17, alors la consolidation se déroule sans retrait : les centres des grains ne se rapprochent pas, on parle alors de coalescence. Au contraire, si la matière provient des joints de grains déjà formés, un rapprochement des centres des grains s'impose afin de conserver la cohésion de la pièce. Il y a donc à la fois consolidation et retrait. La différence sur l'évolution des dimensions et de la microstructure est illustrée sur la Figure II-18.

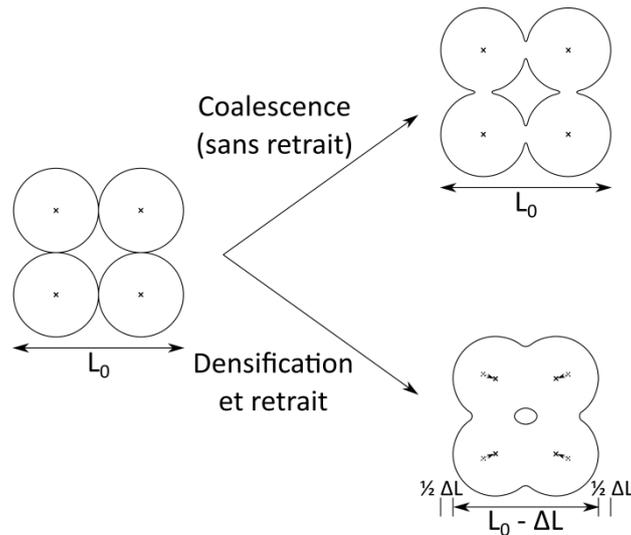


Figure II-18 : Évolution des dimensions de la pièce en fonction du mode de consolidation

#### II.9.1.4. Stades du frittage

La densité relative d'un compact de poudre est généralement comprise entre 40% et 55% en fonction de la poudre initiale et du procédé céramique mis en œuvre. Le taux de porosité ( $p$ ) est défini comme étant le rapport entre le volume des pores et le volume de la pièce. À l'opposé, le taux de densification ( $\tau$ ) est défini comme étant le rapport entre le volume théorique de l'échantillon et son volume réel ; expérimentalement, il est exprimé à partir du rapport des masses volumiques :

$$p = \frac{V_p}{V} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{V_{th}}{V} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} = 1 - p \quad \text{Éq. II-16}$$

On distingue généralement trois stades au cours du frittage, en fonction de la densification atteinte ou de la microstructure/porosité rencontrée. Expérimentalement, ces différents stades correspondent à différentes portions des courbes de densification obtenues, en palier de température (essai isotherme), ou par dilatométrie lors d'essais de frittage à vitesse de montée en température constante (essai anisotherme) (cf. Figure II-19).

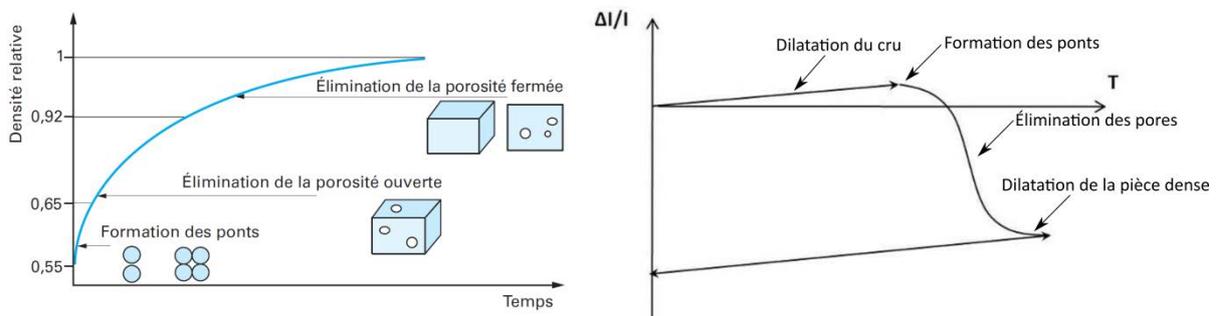


Figure II-19 : Les différentes étapes du frittage représentées par l'évolution de la densité relative du cru (à gauche) ou son retrait linéaire en fonction de la température (à droite)

Par suivi dilatométrique, on observe dans un premier temps une dilatation due à l'expansion thermique du cru de poudre. La rupture de pente correspond à la formation des ponts entre les grains, suivie de l'élimination de la porosité, entraînant un retrait de la pièce. Une fois le système à l'équilibre (densification maximale), on observe à nouveau une dilatation correspondant à la dilatation thermique de la pièce dense. Elle peut être estimée par le suivi dilatométrique du refroidissement.

### *II.9.1.4.1. Stade initial : Formation des ponts ou cous entre les grains*

Le stade initial correspond à la formation de contacts entre les grains appelés ponts ou cous. Pour un compact de poudre ayant une densité initiale de l'ordre de 45-55%, cette étape accroît la densification à environ 65%. Les grains soudés entre eux forment alors un squelette rigide traversé de pores ouverts vers l'extérieur, qui peuvent être interconnectés (canaux).

### *II.9.1.4.2. Stade intermédiaire : Élimination de la porosité ouverte*

Le stade intermédiaire correspond à la fermeture de la porosité. Les grains commencent à prendre une forme polyédrique et les pores évoluent en pores cylindriques localisés le long des arêtes des grains. 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. Cette fermeture de porosité marque la fin du stade intermédiaire.

Ce stade couvre l'essentiel de la densification dont le taux atteint 93-95% à la fin du stade. Cette étape est généralement accompagnée d'un fort retrait résultant de l'élimination de la porosité et de l'augmentation de la masse volumique.

### *II.9.1.4.3. Stade final : Élimination de la porosité fermée*

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

## **II.9.2. Mise en forme du cru**

La mise en forme du cru peut être réalisée en voie humide, où la poudre est dispersée dans un solvant (filtre-pressage, coulage, moulage, extrusion, injection, etc...) ou en voie sèche (pressage uniaxial et/ou isostatique à froid). L'objectif est d'obtenir un empilement des grains de poudre, dans la préforme, le plus compact et homogène possible afin que le frittage, et le retrait associé à la

densification, se produisent de façon homogène. Dans le cas contraire, on risque une déformation de la pièce frittée par rapport à sa préforme et/ou des fissures/défauts dus aux contraintes présentes initialement dans le cru.

Les méthodes en voie humide sont particulièrement efficaces pour l'élaboration d'un cru de haute compacité mais nécessitent un milieu dispersif (solvant) et l'utilisation d'espèces organiques (dispersants, liants, plastifiants) qui doivent être éliminées lors d'un traitement thermique préliminaire, sous air, appelé *calcination* ou *déliantage*. Dans le cas de poudres non oxydes, ce traitement ne peut être réalisé et tout autre traitement sous atmosphère non oxydante risque de n'entraîner qu'une calcination partielle des organiques ; c'est pourquoi, nous avons privilégié un procédé en voie sèche : le pressage uniaxial à froid.

La poudre, exempte de tout additif, est introduite dans un moule cylindrique. Elle est alors comprimée par l'application d'une pression sur son piston supérieur. Lors de cette compaction, une partie de la pression est dissipée par les forces de frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Cela entraîne des gradients de pression dans la pièce (cf. Figure II-20).

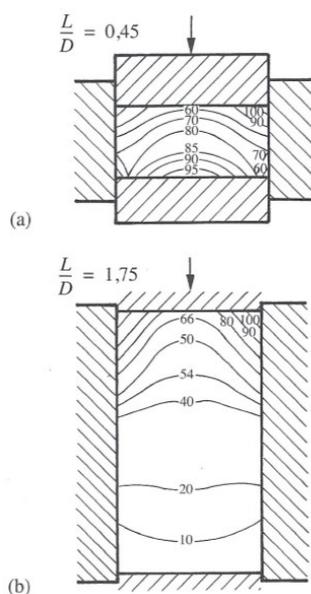


Figure II-20 : Gradients de densité dans un compact après pressage uniaxial à froid : (a)  $L/D = 0,45$  ; (b)  $L/D = 1,75$  [8,9]

Les masses de poudre à introduire sont déterminées de manière à obtenir des crus dont le diamètre est supérieur à l'épaisseur (épaisseur/diamètre  $\sim 0,5$ ) afin d'assurer une transmission de la pression dans sa totalité [8,9]. Ainsi, par exemple, pour produire une pastille crue de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  de diamètre 13 mm et d'environ 6 mm d'épaisseur, nous avons utilisé environ 2 g de poudre.

### II.9.3. Techniques de frittage

Plusieurs techniques de frittage ont été mises en œuvre pour étudier la densification de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  : le frittage naturel, le frittage SPS, le pressage à chaud et la compaction isostatique à chaud (HIP). Le principe et le mode opératoire de ces différentes techniques sont présentés ci-après.

#### II.9.3.1. *Frittage naturel*

Le frittage naturel est réalisé sur des pastilles de poudre mises en forme par l'application d'une charge uniaxiale maximale de 35-40MPa. La pastille est alors introduite dans un four tubulaire en alumine (cf. Figure II-21) et frittée sous atmosphère ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ou un mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ ). Typiquement, le frittage est réalisé à  $1250^\circ\text{C}$ , la température maximale du four, pendant 12h sous flux d' $\text{H}_2\text{S}$ .

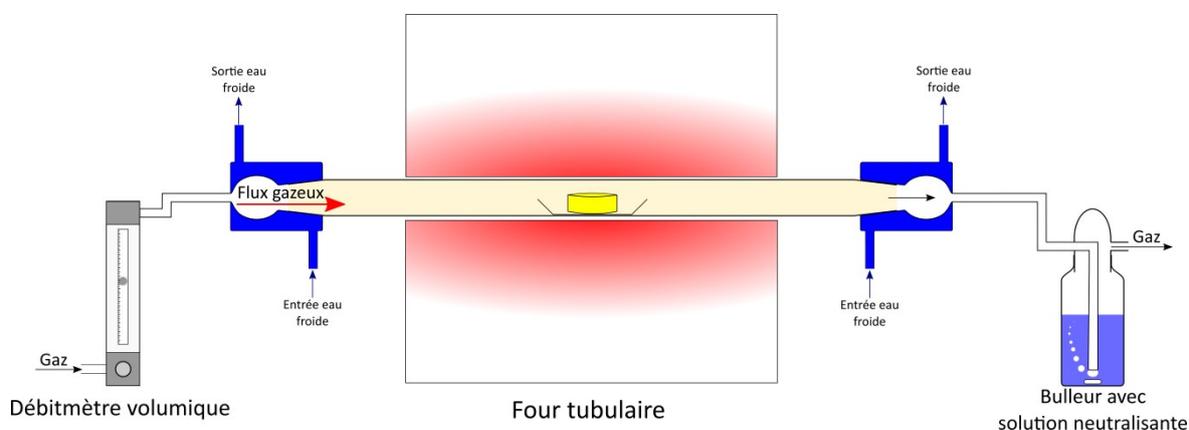


Figure II-21 : Schéma du four de frittage sous atmosphère

#### II.9.3.2. *SPS*

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

Cette technique est similaire au pressage à chaud (HP) puisqu'elle consiste à appliquer une pression uniaxiale sur les précurseurs, placés dans une matrice, au cours du traitement thermique (cf. Figure II-22). Les matériaux constituant le dispositif, ainsi que les matrices, sont dans la plupart des cas en graphite mais ils peuvent également être en acier ou en carbure de tungstène.

Les pressions et températures applicables dépendent du matériau de moule. Par exemple, dans le cas de matrices graphites, la pression est limitée à 100MPa mais la température peut atteindre  $2000^\circ\text{C}$ . En revanche, pour une matrice en carbure de tungstène (WC), la pression peut

atteindre plus de 300MPa mais la température est limitée à 600°C en raison de l'effondrement des propriétés mécaniques du WC à haute température [10,11]. Le frittage s'effectue sous vide secondaire ou sous atmosphère neutre (argon, azote). La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage SPS réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe, mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers la matrice conductrice et également, dans les cas appropriés, à travers l'échantillon [12–14].

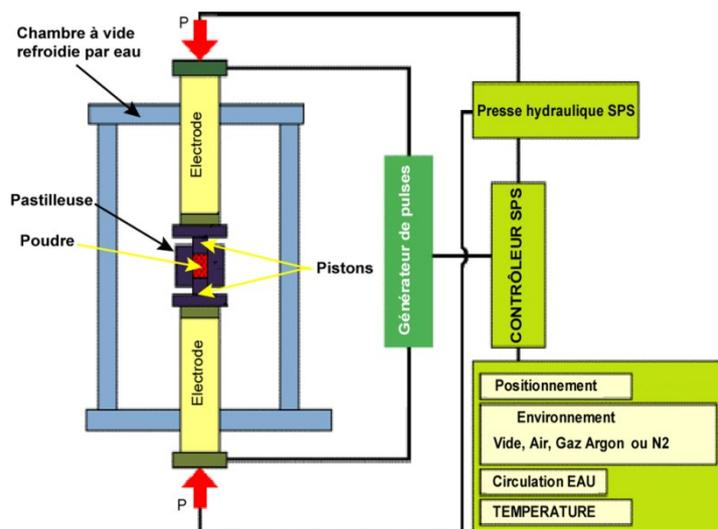


Figure II-22 : Schéma d'un équipement SPS

### II.9.3.2.1. Description du dispositif

Les essais de SPS ont été réalisés sur un équipement de marque FCT System GmbH<sup>2</sup> de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

Ce système est équipé de nombreux capteurs qui permettent de suivre les évolutions du système en temps réel et en particulier le suivi du déplacement vertical du piston permet de suivre l'avancement du frittage.

### II.9.3.2.2. Procédure expérimentale

La poudre a été introduite sans mise en forme préalable dans une matrice de graphite de diamètre interne de 18mm. Le corps et les pistons sont chemisés de papier graphite (PAPYEX™) afin de protéger la poudre de la matrice et d'améliorer le contact électrique entre le cru et les pistons par lesquels circule le courant. L'ensemble est placé sous un vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) et mis sous une pression d'accroche minimum de 3kN (12MPa en  $\Phi = 18$ mm) nécessaire au contact électrique entre la matrice et les arrivées de courant. Pour les essais présentés, la pression de consigne est appliquée

<sup>2</sup> Je tiens à remercier Mathieu Pasturel, Chargé de Recherche CNRS, et Samuel Quéméré, doctorant, pour leur assistance dans l'utilisation de l'équipement. Je remercie également Quentin Bizot, stagiaire M2, pour sa contribution à cette étude.

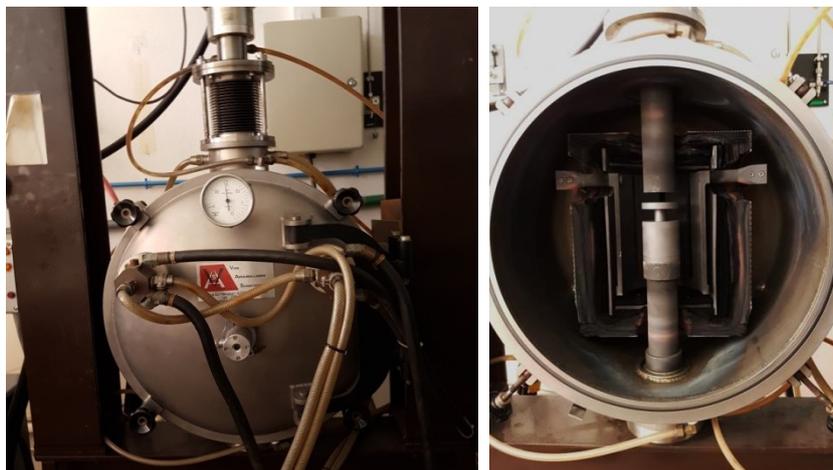
à froid et maintenue jusqu'à la fin du palier. Le refroidissement, qu'il soit effectué à vitesse contrôlée ou suivant l'inertie thermique, est réalisé sous la pression d'accroche.

### *II.9.3.3. Pressage à chaud (Hot Pressing)*

Le pressage à chaud consiste en l'application d'une charge uniaxiale sur le matériau au cours du frittage. Le travail fourni par cette pression uniaxiale constitue l'essentiel de la force motrice de frittage. Cela permet d'atteindre des densifications élevées à des températures plus basses que celles que nécessite le frittage naturel.

#### *II.9.3.3.1. Description du dispositif*

La Figure II-23 présente le dispositif de pressage à chaud avec lequel nous avons réalisé nos expériences de frittage. L'ensemble de l'appareillage, conçu par la société VAS, est constitué d'éléments en graphite (pistons, résistors, arrivées de courant, isolants en feutre graphite). Le moule, généralement en carbone graphite, est placé au centre du four, entre deux rondins de graphite sur lesquels une presse hydraulique exerce une pression. Les pressions expérimentales appliquées sur le moule sont généralement comprises entre 30MPa et 120MPa et les températures de frittage peuvent atteindre 1800°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) ou sous vide dynamique.



*Figure II-23 : Photographies de la presse à chaud, vue extérieure (à gauche) et intérieur du four avec un moule en graphite (à droite)*

#### *II.9.3.3.2. Procédure expérimentale*

Le frittage est effectué dans un moule graphite de diamètre 13mm contenant environ 2g de poudre, introduite sans traitement préalable, et pressée à froid, dans la matrice sous 35MPa. Un coating de nitrure de bore (BN) a été utilisé comme lubrifiant haute température afin d'éviter le

grippage des pièces mobiles de la matrice (piston et enclumes inférieure et supérieure). Nous avons de plus, déposé une couche de BN ( $\approx 1\text{mm}$ ) au niveau des enclumes supérieure et inférieure pour limiter l'interaction entre la poudre et le graphite de la matrice.

Sauf indication contraire, le système est amené à la température de palier selon une rampe de montée en température fixée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et sous une pression minimale, correspondant, pour une matrice de diamètre 13mm à 35MPa. La pression de consigne est alors appliquée en début et relâchée en fin de palier. Le refroidissement est laissé libre, sans charge et suivant l'inertie thermique du four graphite.

Le frittage est toujours réalisé sous vide primaire ( $\approx 0,2\text{ mbar}$ ) afin de protéger les éléments en graphite (résistors, pistons, moule et feutres d'isolation) de l'oxydation.

#### II.9.3.4. Compaction isostatique à chaud

Le compaction isostatique à chaud (ou en anglais *Hot Isostatique Pressing*, HIP) est une technique de frittage sous charge qui permet d'appliquer une pression isostatique sur l'échantillon de manière uniforme. La répartition est plus homogène que dans le cas du pressage à chaud et permet de réduire les gradients de pression et donc de densité au sein du matériau. Cette technique permet aussi le frittage de pièces aux formes complexes. La pression est appliquée par un fluide, généralement un gaz neutre comme l'argon [15] dans une enceinte pouvant résister à de fortes pressions et contenant un four, par exemple un four résistif en molybdène ou en graphite (cf. Figure II-24). Pour que la pression soit appliquée à la pièce, il est donc nécessaire que la pièce soit étanche au fluide transmetteur de pression.

Deux applications sont possibles :

- la densification de pièces préalablement frittées jusqu'au stade final (densification  $> 93-95\%$  de la densification théorique).
- le frittage d'un compact de poudre enrobé dans une enveloppe étanche [16] et capable de se déformer à la température de frittage. On utilise, par exemple, un métal mou qui va se déformer sous l'effet de la pression, mais dont la température de fusion est bien supérieure à la température de frittage.

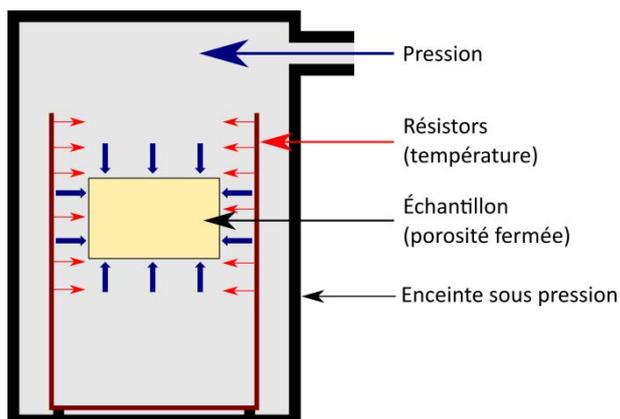


Figure II-24 : Schéma d'une enceinte de compaction isostatique à chaud

### II.9.3.4.1. Description du dispositif

Les essais de HIP ont été réalisés sur un équipement du partenaire industriel Solcera Advanced Materials. L'appareil est une presse EPSI VO 15200 de volume utile de 35,8L. Elle est équipée d'un résistor en molybdène pouvant fournir une température maximum de 1500°C pour une pression de 200bar.

### II.9.3.4.2. Procédure expérimentale

Les échantillons sont placés dans un lit de poudre de BN, dans un creuset en alumine, placé dans l'enceinte du HIP. Ils sont densifiés à 1350°C sous une pression d'Ar de 200bar avec un temps de palier de 5h. La pression est partiellement appliquée à froid ; la montée en température permet d'atteindre la pression de consigne. En fin de frittage, on effectue le chemin inverse, la température est ramenée à l'ambiante avant dégazage. La rampe de montée et descente en température est de 10°C/min.

## Références

- [1] A. Perrin, Principe du MEB et de la microanalyse par EDS (cours d'André Perrin de l'Université de Rennes 1), (n.d.).
- [2] J. Chatelet, Systèmes Optroniques Semi Actifs - Application du Laser à la granulométrie, Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [3] [http://www.es-france.com/pdf/1180\\_us\\_doctech.pdf](http://www.es-france.com/pdf/1180_us_doctech.pdf), (2003).
- [4] P. Boch, Matériaux et processus céramiques, Hermès Science Publications, 2001.
- [5] D. Bernache-Assollant, Chimie-Physique du frittage, Hermes, 1993.
- [6] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1033–1040.
- [7] Noha Hakmeh, Élaboration et caractérisation de luminophores céramiques optiques IR à base d'(oxy)sulfures, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2014.
- [8] D.W. Richerson, *Modern ceramic engineering : properties, processing, and use in design*, Boca Raton (Fla.) : Taylor & Francis, cop. 2005., 2005.
- [9] J.-M. Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2005.
- [10] M. Lee, High temperature hardness of tungsten carbide, *Metall. Trans. A*, 14 (1982) 1625–1629.
- [11] W. Acchar, U.U. Gomes, W.A. Kaysser, J. Goring, Strength Degradation of a Tungsten Carbide-Cobalt Composite at Elevated Temperatures, *Mater. Charact.*, 43 (1999) 27–32.
- [12] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I) Effect of dc pulsing on reactivity, *Mater. Sci. Eng. A*, 394 (2005) 132–138.
- [13] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II) Modeling of current and temperature distributions, *Mater. Sci. Eng. A*, 394 (2005) 139–148.
- [14] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III) Current effect on reactivity, *Mater. Sci. Eng. A*, 407 (2005) 24–30.
- [15] M. Boncoeur, T. Lieven, M. Palácio, F. Mandet, *Pressage Isostatique à Chaud Des Céramiques*, (1985).
- [16] Ala Zouaghi, Étude de la compaction isostatique à chaud de l'acier inox 316L : Modélisation numérique à l'échelle mésoscopique et caractérisation expérimentale, *Mécanique Numérique*, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.



## Chapitre III

# Synthèses et caractérisations physico- chimiques des poudres



# Chapitre III : Synthèses et caractérisations physico-chimiques des poudres

---

<b>III.1. Étude exploratoire des méthodes de synthèse - Modes opératoires</b> .....	<b>101</b>
<b>III.1.1. Précipitation hétérogène</b> .....	<b>102</b>
<b>III.1.2. Méthode carbonates</b> .....	<b>103</b>
<b>III.1.3. Méthode combustion</b> .....	<b>104</b>
<b>III.1.4. Sulfuration</b> .....	<b>104</b>
<b>III.2. Caractérisations physico-chimiques des poudres</b> .....	<b>106</b>
<b>III.2.1. Précipitation hétérogène</b> .....	<b>106</b>
III.2.1.1. Analyses DRX et FTIR.....	106
III.2.1.2. Morphologie et surface spécifique.....	107
<b>III.2.2. Méthode carbonates</b> .....	<b>108</b>
III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique du précurseur.....	108
III.2.2.2. Analyses DRX et FTIR.....	110
III.2.2.3. Morphologie et surface spécifique.....	112
<b>III.2.3. Méthode combustion</b> .....	<b>112</b>
III.2.3.1. Analyses DRX et FTIR.....	112
III.2.3.2. Morphologie et surface spécifique.....	113
III.2.3.3. Analyse granulométrique.....	114
<b>III.2.4. Bilan de l'étude exploratoire des méthodes de synthèse</b> .....	<b>115</b>
<b>III.3. Optimisation de la synthèse combustion</b> .....	<b>116</b>
<b>III.3.1. Élimination de l'oxygène résiduel - Optimisation des conditions de sulfuration</b> .....	<b>116</b>
III.3.1.1. Analyses ATG-SM de la poudre sulfurée.....	116
III.3.1.2. Conditions opératoires.....	118
III.3.1.3. Résultats.....	118
<b>III.3.2. Étude de la solution solide sur la poudre combustion</b> .....	<b>119</b>

## Chapitre III : Synthèses et caractérisations physico-chimiques des poudres

---

<i>III.3.2.1. Rappels sur la solution solide Ca-La-S</i> .....	119
<i>III.3.2.2. Conditions opératoires</i> .....	120
<i>III.3.2.3. Aspect des poudres</i> .....	121
<i>III.3.2.4. Analyse de la solution solide par diffraction des rayons X</i> .....	122
<b>III.4. Conclusion</b> .....	<b>125</b>
<b>Références</b> .....	<b>126</b>

# Chapitre III : Synthèses et caractérisations physico-chimiques des poudres

---

La préparation des poudres est une étape clef dans l'élaboration de céramiques transparentes par frittage. Cette étape conditionne la qualité optique du matériau fini, l'étape de frittage n'étant souvent que le révélateur des défauts introduits au cours des étapes précédentes de synthèse et de mise en forme. On établit donc un cahier des charges très strict des caractéristiques des poudres :

- Pureté chimique et pureté phasique afin d'éviter les pertes optiques par diffusion/absorption (cf. paragraphe I.1.1.3)
- Granulométrie fine : taille submicrométrique et grande surface spécifique (5-15 m<sup>2</sup>/g) [1] pour obtenir une réactivité élevée au frittage (cf. paragraphe II.9.1).
- Répartition granulométrique et état d'agglomération contrôlés afin d'obtenir un cru homogène et de grande compacité pour favoriser l'élimination de la porosité et éviter le frittage différentiel (cf. paragraphe II.9.1).

Nous avons ainsi réalisé une étude exploratoire des méthodes de synthèse de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (CLS) les plus aptes à satisfaire ces critères.

La première partie de ce chapitre décrit les modes opératoires des synthèses du précurseur de CLS mises en œuvre.

La seconde partie du chapitre est consacrée aux caractérisations physico-chimiques des poudres et discussions des résultats. Au vu de ces derniers, nous concluons sur l'efficacité relative des différentes méthodes.

Dans la troisième et dernière partie, nous décrivons les optimisations réalisées sur la méthode choisie qui ont contribué à améliorer les propriétés optiques des céramiques (cf. chapitre IV).

## **III.1. Étude exploratoire des méthodes de synthèse - Modes opératoires**

Nous avons choisi d'étudier des méthodes chimiques utilisant la voie liquide qui permettent, par rapport à la voie solide, la production de poudres de plus grande pureté et un meilleur contrôle des caractéristiques morphologiques. Des méthodes de la littérature, nous avons sélectionné la méthode *carbonates* [2–14], et disqualifié les méthodes moins conventionnelles (organométalliques [15–19], sol-gel [20–22]), inadaptées pour une production à « grande échelle ». Diverses autres méthodes ont été explorées (voie *oxalate*, précipitations *homogène* et *hétérogène*, synthèse *hydrothermale*, méthode *combustion*) avec plus ou moins de succès. Nous ne retiendrons dans la

suite de cet exposé que les méthodes qui ont mené, après *sulfuration* du précurseur, à la formation de la phase CLS. L'ensemble des méthodes décrites sont reportées schématiquement sur la Figure III-1.

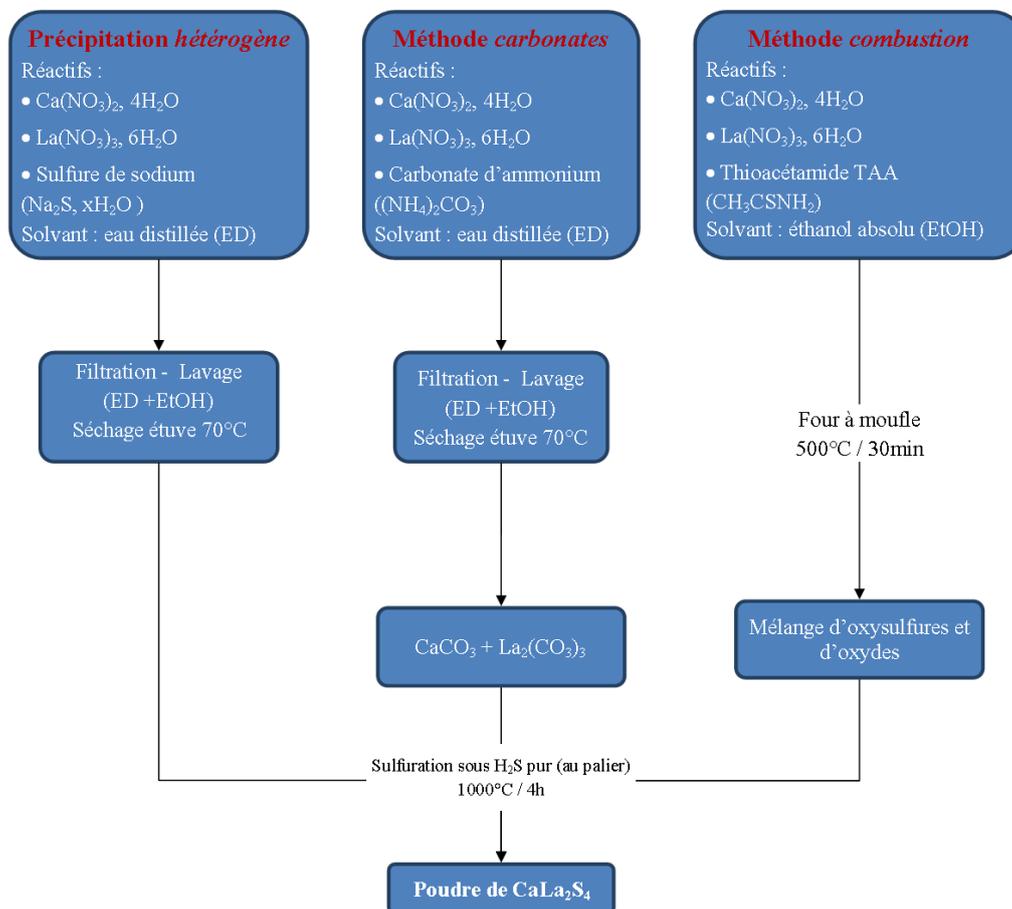


Figure III-1: Protocoles des méthodes de synthèse étudiées

Dans le cadre de l'étude exploratoire, sauf indication contraire, les conditions de *sulfuration* des précurseurs ont été les suivantes :

- Montée en température de l'ambiante à 1000°C sous courant d'azote (N<sub>2</sub>) avec une vitesse de chauffe de 10°C/min
- Palier de 4h sous un débit de sulfure d'hydrogène pur (H<sub>2</sub>S) de 3,2 L.h<sup>-1</sup>
- Refroidissement sous courant d'azote suivant l'inertie thermique du four

Le mécanisme et les réactions chimiques ayant lieu au cours de cette étape de *sulfuration* sont présentés à la fin de cette première partie.

### III.1.1. Précipitation hétérogène

La précipitation est l'une des méthodes de synthèse les plus simples à mettre en œuvre. La précipitation classique ou *hétérogène* consiste, ici, à précipiter un précurseur de CLS par réaction

entre une solution contenant les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) et une solution contenant une source de soufre ( $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ ).

On prépare, d'une part, une solution de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$  >99,99%, Sigma Aldrich) à 9 g/L (pH = 12) et, d'autre part, une solution de nitrates de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Alfa Aesar) et de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Alfa Aesar) de ratio La/Ca = 2,3. La solution de nitrates est ensuite ajoutée à la solution de  $\text{Na}_2\text{S}$ , conduisant à la précipitation instantanée d'un solide blanc. On laisse décanter ce dernier pendant 30min dans un bain de glace/eau. Le précipité est récupéré par filtration sur Büchner, puis lavé à l'eau et à l'éthanol, puis séché à l'étuve à 70°C (cf. Figure III-2).

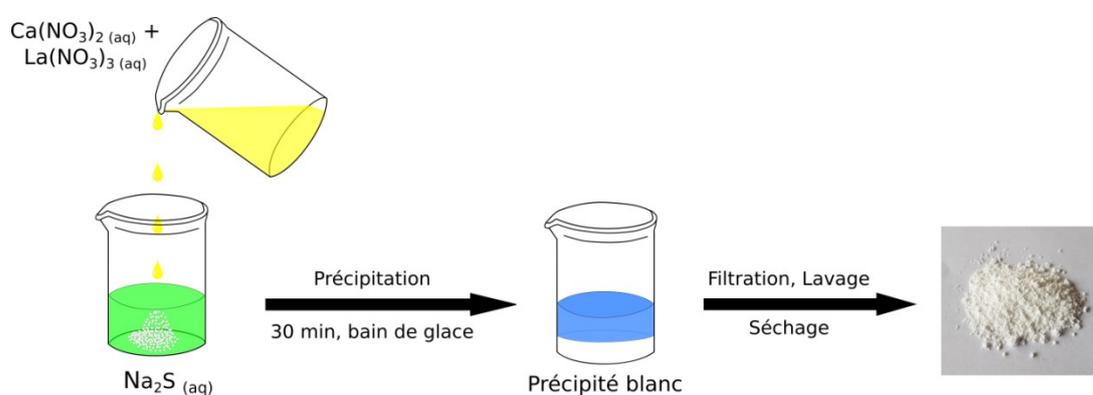
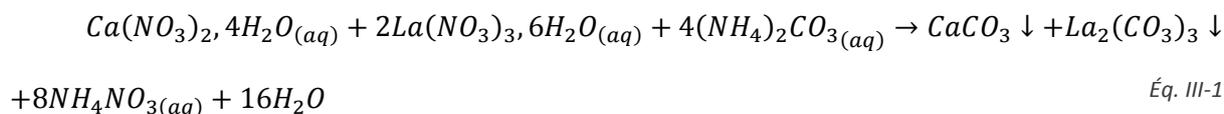


Figure III-2 : Schéma de la synthèse par précipitation hétérogène

### III.1.2. Méthode carbonates

Les carbonates de calcium et de lanthane sont précipités par ajout de carbonate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 99%, Acros) à une solution homogène de nitrates de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Alfa Aesar) et de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Alfa Aesar) selon la réaction chimique suivante :



Conformément à la méthode décrite dans la littérature, une composition initiale de rapport atomique La/Ca = 2,7 a été choisie afin de faciliter l'obtention d'une poudre monophasée [2–14].

La poudre précipitée est filtrée sur Büchner puis lavée à l'eau distillée et à l'éthanol sur le filtre avant d'être séchée à l'étuve à 70°C.

Le mélange des carbonates se décomposant spontanément autour de 800°C, le traitement de *sulfuration* a été effectué directement sur la poudre brute (cf. paragraphe III.2.2.1).



### III.1.3. Méthode *combustion*

Cette méthode de synthèse est adaptée de celle développée au laboratoire pour la synthèse de ZnS et récemment brevetée [23–25].

Les réactifs de départ, nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Alfa Aesar), nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Alfa Aesar) et thioacétamide (TAA,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ , >99,8%, Accros), sont mis en solution dans de l'éthanol absolu (Prolabo, Normapur). Dans l'étude exploratoire, la composition étudiée est  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$ .

Le mélange est porté à 70°C sous agitation magnétique et maintenu 5min pour initier la décomposition du thioacétamide. La solution est ensuite introduite dans un four à moufle préchauffé à 500°C.

Après réaction, le produit est maintenu 30min à 500°C afin d'assurer la calcination totale des produits organiques (résidus d'éthanol, de thioacétamide, sous-produits de combustion). On obtient, finalement, une « mousse » blanche, peu cohésive, que l'on broie ensuite manuellement en une poudre fine.

### III.1.4. Sulfuration

La *sulfuration* est réalisée dans un four tubulaire horizontal, sous flux de  $\text{H}_2\text{S}$ , à l'intérieur duquel est introduit le précurseur, placé dans une nacelle en silice ou en alumine (si  $T \geq 1100^\circ\text{C}$ ). Le schéma du montage est représenté sur la Figure III-3.

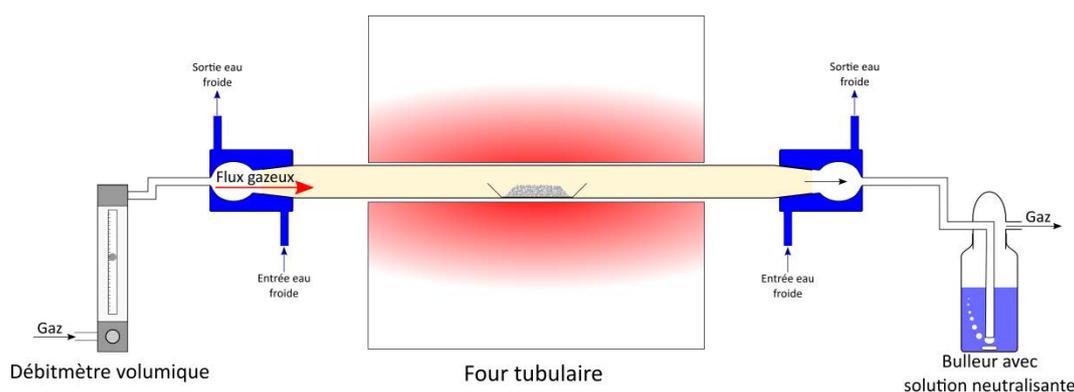
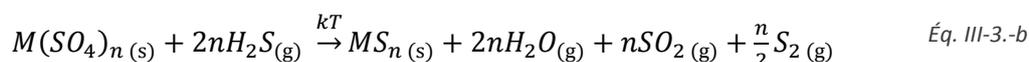
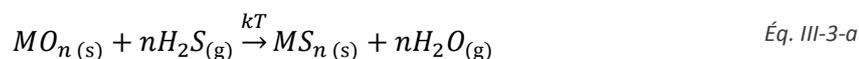
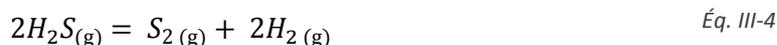


Figure III-3 : Schéma du montage de sulfuration

Les oxydes, sulfates (oxysulfates, oxysulfures) du précurseur sont convertis en sulfure, dans la zone isotherme du four, selon les réactions suivantes :



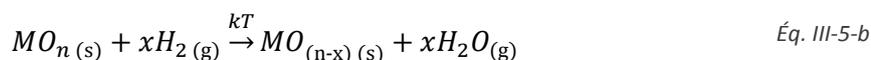
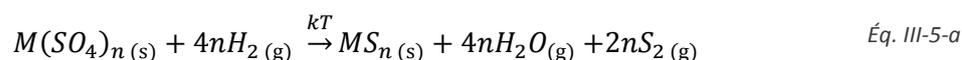
Le mécanisme de *sulfuration* implique la dissociation de H<sub>2</sub>S à haute température. Cette dissociation est spontanée au-delà de 500°C, mais elle peut aussi être induite, à plus basse température, à la surface d'un solide, par catalyse hétérogène [26–28]. D'une façon générale la réaction peut s'écrire :



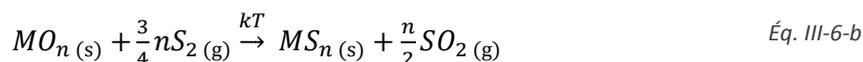
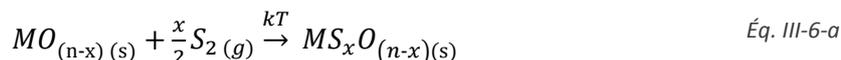
Il est démontré que la décomposition thermique de H<sub>2</sub>S produit en réalité de nombreux polysulfures (S, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, etc...). La composition réelle du gaz sulfurant est donc complexe et très dépendante de la température. Globalement, au-delà de 600°C, le disulfure S<sub>2</sub> est le produit de dissociation majoritaire (avec H<sub>2</sub>) [29].

Plusieurs mécanismes de *sulfuration* peuvent être proposés car H<sub>2</sub>S joue un double rôle : réducteur et oxydant. D'une part, il fixe l'oxygène et l'élimine sous forme de vapeur d'eau ou de SO<sub>2</sub> (réduction), et d'autre part, il peut le substituer (oxydation). Quelques mécanismes possibles sont décrits par les réactions suivantes :

**Réduction :**



**Oxydation :**



Le caractère irréversible de ces réactions est assuré par l'élimination des produits de réaction (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) par le flux gazeux. La cinétique du procédé de *sulfuration* est limitée par les vitesses de diffusion des espèces S<sup>2-</sup> et O<sup>2-</sup> dans le solide et par la surface d'échange gaz-solide, qui dépend de la taille des particules du solide (surface spécifique).

### **III.2. Caractérisations physico-chimiques des poudres**

Les poudres et, le cas échéant, précurseurs, obtenus par les méthodes de synthèse que nous avons explorées ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), microscopie électronique à balayage (MEB). La surface spécifique et le taux d'oxygène résiduel ont été déterminés respectivement par analyse BET et analyse élémentaire (LECO®). Dans les cas pertinents, les précurseurs ont subi une analyse thermogravimétrique (ATG).

#### **III.2.1. Précipitation hétérogène**

Contrairement à d'autres sulfures, comme par exemple le sulfure de zinc (ZnS) [23,24],  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  ne précipite pas en solution (aqueuse ou organique) en présence d'ions  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ . Des deux méthodes de précipitation explorées (*homogène* ou *hétérogène*), seule la précipitation *hétérogène* a permis la formation d'un précurseur conduisant à CLS après *sulfuration*.

##### III.2.1.1. Analyses DRX et FTIR

Le précurseur précipité brut est amorphe aux RX. Étant donné les conditions de précipitation, on suppose la formation d'oxysulfure de lanthane.

Le spectre FTIR présente des bandes d'absorption à  $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  et  $1600\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la molécule d'eau [30–34] et la bande caractéristique du groupement carbonate à  $1350\text{-}1580\text{cm}^{-1}$  [35,36] (cf. Figure III-4). Les bandes d'absorption à  $1400\text{cm}^{-1}$  et  $800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation  $\nu(\text{S}=\text{O})$  et  $\nu(\text{S}-\text{O})$ , respectivement [30,37–39]; celles entre  $400\text{cm}^{-1}$  et  $800\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de groupements sulfites ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). Les sulfates de calcium et de lanthane étant très solubles dans l'eau, on attribue toutes ces bandes « S-O » à la présence de sulfite de calcium  $\text{CaSO}_3$  insoluble en milieu basique [40].

Ces bandes d'absorption sont toutes éliminées après traitement thermique sous  $\text{H}_2\text{S}$ .

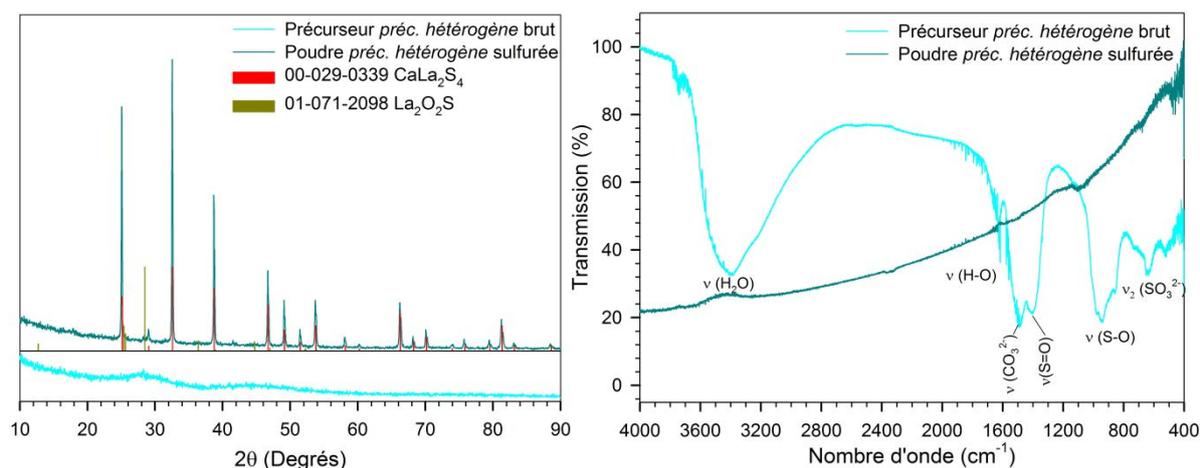


Figure III-4: Diffractogrammes RX (à gauche) et spectres FTIR (à droite) du précurseur précipité par  $\text{Na}_2\text{S}$  et de la poudre sulfurée

Le diffractogramme RX de la poudre après *sulfuration* montre la formation de CLS comme phase majoritaire. On distingue un pic de très faible intensité attribué à l'oxysulfure  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  qu'il est possible d'éliminer en augmentant légèrement la durée et/ou la température de *sulfuration*. Le paramètre de maille de cette phase CLS est  $8,695 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à un ratio La/Ca = 3,0, valeur présentant un léger écart à la valeur théorique La/Ca = 2,3 ( $8,6872 \text{ \AA}$ ). La différence peut provenir d'un léger défaut de calcium pouvant résulter d'une précipitation incomplète.

La quantité d'oxygène résiduel dans la poudre, déterminée par analyse élémentaire (LECO®), est de 2,2% en masse.

### III.2.1.2. Morphologie et surface spécifique

Le précurseur brut est constitué de particules élémentaires nanométriques ( $\approx 50\text{nm}$ ) fortement agglomérées (cf. Figure III-5-A). On distingue plusieurs niveaux d'agglomération conduisant à la formation d'amas pouvant atteindre plusieurs microns. La surface spécifique très élevée ( $90,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mesurée par la méthode BET multipoints, résulte de la taille nanométrique des particules.

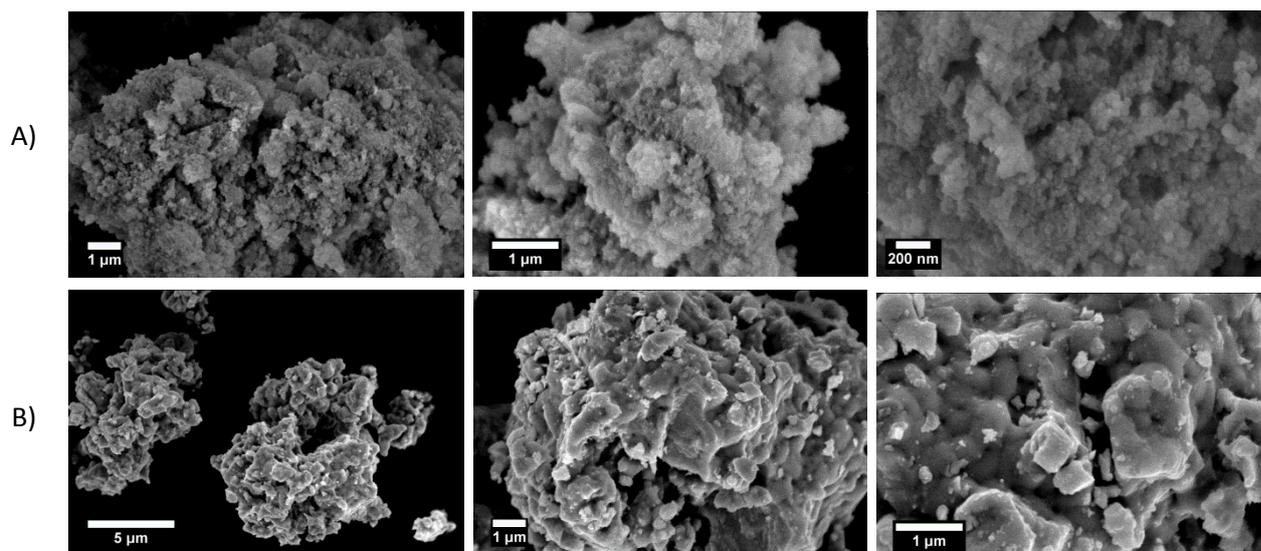


Figure III-5 : Images MEB du précurseur A) avant et B) après sulfuration

La poudre sulfurée est formée d'agrégats présentant une large répartition en taille (5 à 25 $\mu\text{m}$ ) (cf. Figure III-5-B). Au cours du traitement thermique, les particules primaires ont subi un frittage significatif les rendant difficilement identifiables individuellement (taille estimée de l'ordre de 0,3-0,5 $\mu\text{m}$ ).

La surface spécifique se retrouve inéluctablement abaissée après *sulfuration*. La valeur mesurée n'est plus que de 5,2 m<sup>2</sup>/g, correspondant à un diamètre  $d_{\text{BET}}$  estimé à 0,2 $\mu\text{m}$ , cohérent avec les observations MEB.

### III.2.2. Méthode carbonates

#### III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique du précurseur

L'analyse thermogravimétrique du précurseur carbonate montre que sa décomposition est totale dès 800°C (cf. Figure III-6). Une calcination du précurseur, sous air, respectivement à 500°C et 800°C, suivie d'une analyse DRX, ont permis d'identifier les phases formées et d'en déduire une décomposition thermique, après déshydratation ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ), en deux étapes successives :

- Entre 350°C et 500°C, première décomposition du carbonate de lanthane  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  en oxycarbonate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Les raies de diffraction de la phase contenant le calcium sont masquées par celles de l'oxycarbonate de lanthane. D'après les données de la littérature [41,42], le carbonate de calcium est stable jusqu'à 600-650°C.

- Entre 650°C et 750°C, décomposition de l'oxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  en oxyde mixte de calcium et lanthane  $\text{CaLa}_2\text{O}_x$  et en oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

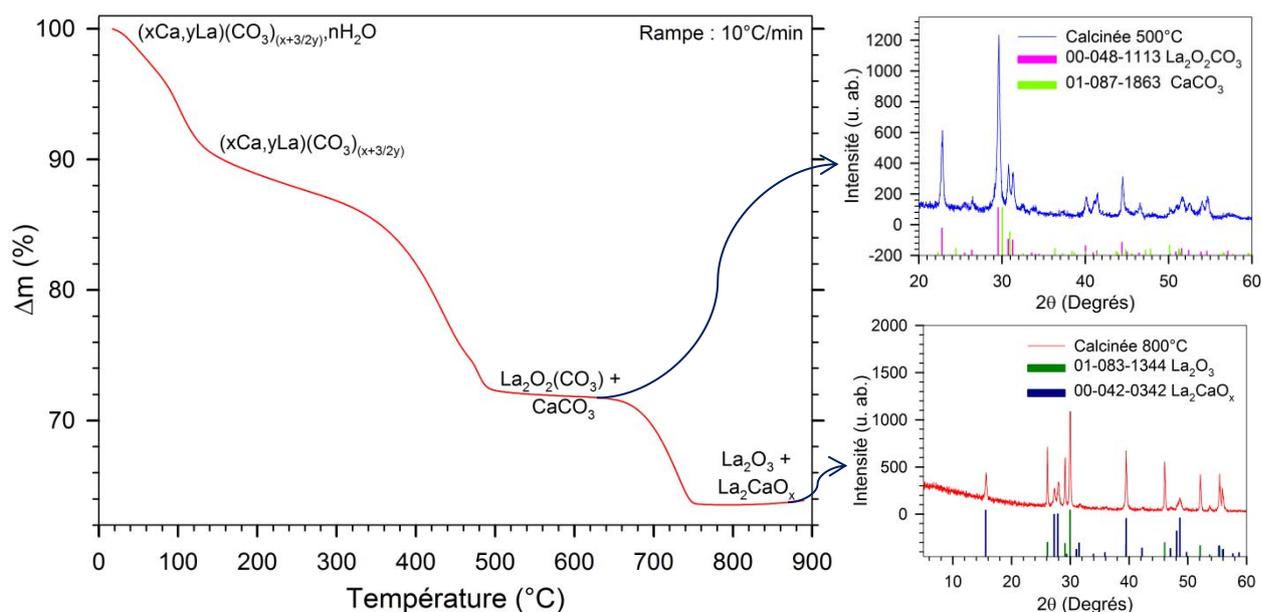


Figure III-6 : Analyse thermogravimétrique du précurseur carbonate

Nous avons montré que la température à laquelle  $H_2S$  est introduit dans le tube réactionnel a une influence sur l'efficacité de la *sulfuration*. Deux précurseurs *carbonates*, de ratio  $La/Ca = 2,7$ , ont été sulfurés pendant 12h à  $800^\circ C$  sous un flux d' $H_2S$  (6h sous flux suivi de 6h en statique) introduit, pour l'un à  $300^\circ C$ , pour l'autre au palier ( $800^\circ C$ ).

Les diffractogrammes RX des poudres sulfurées, présentés sur la Figure III-7, montrent, dans les deux cas, la formation de CLS comme phase majoritaire et celle de  $CaS$  en quantité beaucoup plus faible. En revanche, quand  $H_2S$  est introduit à  $300^\circ C$ , on constate la formation additionnelle de la phase  $\beta-La_2S_3$ .

De plus, l'analyse élémentaire (LECO®) montre que la poudre sulfurée dès  $300^\circ C$  présente un taux d'oxygène résiduel de 0,93%, bien supérieur à celui de la poudre sulfurée à  $800^\circ C$  (0,48%). Ce taux élevé résulte de la présence de la phase  $\beta-La_2S_3$  stabilisée par l'oxygène (en réalité  $La_{10}S_{15-x}O_x$ ).

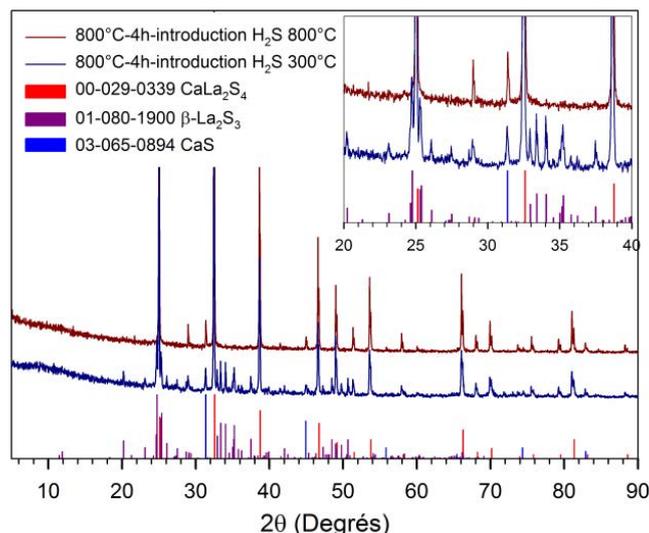


Figure III-7 : Diffractogrammes RX des poudres carbonates sulfurées à 800°C

On en conclut que la *sulfuration* n'est optimale qu'après décomposition totale des carbonates en  $\text{CaLa}_2\text{O}_x$  et en oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  à partir de 800°C. La réaction entre  $\text{H}_2\text{S}$  et le précurseur en dessous de 800°C conduit à la formation de  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ , qui ne peut être converti en  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  (ou CLS par réaction solide-solide) qu'à des températures supérieures à 1300°C [43].

### III.2.2.2. Analyses DRX et FTIR

Le précurseur brut est amorphe aux rayons X. Le spectre FTIR présente des bandes d'absorption à  $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de la molécule d'eau [30–34], et la bande caractéristique du groupement carbonate, autour de  $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  [35,36] (cf. Figure III-8). Toutes ces bandes d'absorption sont éliminées après traitement thermique sous  $\text{H}_2\text{S}$ .

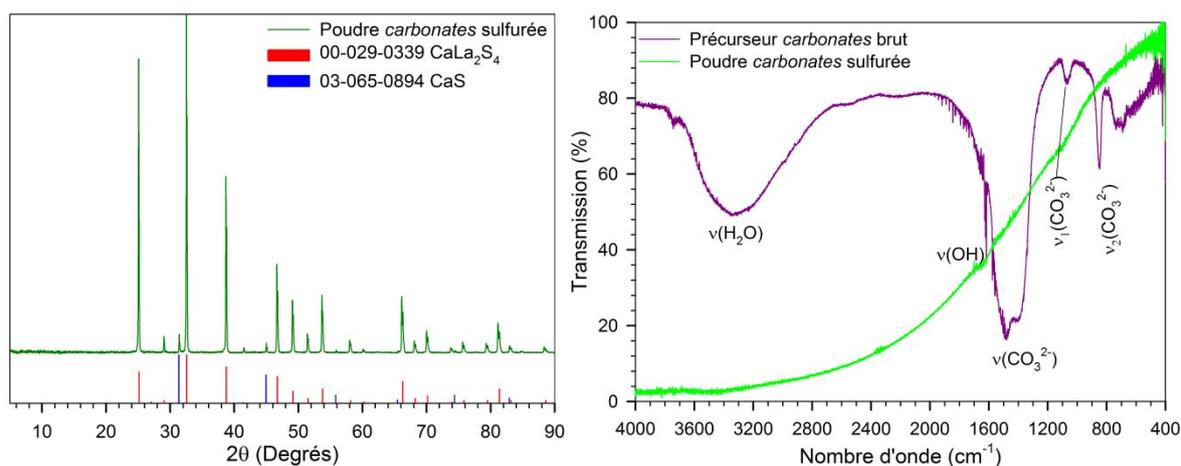


Figure III-8: Diffractogramme RX (à gauche) de la poudre sulfurée et spectres FTIR (à droite) du précurseur et de la poudre sulfurée synthétisés par la voie carbonates

L'analyse DRX, en temps long, montre qu'après *sulfuration* à 1000°C pendant 4h sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur, le produit obtenu est composé de la phase CLS, largement majoritaire, et de traces de CaS, avec un taux relatif  $\tau_{\text{CaS}} = 5 \pm 1\%$  déterminé par analyse quantitative (cf. Figure III-8).

Le paramètre de maille de la phase CLS, calculé par affinement Rietveld, est de  $8,7057 \pm 0,0004 \text{ \AA}$  ce qui correspond, d'après la formule de la solution solide, à un ratio La/Ca  $\approx 4,4$ , soit 7,7% atomique de Ca (cf. Tableau III-1). D'après la formule de la solution solide binaire (cf. Éq. I-16), on déduit la composition de la phase CLS (d'après son paramètre de maille). On calcule, ensuite, d'après l'analyse quantitative, une composition moyenne du mélange de phases CLS + CaS que l'on compare à la composition théorique La/Ca = 2,7.

Tableau III-1 : Comparaison entre compositions expérimentale (DRX) et théorique

$Ca_xLa_{\frac{8-2x}{3}}S_4$		a (Å)	$\tau_i$ (%)	Composition			
				%Ca	%La	%S	La/Ca
Théorique	CLS	8,6917	100	11,4	30,9	57,7	2,7
Mesuré	CLS	$8,7057 \pm 0,0004$	95	7,7	33,8	58,5	4,4
	CaS	(5,70)	5	50	0	50	/
	Moyenne	/	/	9,9	32,0	58,0	3,2

On constate que la composition de la phase CLS obtenue est déficitaire en calcium mais que la composition moyenne est proche de la composition attendue. Un temps de *sulfuration* plus long et/ou une température plus élevée devraient permettre d'achever la conversion du mélange CaS/CLS en CLS pur. La diminution de l'intensité des pics de diffraction du CaS dans la poudre sulfurée à 1000°C-4h (cf. Figure III-8) par rapport à celle dans la poudre, de composition équivalente, sulfurée à 800°C-12h (cf. Figure III-7) montre en effet, qualitativement, l'impact de la température sur l'insertion du Ca dans la structure de  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ .

Le taux d'oxygène résiduel, en % massique, de la poudre sulfurée, mesuré par analyse élémentaire (LECO®), est de 0,42%.

En conclusion, « l'impureté » CaS caractérisée par diffraction des rayons X n'est pas due à un excès de calcium (bien au contraire) du précurseur ou à une mauvaise maîtrise de la précipitation mais à une conversion incomplète, en CLS, du précurseur : lors de la *sulfuration*, une partie du calcium n'est pas parvenue à s'insérer dans la structure de la solution solide (cf. paragraphe I.3.1.3.1). Il est possible d'achever la conversion par *frittage réactif* et former un composé monophasé. La méthode n'ayant pas été développée plus avant, les essais de frittage de poudres *carbonates* biphasées CLS(La/Ca = 4,4) + CaS ne seront pas présentés, mais ils ont permis l'obtention de céramiques CLS de composition La/Ca proche de 2,7. La méthode permet ainsi de s'affranchir d'un éventuel traitement de *sulfuration* supplémentaire.

### III.2.2.3. *Morphologie et surface spécifique*

Le précurseur carbonate brut se présente sous la forme de particules, largement submicroniques et agglomérées en objets de plusieurs microns (cf. Figure III-9-A). La taille des particules élémentaires est inférieure à la résolution du MEB (<100nm).

Sa surface spécifique, déterminée par la méthode BET monopoint, présente une valeur élevée (26,8 m<sup>2</sup>/g) qui s'explique par la taille nanométrique des particules élémentaires.

Après *sulfuration*, la poudre obtenue reste agglomérée (cf. Figure III-9-B). Les grains individuels ont augmenté en taille et présentent un début de frittage (formation de ponts entre les grains).

Le diamètre moyen des particules individuelles, mesuré par traitement d'image (MEB), se situe légèrement en-dessous du micromètre (0,9µm) avec une distribution en taille comprise entre 0,7µm et 1,3µm.

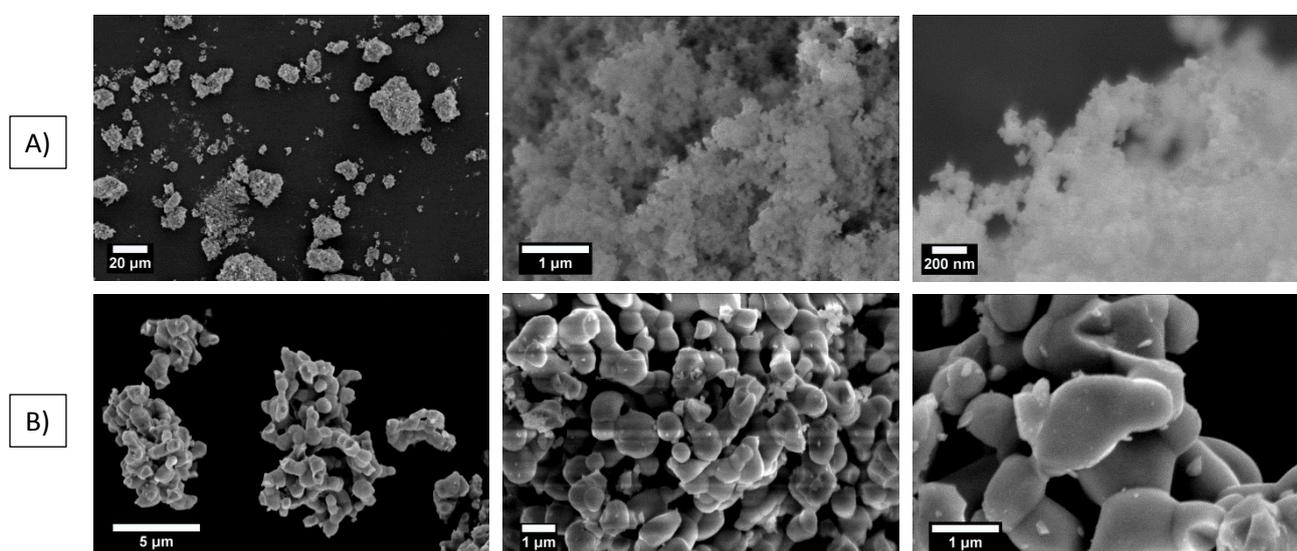


Figure III-9 : Images MEB du précurseur carbonate A) avant et B) après sulfuration

La surface spécifique n'est plus que de 1,0 m<sup>2</sup>/g après *sulfuration*. Cette diminution résulte de l'augmentation très importante de la taille des particules et de leur agglomération lors de la *sulfuration*. Le diamètre  $d_{\text{BET}}$  des particules estimé à partir de cette valeur est de 1,2µm ; ce résultat est en accord avec les observations MEB.

### III.2.3. Méthode *combustion*

#### III.2.3.1. *Analyses DRX et FTIR*

La Figure III-10 compare le diffractogramme RX et le spectre d'absorption FTIR du précurseur *combustion* brut à ceux de la poudre sulfurée.

Le spectre d'absorption FTIR du précurseur brut présente, comme pour les précurseurs des méthodes précédentes, des bandes d'absorption caractéristiques de la molécule d'eau [30–34], de groupements sulfates [30,37–39] et carbonates [35,36]. Ces bandes sont totalement éliminées par *sulfuration*.

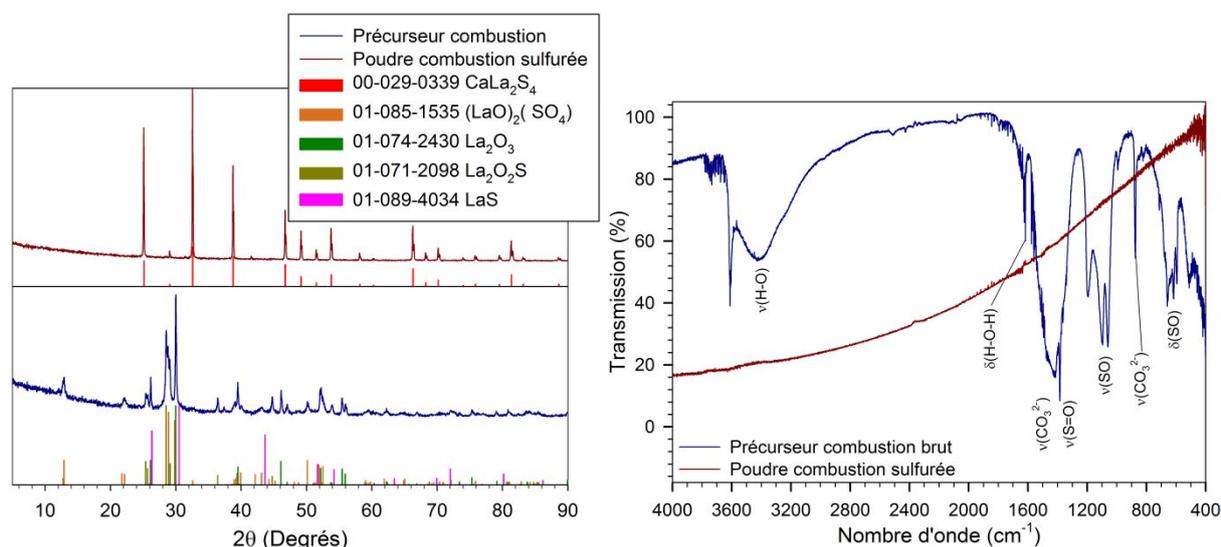


Figure III-10 : Diffractogrammes RX (à gauche) et spectres FTIR (à droite) du précurseur combustion brut et de la poudre sulfurée

Le diffractogramme RX du précurseur brut présente des pics de diffraction relativement larges, révélant la formation de cristallites de petite taille et/ou une faible cristallinité. On identifie sans ambiguïté la formation, comme phase majoritaire, d'oxysulfate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  avec une contribution éventuelle de LaS,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Après *sulfuration* durant 4h à  $1000^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur, on obtient la phase CLS pure.

Le paramètre de maille de la phase CLS a été déterminé par affinement Rietveld à partir du diagramme de diffraction enregistré en temps long (cf. paragraphe II.1.2). Celui-ci vaut  $8,6886 \pm 0,0002 \text{ \AA}$  ce qui correspond à un rapport La/Ca = 2,35 soit une valeur très proche du ratio La/Ca théorique (La/Ca = 2,3 ;  $a = 8,6872 \text{ \AA}$ ).

Le taux d'oxygène résiduel, mesuré par analyse élémentaire (LECO®), est de 0,3% massique.

### III.2.3.2. Morphologie et surface spécifique

La Figure III-11-A présente les clichés MEB enregistrés sur le précurseur *combustion* brut. Celui-ci est constitué d'agglomérats pouvant mesurer plus de  $100\mu\text{m}$ . Au sein de ces structures, on observe de nombreux pores et cavités, micrométriques et sub-micrométriques, dont la formation résulte probablement des dégagements gazeux produits par la réaction de *combustion*. Les objets constituant ces structures ont des morphologies variées allant du grain pseudo-polyédrique au

feuillet d'épaisseur nanométrique (100-500nm) et de surface micrométrique. On observe également des bâtonnets mesurant de 1 $\mu$ m à 3 $\mu$ m en longueur et 100nm à 200nm en épaisseur.

La surface spécifique du précurseur brut est de 6,2 m<sup>2</sup>/g. Ce précurseur présente la surface spécifique la plus faible des trois précurseurs présentés. Cette méthode est également la seule à inclure un traitement thermique à 500°C, pouvant expliquer cette valeur (cf. paragraphe III.1.3).

Après *sulfuration*, la poudre se présente sous forme d'agglomérats de particules fortement soudées entre elles, caractéristique d'un début de frittage de la poudre (cf. Figure III-11-B). Les grains élémentaires ont une taille comprise entre 0,2 $\mu$ m et 1,7 $\mu$ m. Ces observations MEB ont été complétées par une analyse granulométrique qui sera décrite au paragraphe III.2.3.3.

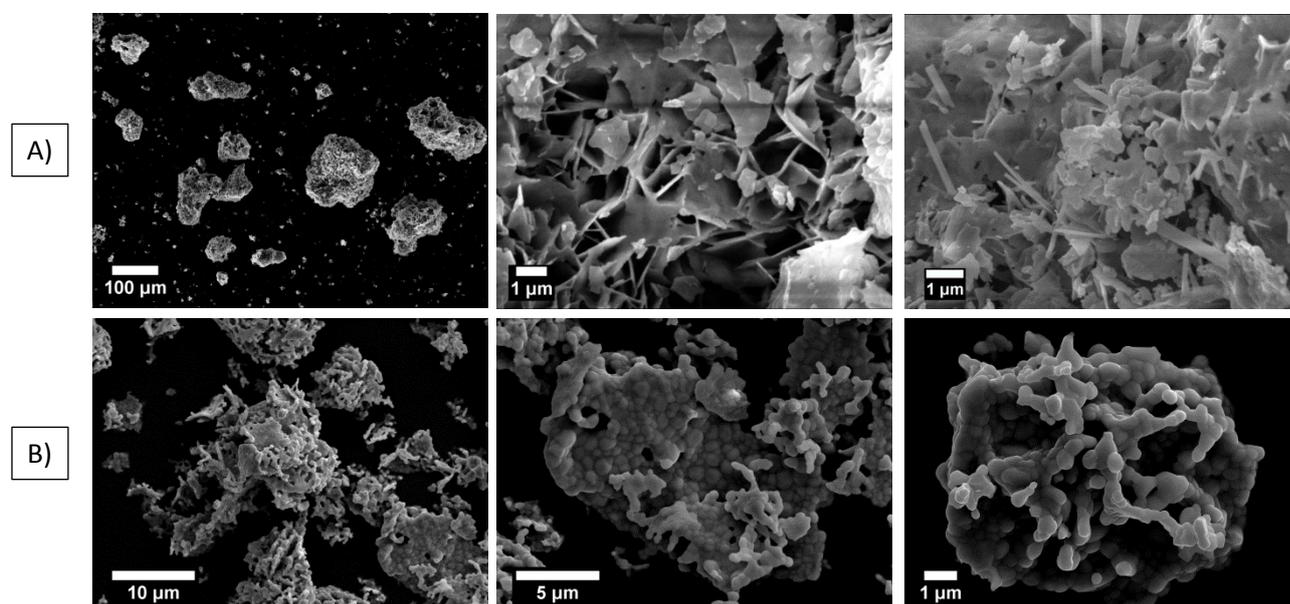


Figure III-11 : Images MEB du précurseur combustion A) avant et B) après sulfuration

La surface spécifique, mesurée par la méthode BET monopoint, est abaissée à 1,3 m<sup>2</sup>/g, la *sulfuration* entraînant inévitablement une diminution de la surface spécifique. Le diamètre  $d_{\text{BET}}$  des particules estimé à partir de cette valeur est de 1,0 $\mu$ m. Ce diamètre BET est cohérent avec la taille et l'état d'agglomération de la poudre sulfurée (MEB).

### III.2.3.3. Analyse granulométrique

La répartition granulométrique de la poudre *combustion* après *sulfuration* a été mesurée par granulométrie laser et est présentée sur la Figure III-12. L'histogramme montre une répartition multimodale faisant ressortir trois populations : le mode majoritaire centré autour de 14 $\mu$ m, une seconde population, importante, centrée sur 6 $\mu$ m, et une troisième population, centrée sur 0,4-0,5 $\mu$ m qui correspond à la taille moyenne des grains élémentaires observés au MEB.

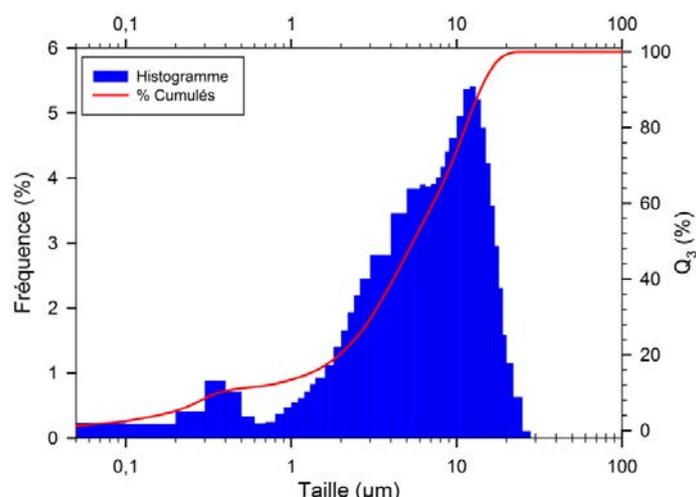


Figure III-12 : Répartition granulométrique de la poudre combustion après sulfuration

La granulométrie laser confirme et complète les observations MEB : la poudre se présente sous forme d'agglomérats pouvant mesurer jusqu'à 20 $\mu\text{m}$ . Leurs tailles moyennes sont centrées sur 14 $\mu\text{m}$  et 6 $\mu\text{m}$  et ils sont constitués de particules élémentaires submicrométriques (0,4-0,5 $\mu\text{m}$ ) que le traitement ultra-sons n'a pas permis de disperser (cf. paragraphe II.2.2.3).

### III.2.4. Bilan de l'étude exploratoire des méthodes de synthèse

Le Tableau III-2 présente un récapitulatif des caractéristiques des poudres obtenues par les trois méthodes de synthèse présentées.

Tableau III-2 : Bilan de l'étude exploratoire des méthodes de synthèse

Méthode	Composition DRX CLS (La/Ca)	Granulométrie	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	% O (LECO)
<i>Préc. hétérogène</i> ( $\text{Na}_2\text{S}$ )	CLS(3,0) + $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$	Grains : 0,4 $\mu\text{m}$ Agts : 5-25 $\mu\text{m}$	5,2	2,2
<i>Carbonates</i>	CLS(4,4) + CaS	Grains : 0,9 $\mu\text{m}$ Agts : 4-30 $\mu\text{m}$	1,0	0,4
<i>Combustion</i>	CLS(2,4)	Grains : 0,4 $\mu\text{m}$ Agts : 5-15 $\mu\text{m}$	1,3	0,3

Le premier critère de sélection étant, bien évidemment, l'obtention de la phase CLS pure, c'est la méthode *combustion* qui a été retenue pour la suite de l'étude. Les produits obtenus par les méthodes *carbonates* et précipitation *hétérogène* présentent une phase secondaire, respectivement CaS et  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ . Des traitements supplémentaires sont requis pour obtenir la phase CLS pure. Par ailleurs, l'insertion du CaS par frittage réactif du mélange de phases CLS(La/Ca = 4,4) + CaS, a pu être obtenue, dans le cas de la méthode *carbonates*; cependant, les performances optiques des céramiques n'ont pas permis d'atteindre un niveau de transmission significatif dans l'infrarouge. Les méthodes *carbonates* et précipitation *homogène* sont, de fait, disqualifiées.

### **III.3. Optimisation de la synthèse combustion**

Nous avons cherché à optimiser la méthode *combustion* en raison de problématiques rencontrées au cours du frittage et qui seront développées au chapitre IV. Deux axes principaux d'amélioration ont été jugés prioritaires :

1) Élimination de l'oxygène résiduel qui génère, dans le matériau fritté, des pertes par absorption dans la fenêtre infrarouge d'intérêt. Pour cela, nous avons réalisé une étude d'optimisation des conditions de *sulfuration*.

2) Amélioration de la densification et des propriétés optiques en investiguant différentes compositions de la solution solide. Pour cela, nous avons réalisé une étude de la synthèse de poudres de différentes compositions de la solution solide.

#### **III.3.1. Élimination de l'oxygène résiduel - Optimisation des conditions de sulfuration**

##### *III.3.1.1. Analyses ATG-SM de la poudre sulfurée*

Une analyse thermogravimétrique, couplée à une analyse par spectrométrie de masse<sup>3</sup>, a été menée sur des poudres de CLS de composition La/Ca = 2,3. Cette analyse a été réalisée sous air simulé (Ar/O<sub>2</sub> – 80/20) et sous argon afin de caractériser la résistance des poudres à l'oxydation d'une part, et leur stabilité thermique à haute température sous atmosphère inerte, d'autre part.

##### *III.3.1.1.1. Résistance à l'oxydation*

L'analyse thermogravimétrique sous air simulé, présentée sur la Figure III-13, montre une prise de masse dès 550°C sans émission particulière. Cette prise de masse se poursuit légèrement jusqu'à une perte de masse brutale autour de 775°C, accompagnée d'une émission importante de SO<sub>2</sub> (m/z = 64). Ensuite, le matériau subit une seconde oxydation entraînant une forte prise de masse entre 850°C et 1000°C, conduisant à la formation majoritaire de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et de CaO (analyse DRX).

---

<sup>3</sup> Je tiens à remercier Mathieu Salaün, Maître de Conférences, et Isabelle Gautier-Luneau, Professeur des Universités, de l'Institut Néel de Grenoble pour la réalisation de ces analyses.

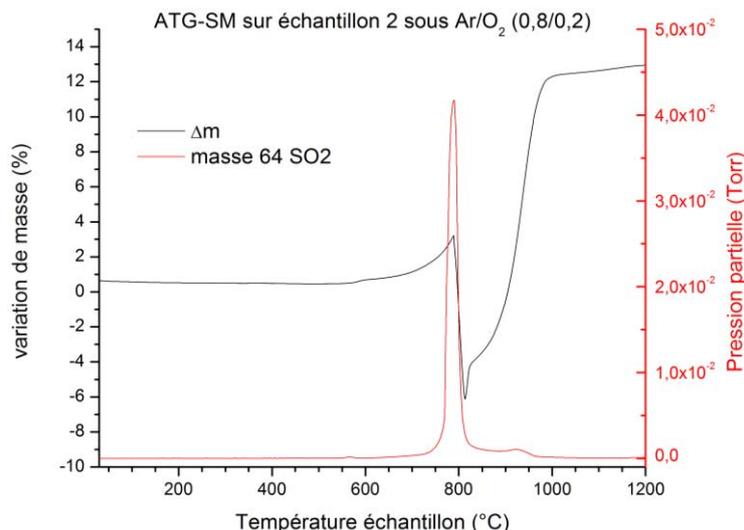


Figure III-13 : ATG-SM de CLS-combustion ( $La/Ca = 2,3$ ) sous  $Ar/O_2$  (80/20)

On en conclut que la poudre de CLS est stable jusqu'à 550°C sous air. Au-delà de cette température, les espèces  $SO_x$  formées en surface se décomposent, entraînant la formation de  $SO_2$  et le matériau continue à s'oxyder progressivement pour donner l'oxysulfure  $La_2O_2S$  et l'oxyde  $CaO$ .

#### III.3.1.1.2. Stabilité thermique sous atmosphère inerte

Une analyse similaire a été réalisée sous argon afin d'étudier la stabilité thermique du sulfure sous atmosphère inerte, vis-à-vis d'éventuelles décompositions/évaporations, notamment de soufre. Le profil thermique, la perte de masse et les  $m/z$  des espèces dégagées sont présentés sur la Figure III-14.

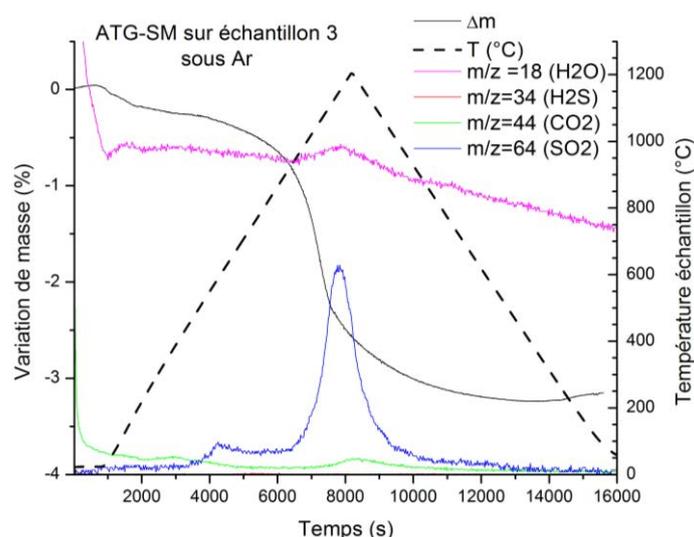


Figure III-14 : ATG-SM de CLS-combustion ( $La/Ca = 2,3$ ) sous  $Ar/O_2$  (80/20)

Aucun dégagement de soufre élémentaire n'a été détecté ( $S$ ,  $S_2$ ,  $S_4$ , etc...). Seule une perte de soufre, sous la forme d'un dégagement de  $SO_2$ , a été mesurée vers 1200°C. Ce dégagement

correspond à une perte de masse d'environ 3%. L'analyse étant réalisée sous argon, l'oxygène à l'origine de ce dégagement de SO<sub>2</sub> est probablement intrinsèque à la poudre (0,3% massique détecté par LECO®). Il peut provenir, soit d'oxygène résiduel, non éliminé lors de la *sulfuration*, soit d'une absorption/adsorption d'espèces oxygénées (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) lors de l'exposition à l'air ambiant.

### III.3.1.2. Conditions opératoires

Dans les conditions de synthèse décrites au paragraphe III.1.3, la poudre présente, après *sulfuration*, un taux d'oxygène résiduel trop élevé (0,3%). Nous avons donc cherché à optimiser les conditions de *sulfuration*. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique, sous argon, couplée à la spectrométrie de masse (cf. paragraphe III.3.1.1) a montré que, comme cela a déjà été avancé pour ZnS [44], l'oxygène résiduel réagit avec le sulfure pour former SO<sub>2</sub> vers 1200°C (CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:2εO → CaLa<sub>2</sub>S<sub>4-ε</sub> + εSO<sub>2</sub>).

Dans l'optique de réduire l'oxygène résiduel des poudres, nous avons envisagé les deux axes d'amélioration suivants :

- 1) Post-traitement des poudres à 1250°C
- 2) Utilisation d'un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (50/50), plus réducteur que H<sub>2</sub>S.

L'étude a été menée sur la composition La/Ca = 2,3, la plus proche de celle du composé défini CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau III-3. La rampe de montée est de 10°C/min, sous courant de N<sub>2</sub> ; le gaz est introduit au palier. Le refroidissement est réalisé naturellement jusqu'à température ambiante par inertie sous balayage de N<sub>2</sub>.

### III.3.1.3. Résultats

Le taux d'oxygène résiduel et la surface spécifique des poudres sulfurées dans les différentes conditions étudiées sont reportées dans le Tableau III-3.

*Tableau III-3 : Taux d'oxygène et surface spécifique des poudres sulfurées à différentes températures sous H<sub>2</sub>S pur ou sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (50/50)*

Température de sulfuration	800°C		1000°C		1250°C (post-tr)		
	6h		4h		30 min		12h
Atmosphère	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S
Pureté DRX	CaS	CaS	oui	oui	oui	oui	oui
%O (LECO)	0,26	0,45	0,21	0,33	0,20	0,20	0,025
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	2,4	2,0	1,2	1,3	0,6	0,7	0,3

La Figure III-15 présente les diffractogrammes RX des poudres sulfurées selon les conditions du Tableau III-3. Les poudres sulfurées à 1000°C et 1250°C sont pures ; les raies de diffraction plus fines des composés CLS post-traités à 1250°C caractérisent une taille plus importante des cristallites. Les

poudres sulfurées à 800°C présentent des traces de CaS, dues à une insertion partielle de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la phase CLS, pouvant être corrigée par frittage réactif (cf. Figure IV-27).

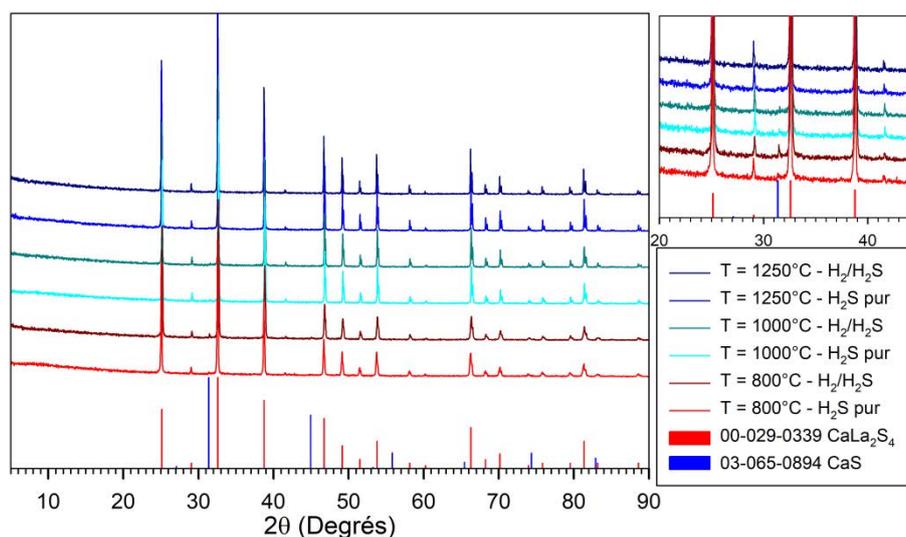


Figure III-15 : Diffractogrammes RX des poudres sulfurées à différentes températures sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur ou sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  (50/50)

L'influence de l'atmosphère de *sulfuration* semble négligeable sur la surface spécifique. Celle de la température est faible, mais significative, par rapport à la précision de la mesure.

On observe que le mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  élimine plus d'oxygène que  $\text{H}_2\text{S}$  pur à 800°C et 1000°C. À 1250°C, en revanche, les deux gaz présentent une efficacité comparable.

L'influence de la température sur l'efficacité de la *sulfuration* sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur peut s'expliquer par la réaction de dissociation spontanée de  $\text{H}_2\text{S}$  à haute température (cf. Éq. III-4) :  $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} = \text{S}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$ . Si le rendement de cette réaction est donné respectivement à 7% à 800°C et 1atm et à 18% à 1000°C et 1atm, sa croissance exponentielle laisse supposer, par extrapolation [29], un rendement de dissociation de l'ordre de 40% à 50% à 1250°C (et 1atm). Dans le cas du mélange, le rapport des pressions partielles d' $\text{H}_2$  et d' $\text{H}_2\text{S}$  est de 50% soit comparable au rapport (des pressions partielles) rencontré à haute température dans le cas d' $\text{H}_2\text{S}$  pur. En revanche, dans le cas d' $\text{H}_2\text{S}$  pur à haute température, la pression partielle de  $\text{S}_2$  est, thermodynamiquement, supérieure à celle rencontrée dans le cas du mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ . D'après les résultats présentés dans le Tableau III-3, il semblerait que l'élimination de l'oxygène soit favorisée par une pression partielle d' $\text{H}_2$  élevée, soit à haute température par décomposition d' $\text{H}_2\text{S}$  pur, soit par l'utilisation d'un mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ .

### III.3.2. Étude de la solution solide sur la poudre combustion

#### III.3.2.1. Rappels sur la solution solide Ca-La-S

Comme décrit au chapitre I (cf. paragraphe I.3.1), le système ternaire Ca-La-S comprend trois composés définis, isostructuraux (type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) :

-  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ , composé transparent, de formule brute  $\text{La}_{8/3}[\ ]_{1/3}\text{S}_4$ , dont le réseau cationique est partiellement lacunaire (afin de conserver l'équilibre des charges).

-  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , composé transparent, dans lequel toutes les lacunes cationiques sont comblées par le calcium (divalent).

-  $\text{La}_3\text{S}_4$ , composé opaque, dans lequel toutes les lacunes cationiques sont comblées par le lanthane, trivalent, qui introduit des porteurs de charge.

Cette dernière phase  $\text{La}_3\text{S}_4$  étant très difficile à distinguer de la phase  $\text{La}_{8/3}[\ ]_{1/3}\text{S}_4$  ( $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ ) par diffraction des rayons X, nous nous sommes concentrés sur la solution solide binaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  définie au chapitre I (cf. Éq. I-16). **Les composés de cette solution solide sont nommés CLS et on précisera le rapport La/Ca.** Les composés définis  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (stœchiométrique),  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  et  $\text{La}_3\text{S}_4$  ne seront pas abrégés. On rappelle le diagramme binaire de cette solution solide proposé par Chess et al. [45] (cf. Figure III-16).

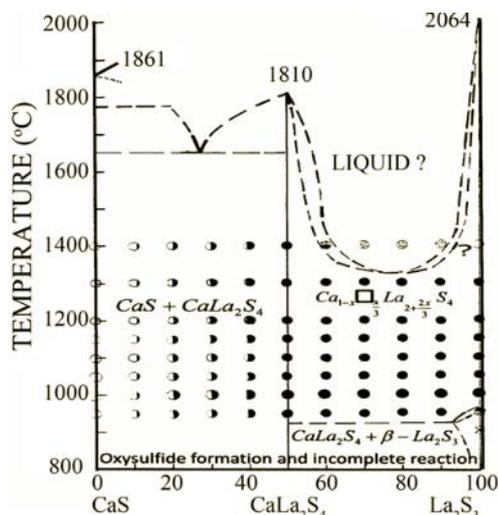


Figure III-16 Diagramme de phases du système binaire  $\text{CaS}/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  [45]

On observe, sur ce diagramme binaire, que les composés CLS de la solution solide ont des températures de fusion différentes. La composition du CLS a donc potentiellement une influence sur son frittage. Il a déjà été reporté dans la littérature une influence de la composition sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques de CLS [46–49].

Dans cette partie, nous nous intéresserons principalement aux conditions d'obtention des poudres de compositions variées et à leurs caractérisations physico-chimiques.

### III.3.2.2. Conditions opératoires

Les poudres sont synthétisées par la méthode *combustion* et sulfurées pendant 4h à 1000°C sous courant d' $\text{H}_2\text{S}$ . Les compositions étudiées et leurs données physico-chimiques théoriques sont répertoriées dans le Tableau III-4.

En accord avec la majorité des publications sur le sujet, ces compositions sont désignées par leur ratio La/Ca théorique, bien que cette notation ne soit pas la mieux adaptée pour l'étude des variations structurales en fonction de la composition.

Tableau III-4 : Compositions étudiées et données structurales théoriques

Composition	CLS 1,7	CLS 1,8	CLS 1,9	CLS 2,0	CLS 2,3	CLS 5	CLS 10
Ratio La/Ca	« 1,7 »	« 1,8 »	« 1,9 »	2,0	2,3	5,0	10,0
% Ca / %La /%S (th)	16,0/27,2 /56,8	15,4/27,7 /56,9	14,8/28,2 /57,0	14,3/28,6 /57,1	12,9/29,7 /57,4	6,9/34,5 /58,6	3,7/37,0 /59,3
%CaS/%La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	54,1/45,9	52,6/47,4	51,3/48,7	50,0/50,0	46,5 / 53,5	28,6 / 71,4	16,7 / 83,3
Paramètre de maille (Å)	8,683 +CaS	8,683 +CaS	8,683 +CaS	8,683	8,6872	8,7052	8,7145
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	+ CaS	+ CaS	+ CaS	4,527	4,574	4,772	4,873

En effet, la variation du rapport La/Ca ne permet pas de rendre compte de la totalité de la solution solide CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> car ce ratio est infini pour une des deux extrémités. Comme le montre la Figure III-17, il s'ensuit que le paramètre de maille tend vers  $a(\gamma\text{-La}_2\text{S}_3) = 8,725\text{Å}$  [47,48] lorsque La/Ca augmente et donc, qu'aux faibles ratios La/Ca, une faible variation du ratio La/Ca entraîne une très forte variation du paramètre de maille de la phase CLS, alors qu'aux ratios La/Ca élevés, la variation de  $a = f(\text{La/Ca})$  est presque nulle. La masse volumique étant (entre autres) proportionnelle à la masse molaire de la maille ( $M_w(\text{Ca}) \ll M_w(\text{La})$ ), elle croît fortement avec l'accroissement du ratio La/Ca.

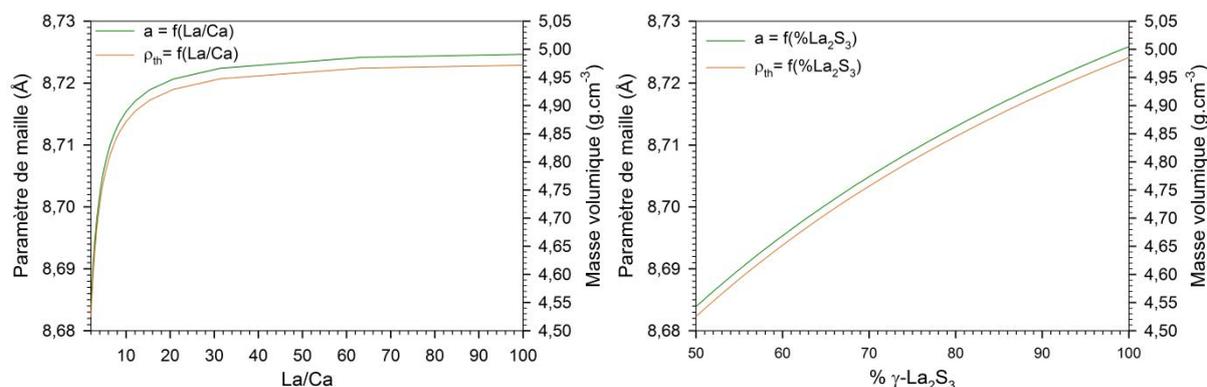


Figure III-17 : Variations théoriques du paramètre de maille et de la densité avec le ratio La/Ca (à gauche) et avec le taux de phase La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (à droite)

### III.3.2.3. Aspect des poudres

La Figure III-18 présente les poudres *combustion* sulfurées de ratios La/Ca = 2,3 ; 5,0 et 10,0 (monophasées). Ces poudres ont été broyées rapidement après *sulfuration* afin de casser l'agglomération due au traitement thermique. Fraîchement sulfurées et stockées en boîte à gants, les poudres sont fortement électrostatiques, ce qui rend très difficile leur manipulation.



Figure III-18 : Aspect des poudres CLS de ratios La/Ca = 2,3 (A) ; 5,0 (B) et 10,0 (C)

On note un effet marqué de la composition sur la couleur des poudres. Celle-ci passe du jaune pâle (La/Ca = 2,3) au jaune foncé (La/Ca = 10,0). La différence de couleur entre les compositions 5,0 et 10,0 n'est pas forcément très bien restituée sur les photographies de la Figure III-18 mais est nettement visible à l'œil nu.

#### III.3.2.4. Analyse de la solution solide par diffraction des rayons X

La Figure III-19 présente les diffractogrammes RX, enregistrés en routine, sur les poudres CLS de différentes compositions, sulfurées dans les mêmes conditions (cf. Tableau III-4).

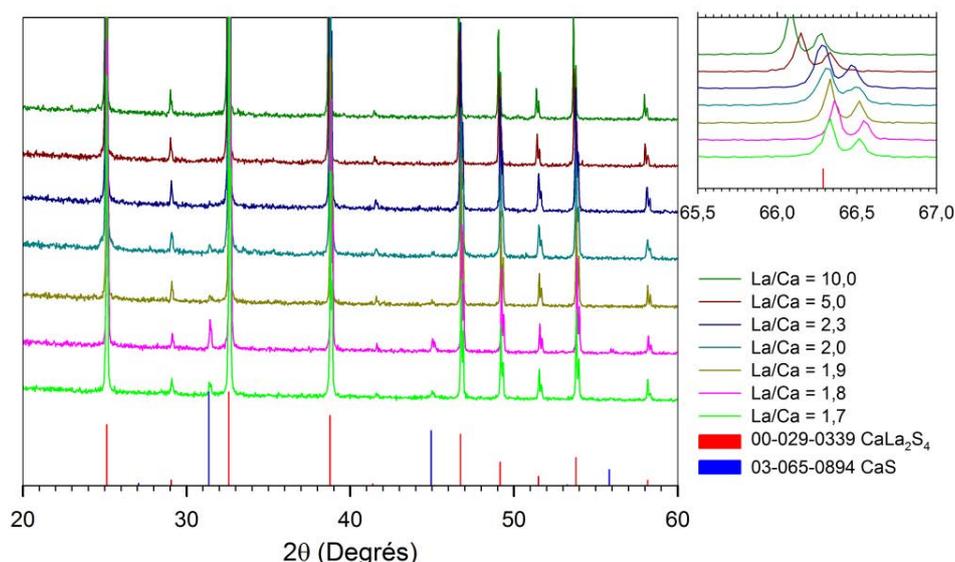


Figure III-19 : Diffractogrammes RX de poudres CLS de différentes compositions sulfurées 1000°C/4h/H<sub>2</sub>S pur

Comme attendu, les compositions de ratio La/Ca < 2 présentent une phase secondaire CaS, ainsi que la composition de ratio strictement égal à 2. Dans nos conditions de traitement, il est nécessaire d'utiliser un ratio La/Ca ≥ 2,3 pour obtenir la phase de type Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> pure.

Le zoom de la Figure III-19, autour de 66,5° en 2θ, montre un décalage du maximum des raies (raies (532)/(611)) vers les 2θ plus faibles avec l'augmentation du ratio La/Ca, alors que la position du maximum des raies est à peu près identique pour les ratios ≤ 2,0. Ce décalage, dépendant de l'angle

de diffraction, est caractéristique d'une augmentation du paramètre de maille. Pour rappel, les paramètres de maille des phases  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  ( $\text{La}/\text{Ca} = 2$ ) et  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  ( $\text{La}/\text{Ca} \rightarrow \infty$ ) sont respectivement de  $8,683\text{\AA}$  et  $8,725\text{\AA}$  [47,48]. Les composés que nous avons obtenus sont donc bien des phases intermédiaires entre ces deux composés définis, et l'évolution du paramètre de maille est cohérente avec la diminution du taux de calcium (cf. Figure III-20).

Par la suite, la variation du paramètre de maille des phases pures a été analysée par des affinements Rietveld sur des enregistrements effectués en temps long. Ces derniers sont représentés sur la Figure III-20.

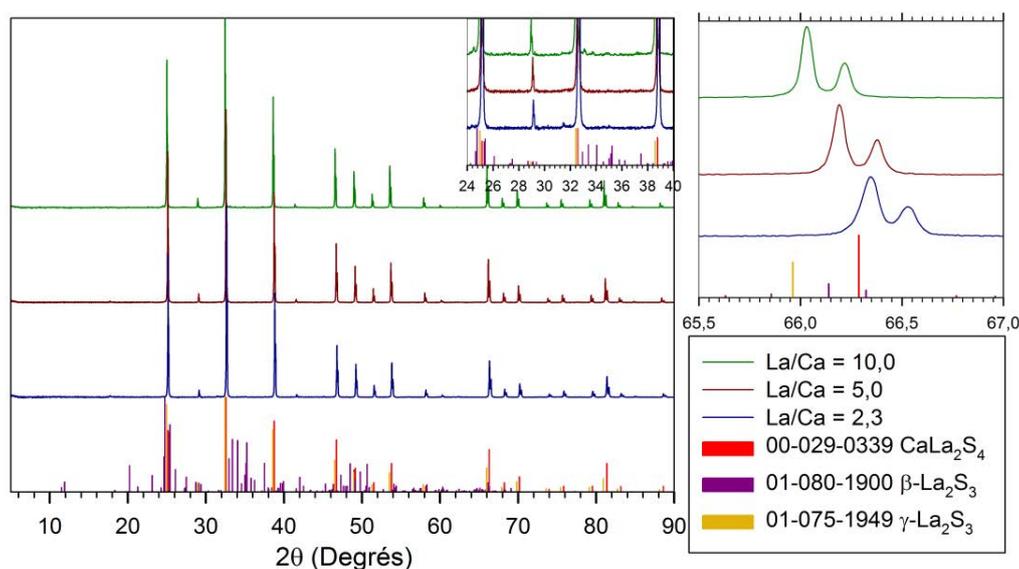


Figure III-20 : Diffractogrammes RX, en temps long, des poudres CLS monophasées de différentes compositions

Ces conditions d'acquisition font apparaître des traces de phase  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  dans le bruit de fond de la composition  $\text{La}/\text{Ca} = 10,0$ . La *sulfuration* est effectuée à  $1000^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire dans le domaine de stabilité de cette phase sesquisulfure de lanthane quadratique ( $900\text{-}1300^\circ\text{C}$ ). Pour rappel, le calcium dans CLS permet de stabiliser la phase cubique isostructurale du  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  (phase haute température) à des températures inférieures à  $1300^\circ\text{C}$  [50–52]. Dans nos conditions de synthèse (temps, température), on a donc atteint, voire même légèrement dépassé, la limite de stabilisation/formation de la phase cubique pure par le calcium avec la composition  $\text{La}/\text{Ca} = 10$ .

Le paramètre de maille ainsi déterminé permet le calcul de la composition (cf. Tableau III-5) d'après la formule de la solution solide (binaire)  $Ca_xLa_{\frac{8-2x}{3}}\left[\frac{1-x}{3}\right]S_4$  [45] (cf. Éq. I-16). On considère une variation linéaire du paramètre de maille avec l'insertion de calcium dans la structure (paramètre  $x$  de la solution solide), d'après la tablatrice établie par Luguev et al. [47,48] soit :

$$a(\text{Å}) = -0,042x + 8,7259 \quad \text{Éq. III-7}$$

Tableau III-5 : Paramètres de maille de CLS et compositions recalculées

Composition	CLS 2,3		CLS 5		CLS 10	
	Théorique	Affiné	Théorique	Affiné	Théorique	Affiné
Paramètre de maille (Å)	8,6872	8,688(6)	8,7052	8,707(8)	8,7145	8,714(2)
Ratio La/Ca	2,3	2,4(1)	5,0	5,8(4)	10,0	9,7(0)
% Ca/%La /%S	12,9/29,7 /57,4	12,(5)/30,(0) /57,(5)	6,9/34,5 /58,6	6,(0)/35,(2) /58,(8)	3,7/37,0 /59,3	3,(8)/37,(0) /59,(2)
%CaS / %La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	46,5/53,5	45,(4)/54,(7)	28,6/71,4	25,(5)/74,(5)	16,7/83,3	17,(1)/82,(9)
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,574	4,58(9)	4,772	4,80(0)	4,873	4,87(0)
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1,3		1,1		1,2	

Comme le montre la Figure III-21, l'accord entre les données théoriques et les données expérimentales est bon : l'écart moyen du paramètre de maille théorique avec le paramètre de maille affiné est d'environ 0,002Å et est relativement constant sur toute la gamme étudiée. Les compositions mesurées sont proches des compositions théoriques.

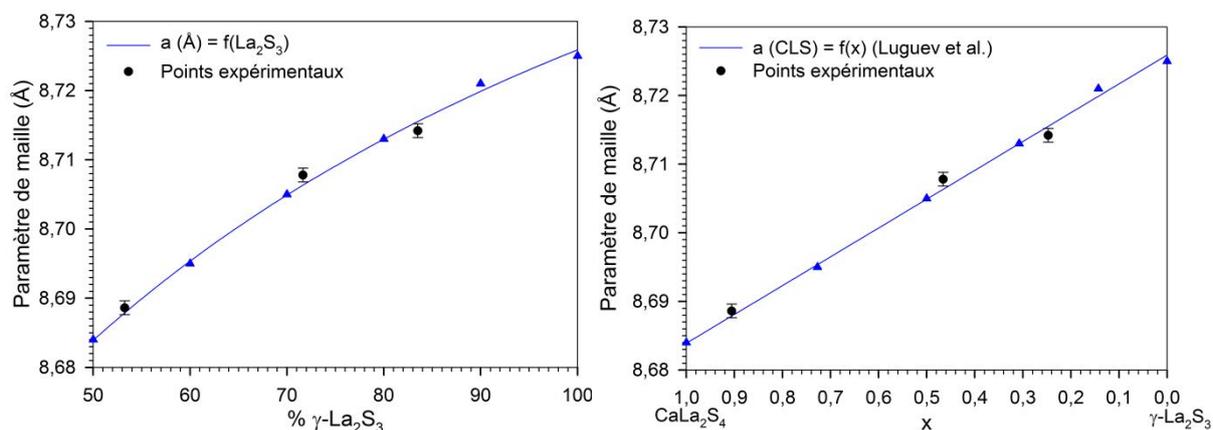


Figure III-21 : Variation du paramètre de maille avec le taux de La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (à gauche) et le paramètre  $x$  (à droite)

### **III.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons exploré plusieurs voies de synthèse de précurseurs de CLS. Les caractérisations physico-chimiques effectuées sur les poudres ont permis de montrer que la méthode *combustion* produit le précurseur le plus réactif, chimiquement, à la *sulfuration*.

La *sulfuration* de ce précurseur, à température modérée, conduit à l'obtention de poudres de CLS monophasées et submicrométriques. Cette méthode de synthèse fait preuve d'une grande robustesse et a rapidement donné des résultats concluants en pressage à chaud. C'est pourquoi elle a été sélectionnée pour la suite de l'étude. Au préalable, une optimisation de la méthode visant à réduire le taux d'oxygène résiduel a été réalisée en modifiant les conditions de *sulfuration* :

- un post-traitement à 1250°C diminue le taux d'oxygène résiduel des poudres mais conduit aussi à une diminution de la surface spécifique
- l'utilisation d'un mélange  $H_2/H_2S$  permet une réduction du taux d'oxygène résiduel lors de traitements à basse température (800°C et 1000°C).

L'influence de ces traitements sur les propriétés optiques des céramiques sera développée dans le chapitre IV (cf. paragraphe IV.2.1).

Enfin, nous avons étudié la solution solide  $CaLa_2S_4/\gamma-La_2S_3$  et défini que des ratios La/Ca de 2,3 à 10,0 permettent, dans nos conditions de *sulfuration*, l'obtention de poudres monophasées. L'étude de l'influence de la composition sur le frittage est présentée au chapitre IV (cf. paragraphe IV.1.3.2). Cette étude a aussi permis de corroborer le modèle de la solution solide binaire ( $CaLa_2S_4/\gamma-La_2S_3$ ) établi dans la littérature [48].

## Références

- [1] J.-M. Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2005.
- [2] J. Covino, D.C. Harris, M.E. Hills, R.T. Loda, R.W. Schwartz, Development Of Calcium Lanthanum Sulfide As An 8-12 $\mu$ m Transmitting Ceramic, in: *Proceedings of SPIE*, 1984: pp. 42–46.
- [3] Marian E. Hills, *Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as 8- to 12-micrometer Transmitting Ceramic*, Naval Weapons Center, 1989.
- [4] M.S. Tsai, M.H. Hon, Phase formation and thermal stability of calcium lanthanum sulfide powder, *Ceram. Int.*, 20 (1994) 303–308.
- [5] K.J. Saunders, T.Y. Wong, T.M. Hartnett, R.W. Tustison, R.L. Gentilman, Current and Future Development of Calcium Lanthanum Sulfide, in: R.W. Schwartz (Ed.), 1986: pp. 72–78.
- [6] K.J. Saunders, R.L. Gentilman, Optical Material and Process For Making the Same, Patten number: US 4,765,931, 1988.
- [7] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Sulphurization of coprecipitated carbonates for formation of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 5013–5018.
- [8] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Phase development in the formation of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powder and pellet, *Ceram. Int.*, 18 (1992) 27–33.
- [9] L.H. Wang, M.H. Hon, Powder and pellet fabrication of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-PbLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> solid solution, *Scr. Metall. Mater.*, 26 (1992) 455–459.
- [10] L.H. Wang, M.H. Hon, Investigation of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powder prepared by sulphurization of coprecipitated carbonates, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 2304–2310.
- [11] M.S. Tsai, M.H. Hon, The effects of sulphurizing agent on the formation of calcium lanthanum sulphide, *Mater. Sci. Eng. B*, 26 (1994) 29–33.
- [12] M.-S. Tsai, M.-H. Hon, Fabrication of calcium lanthanum sulfide ceramic by carbonate coprecipitating method, *Scr. Metall. Mater.*, 32 (1995) 713–718.
- [13] M.-S. Tsai, L.-H. Wang, M.-H. Hon, Formation of Calcium Lanthanum Sulfide by Carbonate Coprecipitation and CS<sub>2</sub> Sulfurization, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1185–1190.
- [14] P. Li, W. Jie, H. Li, Influences of Hot-Pressing Conditions on the Optical Properties of Lanthanum Sulfide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1162–1166.
- [15] Y. Han, M. Akinc, Preparation of Calcium Lanthanum Sulfide Powders via Alkoxide Sulfurization, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 2815–2819.
- [16] L.H. Wang, M.H. Hon, Effects of Sulfidization and Sintering Temperatures of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Powder on Its Optical Property, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) 2177.
- [17] L.H. Wang, M.H. Hon, Infrared Transmission Curves of Pb<sub>0,1</sub>Ca<sub>0,9</sub>La<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Pellets Densified by Pressureless Sintering, *Mater. Manuf. Process.*, 14 (1999) 741–753.
- [18] B.J. Tsay, L. Hsing Wang, M. Hsiung Hon, Formation and densification of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powders by sulfidization of modified metal alkoxides in different atmospheres, *Mater. Sci. Eng. B*, 72 (2000) 31–35.
- [19] P. LI, H. LI, W. JIE, Preparation of lanthanum sulfide nanoparticles by thermal decomposition of lanthanum complex, *J. Rare Earths*, 29 (2011) 317–320.
- [20] J.A. Beswick, D.J. Pedder, J.C. Lewis, F.W. Ainger, New Infra-Red Window Materials, in: *Proceedings of SPIE*, Geneva, Switzerland, 1983: pp. 12–20.
- [21] K.L. Lewis, J.A. Savage, K.J. Marsh, A.P.C. Jones, Recent Developments In The Fabrication Of Rare-Earth Chalcogenide Materials For Infra-Red Optical Applications, in: *Proceedings of SPIE*, 1983: pp. 21–28.
- [22] J.A. Savage, K.L. Lewis, R.H.L. Whitehouse, Recent Progress In The Synthesis Of Calcium Lanthanum Sulphide Optical Ceramic, in: J.S. Seeley (Ed.), *Proceedings of SPIE*, 1986: pp. 127–132.
- [23] Christophe Chlique, *Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive*, Thèse de l'Université Rennes 1, 2011.
- [24] Noha Hakmeh, *Élaboration et caractérisation de luminophores céramiques optiques IR à base d'(oxy)sulfures*, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2014.

- [25] N. Hakmeh, O. Merdrignac-Conanec, X. Zhang, Method of manufacturing a sulfide-based ceramic element particularly for IR-optics applications, Patent pending, Application number: EP141766105, 2014.
- [26] L. Ling, R. Zhang, P. Han, B. Wang, DFT study on the sulfurization mechanism during the desulfurization of H<sub>2</sub>S on the ZnO desulfurizer, *Fuel Process. Technol.*, 106 (2013) 222–230.
- [27] H. Luo, J. Cai, X. Tao, M. Tan, First-principles study of H<sub>2</sub>S adsorption and dissociation on Mo(110), *Comput. Mater. Sci.*, 101 (2015) 47–55.
- [28] Z. Jiang, P. Qin, T. Fang, Investigation on adsorption and decomposition of H<sub>2</sub>S on Pd (1 0 0) surface: A DFT study, *Surf. Sci.*, 632 (2015) 195–200.
- [29] V.E. Kaloidas, N.G. Papayannakos, Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulphide Equilibrium studies on the system H<sub>2</sub>S/ H<sub>2</sub>/S<sub>i</sub>, (i = 1,...,8) in the gas phase, *Int. J. Hydrog. Energy*, 12 (1987) 403–409.
- [30] F. Babou, G. Coudurier, J.C. Vedrine, Acidic Properties of Sulfated Zirconia: An Infrared Spectroscopic Study, *J. Catal.*, 152 (1995) 341–349.
- [31] E. Escalona Platero, M. Peñarroya Mentrut, C. Otero Areán, A. Zecchina, FTIR Studies on the Acidity of Sulfated Zirconia Prepared by Thermolysis of Zirconium Sulfate, *J. Catal.*, 162 (1996) 268–276.
- [32] A. Janca, K. Tereszchuk, P.F. Bernath, N.F. Zobov, S.V. Shirin, O.L. Polyansky, J. Tennyson, Emission spectrum of hot HDO below 4000 cm<sup>-1</sup>, *J. Mol. Spectrosc.*, 219 (2003) 132–135.
- [33] R. Lemus, Vibrational excitations in H<sub>2</sub>O in the framework of a local model, *J. Mol. Spectrosc.*, 225 (2004) 73–92.
- [34] D.A. Panayotov, J.T. Yates Jr., Depletion of conduction band electrons in TiO<sub>2</sub> by water chemisorption – IR spectroscopic studies of the independence of Ti–OH frequencies on electron concentration, *Chem. Phys. Lett.*, 410 (2005) 11–17.
- [35] J.M. Hunt, M.P. Wisherd, L.C. Bonham, Infrared Absorption Spectra of Minerals and Other Inorganic Compounds, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1478–1497.
- [36] F.A. Andersen, L. Brecevic, Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate, *Acta Chem. Scand.*, 45 (1991) 1018–10247.
- [37] K. Yamamoto, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, Development of NO sorbents tolerant to sulfur oxides, *J. Catal.*, 238 (2006) 449–457.
- [38] H. Böke, S. Akkurt, S. Özdemir, E.H. Göktürk, E.N. Caner Saltik, Quantification of CaCO<sub>3</sub>–CaSO<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O–CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O mixtures by FTIR analysis and its ANN model, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 723–726.
- [39] L. Tournet, F. Berger, C. Mavon, A. Chambaudet, Calcium sulphate formation during the heat-up period: some essential parameters, *Appl. Clay Sci.*, 14 (1999) 299–317.
- [40] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 89<sup>th</sup> (2008-2009), CRC Press, 2008.
- [41] X.-G. Li, Y. Lv, B.-G. Ma, W.-Q. Wang, S.-W. Jian, Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA, *Arab. J. Chem.*, 10 (2017) S2534–S2538.
- [42] M.-A. Popescu, R. Isopescu, C. Matei, G. Fagarasan, V. Plesu, Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines, *Adv. Powder Technol.*, 25 (2014) 500–507.
- [43] P. Besançon, Teneur en oxygène et formule exacte d’une famille de composés habituellement appelés “variété β” ou “phase complexe” des sulfures de terres rares, *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 232–240.
- [44] J.S. McCloy, Properties and processing of chemical vapor deposited zinc sulfide, PhD dissertation of the University of Arizona, 2008.
- [45] D.L. Chess, C.A. Chess, J.A. Marks, W.B. White, Phase equilibria and processing of infrared optical ceramics on the join CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *J. Ceram. Process. Res.*, 11 (2010) 465–470.
- [46] N.V. Lugeva, S.M. Lugev, The Influence of Structural Features on the Thermal Conductivity of Polycrystalline Zinc Sulfide, *Phys. Solid State*, 44 (2002) 260.
- [47] S.M. Lugev, N.V. Lugeva, S.M. Ismailov, The Debye temperature and Grüneisen parameter of the CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system, *Phys. Solid State*, 44 (2002) 1067–1070.
- [48] S.M. Lugev, N.V. Lugeva, S.M. Ismailov, Thermal Conductivity, Thermal Expansion, and Microhardness of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solid Solutions, *Inorg. Mater.*, 38 (2002) 339–343.

- [49] S.M. Lugev, N.V. Lugeva, S.M. Ismailov, The Thermophysical Properties of Solid Solutions of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  System, *High Temp.*, 42 (2004) 704–709.
- [50] M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, Les sulfures  $\text{Me}_2\text{S}_3$  et  $\text{Me}_3\text{S}_4$  des éléments de terres rares, *Comptes Rendus Académie Sci. Paris*, V 1-3 (1960) 221–228.
- [51] J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, Combinaisons formées par les sulfures des éléments du groupe des terres rares : IV) Étude cristallographique des phases ayant le type structural du phosphate de thorium  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , *Bull. Société Chim. Fr.*, 11–12 (1962) 2048–2054.
- [52] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.P. Pardo, S.M. Golabi, L. Domange, Phases cubiques type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  dans les sulfures, les séléniures et les tellurures  $\text{L}_2\text{X}_3$  et  $\text{L}_3\text{X}_4$  des terres rares, et dans leurs combinaisons  $\text{ML}_2\text{X}_4$  avec les sulfures et séléniures  $\text{MX}$  de calcium, strontium et baryum Formation et propriétés cristallines, *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 14–19.

## Chapitre IV

# Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques



# Chapitre IV : Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques

---

<b>IV.1. Étude de la densification.....</b>	<b>134</b>
<b>IV.1.1. Suivi de la réactivité au frittage par dilatométrie .....</b>	<b>134</b>
<b>IV.1.2. Densification par SPS .....</b>	<b>136</b>
IV.1.2.1. Suivi du frittage SPS (conditions standards) .....	137
IV.1.2.2. Influence des conditions de pression et de rampe en température .....	138
<b>IV.1.3. Densification par pressage uniaxial à chaud ou Hot Pressing (HP).....</b>	<b>143</b>
IV.1.3.1. Influence des paramètres de pressage à chaud.....	143
IV.1.3.2. Influence de la composition .....	151
<b>IV.1.4. Conclusion sur la densification.....</b>	<b>157</b>
<b>IV.2. Optimisation des propriétés optiques.....</b>	<b>158</b>
<b>IV.2.1. Élimination de l'oxygène résiduel .....</b>	<b>158</b>
IV.2.1.1. Traitement des poudres sous $H_2/H_2S$ .....	158
IV.2.1.2. Frittage naturel à 1250°C sous $H_2S$ puis post-frittage par HP en bogue.....	161
<b>IV.2.2. Noircissement au frittage : identification des causes et traitements .....</b>	<b>164</b>
IV.2.2.1. Atmosphère de la presse à chaud .....	164
IV.2.2.2. Essais de recuit sous $H_2S$ .....	166
<b>IV.2.3. Densification HIP d'échantillons frittés sous atmosphère sulfurante .....</b>	<b>169</b>
<b>IV.2.4. Conclusion sur l'optimisation des propriétés optiques .....</b>	<b>173</b>
<b>IV.3. Conclusion.....</b>	<b>175</b>
<b>Références .....</b>	<b>176</b>



## Chapitre IV : Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques

---

L'étude exploratoire sur la synthèse de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , présentée au chapitre III, a conduit au développement de la méthode *combustion*. Cette nouvelle voie de synthèse, rapide et reproductible, produit des poudres de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , chimiquement pures, submicroniques, de composition maîtrisée répondant aux objectifs recherchés. L'élimination de la porosité ou densification, au cours du frittage, est l'autre étape essentielle dans le protocole d'élaboration de céramiques transparentes.

Pour rappel, **les composés de la solution solide binaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  sont nommés CLS et on précisera, le cas échéant, le rapport La/Ca.** Les composés définis :  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  stœchiométrique,  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  ( $\text{La}_{8/3}\text{S}_4$ ) et  $\text{La}_3\text{S}_4$  ne seront pas abrégés.

Dans ce travail, quatre techniques de frittage différentes ont été explorées afin de déterminer la meilleure voie pour l'élaboration de céramiques transparentes.

Dans une première partie, nous exposerons les résultats obtenus par trois de ces techniques : frittage naturel (dilatométrie sous Ar), frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*) et frittage sous pression uniaxiale ou pressage à chaud (*Hot Pressing*).

La seconde partie du chapitre portera sur les différentes stratégies élaborées pour optimiser les performances optiques des céramiques. Aux techniques de pressage sous charge uniaxiale exposées précédemment, vient s'ajouter l'utilisation de la compaction isostatique à chaud ou HIP (*Hot Isostatic Pressing*) comme opération de post-frittage de céramiques préalablement frittées naturellement.

## IV.1. Étude de la densification

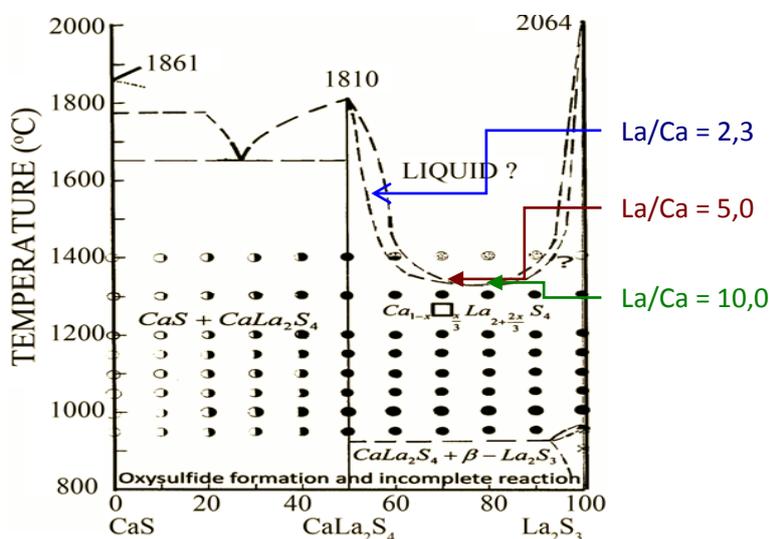
Nous présenterons, dans un premier temps, une étude de la réactivité au frittage des poudres de CLS, suivie par dilatométrie, en fonction de la composition ( $\text{La}/\text{Ca} = 2,3 ; 5,0$  et  $10,0$ ).

Puis nous présenterons les résultats de l'étude de la densification par frittage SPS de poudres de composition  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$ .

Enfin, nous décrivons l'étude du frittage par pressage à chaud, dans laquelle nous présenterons, d'une part, l'influence des paramètres de frittage (poudre  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$ ) et d'autre part, celle de la composition.

### IV.1.1. Suivi de la réactivité au frittage par dilatométrie

La réactivité au frittage des poudres a été caractérisée par dilatométrie verticale (cf. paragraphe II.5). L'étude porte sur des poudres de ratios  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3 ; 5,0$  et  $10,0$  sulfurées dans les mêmes conditions ( $1000^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2\text{S}$  pur). La Figure IV-1 rappelle le diagramme de phase binaire  $\text{CaS}/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ . On y détermine les températures de fusion des composés CLS de ratios  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3, 5,0$  et  $10,0$  estimées, par Chess et al. [1], aux environs de  $1600^\circ\text{C}$  et de  $1350^\circ\text{C}$ , respectivement, pour le ratio 2,3 et les ratios 5,0 et 10,0.



La Figure IV-2 présente le retrait linéaire des éprouvettes en fonction de la température. On constate que si les retraits des compositions 5,0 et 10,0 sont comparables, celui de la composition 2,3 est nettement supérieur. Le retrait devient significativement supérieur à la dilatation thermique du compact de poudre dès  $1000^\circ\text{C}$  pour toutes les compositions étudiées mais sa vitesse en fonction de la température n'est pas constante et varie d'une composition à l'autre.

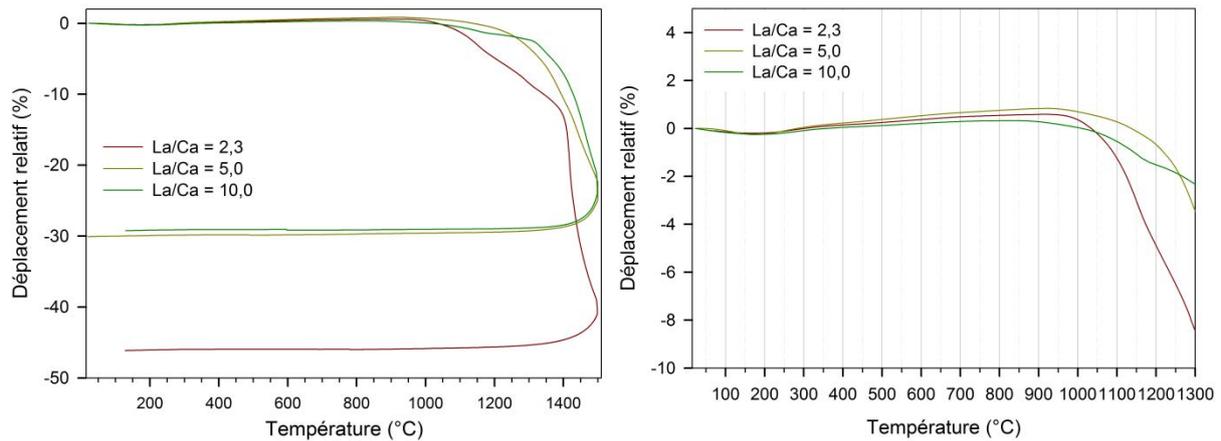


Figure IV-2 : Retrait linéaire en fonction de la température pour différentes compositions

La Figure IV-3 présente la vitesse de retrait linéaire de l'éprouvette de composition La/Ca = 2,3, calculée d'après l'Éq. II-7. Au centre de la figure est représenté un zoom entre 950°C et 1300°C qui correspond respectivement à la température de début de frittage (vitesse de retrait non nulle) et à la température maximale du four tubulaire (1250°C), dans lequel seront réalisés les essais de frittage naturel sous H<sub>2</sub>S (cf. paragraphe IV.2.3).

La courbe de densification présente trois ruptures de pente, respectivement à 1150°C, 1300°C et 1420°C, cette dernière étant la plus intense. À 1250°C, la vitesse de retrait mesurée est de 0,33 %/min et correspond au début du second domaine de densification observé sur la courbe de déplacement relatif.

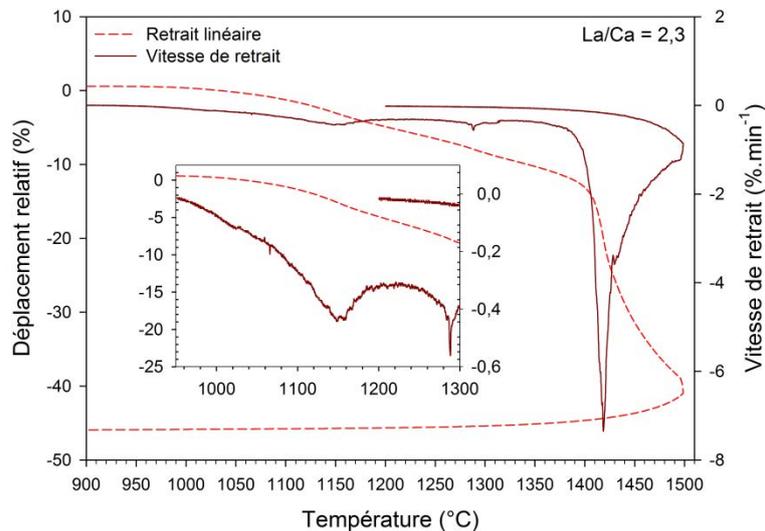


Figure IV-3: Retrait linéaire et vitesse de retrait linéaire en fonction de la température de la poudre de ratio La/Ca = 2,3

Le Tableau IV-1 résume les principaux résultats obtenus lors de cette étude dilatométrique. On constate que la composition de ratio La/Ca = 2,3 présente le retrait linéaire et la vitesse de retrait linéaire les plus importants. La variation de la surface spécifique avec la composition étant

négligeable, la différence importante entre le retrait de la composition 2,3 et des compositions de ratios La/Ca plus élevés s'explique soit par une différence de réactivité au frittage de ces dernières soit par la formation d'une phase secondaire ( $\beta$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  pour  $T < 1300^\circ\text{C}$ ) freinant la densification.

*Tableau IV-1 : Retrait et densification des éprouvettes*

Composition	2,3	5,0	10,0
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	1,3	1,1	1,2
Retrait relatif final (%)	-46,1	-30,1	-29,2
$\frac{d\Delta L_{(1250^\circ\text{C})}}{dt}$ (%/min)	- 0,333	- 0,182	- 0,081
Vitesse maximale à T(°C) =	- 7,349 1419	-0,933 1433	- 1,858 1468

On notera que, contrairement à ce qui était attendu d'après le diagramme binaire établi par Chess et al. [1] (cf. Figure IV-1), aucune fusion des compositions pauvres en Ca (5,0 et 10,0) n'est observée entre 1400°C et 1500°C. Précisons que la « fusion » des échantillons de compositions intermédiaires ( $3 \leq \text{La/Ca} \leq 20$ ) à  $T \geq 1400^\circ\text{C}$ , reportée par ces auteurs, a été établie d'après l'aspect « fondu » de compacts de poudres après traitement thermique, sous courant d' $\text{H}_2\text{S}$ , en tube graphite. Ces auteurs ont également constaté que lors de la densification HIP (sous argon) de céramiques de compositions équivalentes, à une température de traitement comparable (1400°C à 1500°C), aucune trace de fusion n'était visible. On peut en déduire que ce phénomène de « fusion » ne dépend pas que du ratio La/Ca mais aussi de l'atmosphère et de l'environnement (graphite) propres à favoriser, par exemple, la formation d'une phase métallique de type  $\text{La}_3\text{S}_4$ , qui pourrait être à l'origine de l'aspect fondu des céramiques traitées à  $T \geq 1400^\circ\text{C}$  en milieu réducteur (graphite). En effet, dans les conditions de l'étude dilatométrique, réalisée sous argon et avec un système dépourvu de graphite (environnement alumine), les éprouvettes n'ont pas subi de modification notable de leur couleur (pas de noircissement), caractéristique de la formation de phase métallique (cf. paragraphe IV.2.2) et ce malgré une température de 1500°C.

### IV.1.2. Densification par SPS

D'après les données de dilatométrie sous argon (cf. paragraphe ci-dessus), la composition la plus apte au frittage, présentant le retrait linéaire le plus important, est la poudre de ratio La/Ca = 2,3. C'est donc sur cette poudre qu'a été réalisé le frittage SPS dans les conditions établies au paragraphe II.9.3.2.2. Après frittage, les échantillons sont démoulés et le Papyex™ est éliminé par polissage des deux faces.

Dans un premier temps, nous présenterons le suivi de la densification dans des conditions de frittage « standards », soit une température de palier de 1000°C, une charge de 80MPa, une rampe de montée en température de 50°C/min et une vitesse de refroidissement de 10°C/min.

Nous avons ensuite réalisé une étude de l'impact des paramètres, pression et rampe de montée en température, sur la densification.

La composition théorique des céramiques de ratio La/Ca = 2,3 correspond à un paramètre de maille de 8,6872Å et à une densité théorique de 4,574 g.cm<sup>-3</sup>. Après frittage SPS, les céramiques présentent toutes une fraction volumique non négligeable (1% à 2%) de phase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S formée par réaction avec de l'oxygène résiduel et/ou réadsorbé lors de la manipulation des poudres. Cette phase secondaire peut entraîner des variations du ratio La/Ca après frittage et donc une modification de la densité théorique. Afin de corriger ces variations, la densification est exprimée par une loi de mélange entre la densité théorique de la phase CLS ( $\rho_{CLS}$ ) calculée à partir du paramètre de maille de la phase CLS (DRX) et la masse volumique de la phase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S de valeur  $\rho_{La_2O_2S} = 5,49 \text{ g.cm}^{-3}$  (fiche JCPDS 00-026-0825) selon la relation :

$$d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_i} \quad \text{Éq. IV-1}$$

avec  $\rho_{mes}$ , la masse volumique mesurée par poussée d'Archimède,  $\tau_i$  le taux de la phase  $i$  déterminé par analyse quantitative (DRX) et  $\rho_i$  la masse volumique de la phase  $i$ .

### IV.1.2.1. Suivi du frittage SPS (conditions standards)

La Figure IV-4 présente le suivi des conditions de pression et de température en fonction du temps ainsi que respectivement le déplacement du piston en fonction du temps et en fonction de la température.

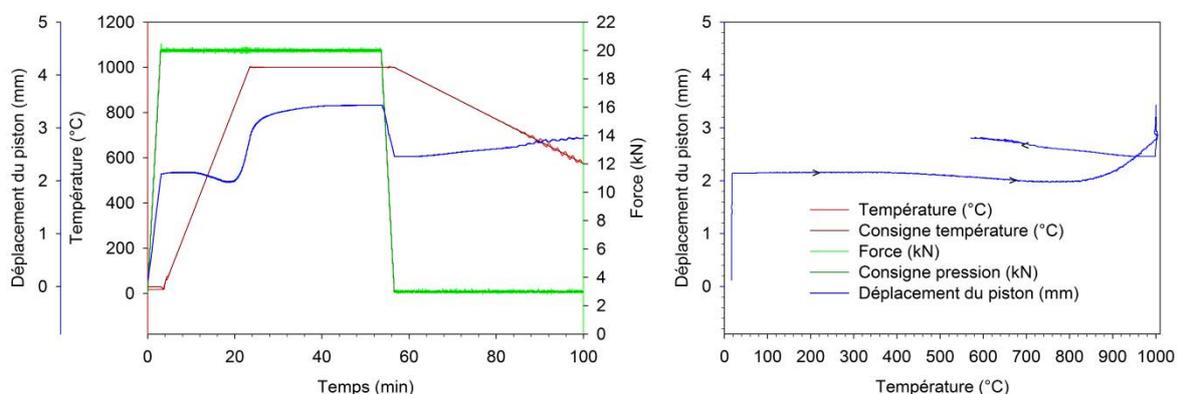


Figure IV-4 : Suivi du déplacement du piston au cours du frittage SPS et paramètres expérimentaux

L'application à froid de la pression de consigne sur le compact de poudre induit un déplacement important du piston qui correspond à l'augmentation de la compacité du cru par réarrangement des grains dans le moule graphite.

Au cours de la montée en température, on observe un léger recul du piston dû à la dilatation du cru de poudre. À partir de 780°C, la pente du déplacement du piston s'inverse et devient rapidement maximale après stabilisation au palier (1000°C). Au palier, la densification se poursuit quelques minutes suivant une cinétique faible puis le déplacement du piston cesse d'évoluer au bout de 15min de palier. L'essentiel de la densification (les 2/3 environ) a lieu au cours de la montée en température entre 800°C et 1000°C.

Au relâchement de la pression, la courbe de déplacement du piston montre un recul important dû à la détente du matériau. Enfin le suivi au cours du refroidissement programmé à 10°C/min montre un déplacement du piston, sous la pression d'accroche, dû à la rétractation thermique du fritté (et des pistons). Au refroidissement, la température suit la consigne de 10°C/min selon un mode oscillant dû au type de chauffage en pulses de courant continu.

Dans ces conditions de frittage, aucune transmission significative dans l'IR n'est observée ( $\leq 1\%$ ). De plus, l'ensemble des céramiques obtenues au cours des essais préliminaires (non présentés) ont été récupérées cassées en plusieurs morceaux en dépit du contrôle de la vitesse de refroidissement (10°C/min). Par ailleurs, elles présentent un léger noircissement. Des essais de frittage SPS complémentaires ont montré que ce noircissement s'accroît avec la température de frittage. Ces résultats sont en accord avec les travaux récents de Li et Wu [2] sur le frittage SPS de CLS.

Afin de limiter le noircissement, nous avons fixé la température maximale de frittage par SPS à 1000°C. L'étude, présentée à la suite, porte sur l'influence de la pression et de la rampe de montée en température sur la densification.

### *IV.1.2.2. Influence des conditions de pression et de rampe en température*

Le contrôle du refroidissement à faible vitesse (10°C/min) n'ayant pas permis d'empêcher la fracture des pastilles, il ne sera pas mis en place dans le cadre de cette étude. Le refroidissement est donc laissé libre, suivant l'inertie thermique de la matrice, à la pression d'accroche (12MPa).

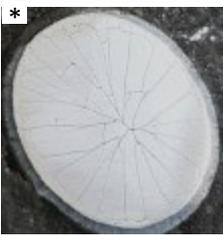
#### *IV.1.2.2.1. Influence de la pression*

Les pressions utilisées pour cette étude sont comprises entre 12MPa, la pression minimale applicable dans la presse, pour une matrice de diamètre 18mm, et 80MPa, la pression maximale

applicable sur la matrice en graphite, avec des points intermédiaires à 40MPa et 60MPa. La rampe de montée en température est fixée à 50°C/min.

Le Tableau IV-2 résume les résultats obtenus au cours de cette étude. La tenue mécanique des céramiques finales n'est assurée que par les feuilles de Papyex™ qui les enrobent et qui semblent avoir co-fritté avec le matériau. Les céramiques ont été collées sur le support de polissage afin d'en retirer la couche de Papyex™ supérieure. Les photographies montrent la présence, sur la surface polie, de fissures parallèles à l'axe de pressage. À l'exception de l'échantillon fritté sous 12MPa, qui possède une couleur proche de celle de la poudre, la couleur des céramiques est similaire et semblable à celle constatée sur une céramique frittée par pressage à chaud pendant 15min à la même température (cf. Tableau IV-5).

*Tableau IV-2 : Influence de la pression appliquée au cours du frittage SPS*

Pression (MPa)	12	40	60	80
Temps de palier (min)	27	15	15	15
Paramètre de maille (Å)	8,684 ± 0,001	8,688 ± 0,001	8,688 ± 0,001	8,688 ± 0,001
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,79 ± 0,02	4,48 ± 0,04	4,41 ± 0,05	4,6 ± 0,1
% La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S ( $\rho_{La_2O_2S} = 5,49 \text{ g.cm}^{-3}$ )	1,1 ± 0,3	1,4 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,3
Densification (%) ( $d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i_{th}}}$ )	83 ( $\rho_{CLS} = 4,540$ )	98 ( $\rho_{CLS} = 4,578$ )	96 ( $\rho_{CLS} = 4,580$ )	> 99 ( $\rho_{CLS} = 4,582$ )
Transmission (13µm)	0%	0,5%	1%	3%
Aspect visuel		* 	* 	* 

\* Photographies en lumière rasante

La Figure IV-5 représente l'évolution de la densification dans le domaine de pression étudié. Cette mesure a été réalisée par la méthode de la poussée d'Archimède sur le plus gros des fragments obtenus. Le volume des fragments, et donc leur masse, conditionne l'incertitude sur la mesure de la masse volumique. On a donc une incertitude faible lorsque les conditions de frittage ont permis l'obtention de « gros » fragments et une incertitude élevée lorsque la fracturation des pastilles est importante. L'évolution de la densification est très nette entre 12MPa et 40MPa ; elle est négligeable entre 40MPa et 80MPa par rapport à l'incertitude de mesure.

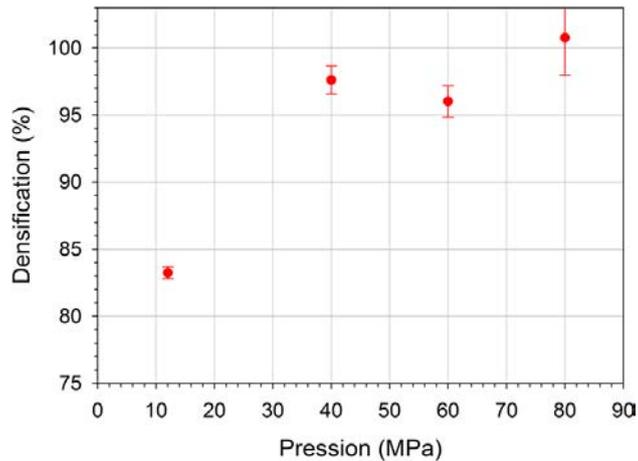


Figure IV-5 : Influence de la pression sur la densification par SPS

La Figure IV-6 présente la transmission FTIR mesurée sur un fragment poli des céramiques frittées aux différentes pressions étudiées. On constate que le niveau de transmission des céramiques est très limité pour les céramiques « denses » frittées sous 40MPa, 60MPa et 80MPa et nul pour la céramique frittée sous 12MPa en raison d'une densification trop faible (83%). Cependant, la transmission croît avec la pression appliquée au palier, ce qui indique une meilleure densification avec un taux de porosité et/ou une taille de porosité plus faible.

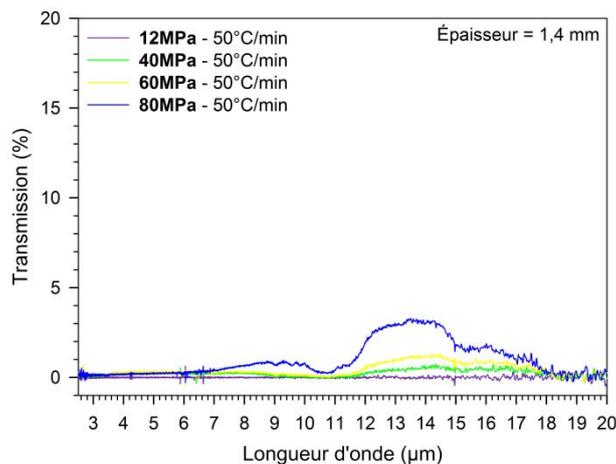


Figure IV-6 : Influence de la pression sur la transmission IR des céramiques frittées par SPS

Le meilleur niveau de transmission est obtenu à 80MPa avec un spectre de transmission présentant un maximum de 3% à 13μm. Ce spectre de transmission fait apparaître une bande d'absorption à 11μm, caractéristique du groupement  $\text{SO}_3^{2-}$  [1,3], attribuée à la présence d'oxygène résiduel.

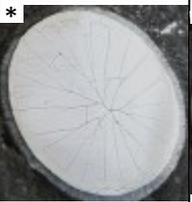
Aucune des conditions de pression étudiées n'a, finalement, permis l'obtention de pastilles non fissurées.

IV.1.2.2.2. Influence de la rampe de montée en température

L'influence de la rampe de montée en température a été étudiée pour 10, 50, 150, 250 et 350°C/min et la pression a été fixée à 80MPa. Le temps de palier a été adapté *in situ* en fonction du déplacement du piston.

Le Tableau IV-3 rassemble les résultats obtenus. Les photographies des céramiques frittées, après élimination du Papyex™ par polissage, montrent également une fracturation importante pour tous les échantillons. Celle-ci ne semble pas être corrélée à la rampe, faible ou élevée, ni aux phénomènes associés à cette rampe comme les gradients thermiques, l'inhomogénéité de puissance délivrée sur/autour du compact de poudre, etc... Là encore, aucune des conditions étudiées n'a permis l'obtention d'optiques exploitables.

Tableau IV-3 : Influence de la rampe de montée en température au cours du frittage SPS

Rampe (°C/min)	10	50	150	250	350
Temps de palier (min)	15	15	10	9	3,5
Paramètre de maille (Å)	8,688 ± 0,001	8,688 ± 0,001	8,687 ± 0,001	8,688 ± 0,001	8,687 ± 0,001
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,51 ± 0,06	4,6 ± 0,1	4,49 ± 0,04	4,48 ± 0,06	4,54 ± 0,03
% La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S ( $\rho_{La_2O_2S} = 5,49 \text{ g.cm}^{-3}$ )	1,2 ± 0,3	1,6 ± 0,3	1,8 ± 0,3	1,5 ± 0,3	1,2 ± 0,3
Densification (%) ( $d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i_{th}}}$ )	98 ( $\rho_{CLS} = 4,583$ )	> 99 ( $\rho_{CLS} = 4,582$ )	98 ( $\rho_{CLS} = 4,566$ )	97 ( $\rho_{CLS} = 4,587$ )	98 ( $\rho_{CLS} = 4,573$ )
Transmission (13µm)	5%	3%	3%	2%	10%
Aspect visuel					

\* Photographies en lumière rasante

La Figure IV-7 présente l'évolution du taux de densification avec la rampe de montée en température. On constate que cette évolution est négligeable ; la rampe de montée a donc peu d'influence sur le frittage. On observe cependant que les temps de frittage diminuent avec l'augmentation de la vitesse de montée en température ce qui a pour effet de réduire la durée totale de frittage et de limiter le grossissement granulaire.

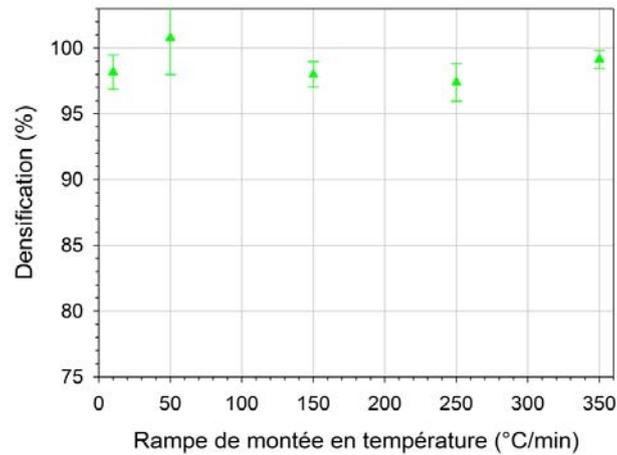


Figure IV-7 : Influence de la rampe de montée en température sur la densification par SPS

Les spectres de transmission IR des céramiques frittées sont présentés sur la Figure IV-8. L'évolution du niveau de transmission avec la rampe de montée en température n'est pas linéaire. En effet, un frittage réalisé avec la rampe la plus élevée (350°C/min) conduit à la meilleure transmission avec près de 10% de transmission à 13µm, alors que le deuxième meilleur échantillon en terme de transmission est celui fritté avec la rampe de montée la plus faible (10°C/min). Concernant les échantillons frittés avec une rampe de montée intermédiaire (50, 150 et 250°C/min), on constate une diminution de la transmission avec l'augmentation de la rampe. Le niveau de transmission n'étant pas corrélé à la vitesse de chauffe, ce paramètre n'est pas déterminant pour le frittage.

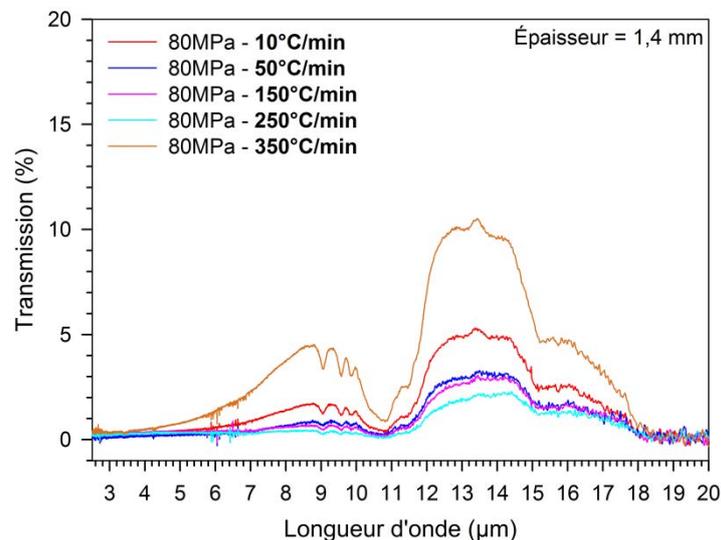


Figure IV-8 : Influence de la rampe de montée en température sur la transmission IR des céramiques frittées par SPS

#### IV.1.2.2.3. Conclusion sur le frittage SPS

Malgré une densification de l'ordre de 99%, la transmission des céramiques demeure faible (< 15%) quelles que soient les conditions de frittage utilisées. De plus, le problème majeur réside dans le fait que les céramiques sont toutes obtenues cassées. La fragilité des échantillons ne peut être

intrinsèque au matériau car les céramiques frittées par HP dans les mêmes conditions (non présentées) ne cassent pas (mais présentent un niveau de transmission comparable). Nous pensons que le mode de chauffage par pulses de courant continu est à l'origine de gradients thermiques qui provoquent une fracturation importante des pièces, même sous une faible rampe de montée en température.

En conclusion, le frittage SPS n'apparaît pas être le procédé de frittage le plus adapté à la réalisation de céramiques transparentes de CLS.

### **IV.1.3. Densification par pressage uniaxial à chaud ou Hot Pressing (HP)**

L'étude exploratoire du pressage à chaud a été réalisée, comme pour le frittage SPS, sur les poudres de composition La/Ca = 2,3. L'objectif est de déterminer les paramètres expérimentaux permettant d'atteindre la transparence optique des céramiques.

On étudiera ensuite, dans ces conditions, l'influence de la composition des poudres.

Le frittage est opéré dans l'équipement (presse à chaud) présenté au paragraphe II.9.3.3.

#### *IV.1.3.1. Influence des paramètres de pressage à chaud*

Les paramètres étudiés sont respectivement la température de frittage, le temps de palier et la charge appliquée au palier.

La densification est exprimée par une loi de mélange (cf. Éq. IV-1) entre la densité théorique de la phase CLS ( $\rho_{CLS}$ ) et la masse volumique des phases  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $\rho_{\beta-La_2S_3} = 5,12 \text{ g.cm}^{-3}$  – fiche JCPDS 01-080-1900) et La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ( $\rho_{La_2O_2S} = 5,49 \text{ g.cm}^{-3}$  – fiche JCPDS 00-026-0825).

##### *IV.1.3.1.1. Influence de la température*

Cette étude a été menée en faisant varier la température de frittage entre 800°C et 1100°C par incrément de 100°C. Les essais de frittage au-delà de 1100°C ne seront pas présentés car ils ont conduit à la formation de céramiques opaques. Le temps de palier est de 6h et la pression au palier de 120MPa. La vitesse de montée en température est de 10°C/min.

Le Tableau IV-4 résume les résultats obtenus. Avant d'analyser plus en détail ces résultats, on notera en particulier le gradient de noircissement induit par l'augmentation de la température : à 800°C, la céramique obtenue est de la même couleur que la poudre initiale alors qu'à 1100°C la céramique est totalement noire.

## Chapitre IV : Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques

Tableau IV-4 : Influence de la température de frittage au cours du pressage à chaud

Température (°C)	800	900	1000	1100
Paramètre de maille (Å)	8,6880 ± 0,0002	8,6890 ± 0,0001	8,6897 ± 0,0001	8,6894 ± 0,0001
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,029	4,551	4,555	4,562
% β-La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ρ <sub>β</sub> = 5,12 g.cm <sup>-3</sup> )	n.d.	0,6 ± 0,1	3,3 ± 0,2	2,3 ± 0,3
% La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (ρ <sub>La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</sub> = 5,49 g.cm <sup>-3</sup> )	n.d.	0,5 ± 0,2	n.d.	n.d.
Densification (%) ( $d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i_{th}}}$ )	88 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,583)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,593)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,601)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,597)
d10 (μm)	0,34	0,45	0,52	0,61
d50 (μm)	0,52	0,65	0,81	0,96
d90 (μm)	0,80	0,95	1,30	1,62
Transmission (13μm)	0%	31%	44%	12%
Dureté Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> )	83 ± 8	570 ± 14	621 ± 26	582 ± 11
Aspect visuel				

n.d. : non détecté

La Figure IV-9 présente l'évolution de la masse volumique des céramiques avec la température de frittage. On observe une augmentation très nette de la masse volumique entre 800°C et 900°C et négligeable, par rapport à l'incertitude de mesure, au-delà de 900°C.

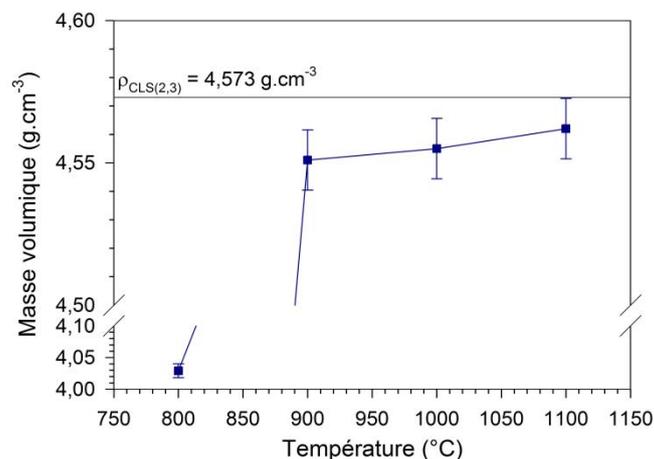


Figure IV-9 : Évolution de la masse volumique des céramiques avec la température de frittage (HP)

La Figure IV-10 présente les diffractogrammes RX des céramiques obtenues. Les céramiques frittées à 800°C et 900°C présentent un diagramme RX comparable à celui des poudres initiales et sont ainsi des phases CLS pures. On observe, pour les céramiques frittées à 1000°C et 1100°C, la présence, dans le bruit de fond, de traces de phase β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. L'analyse quantitative permet de calculer la proportion de cette phase secondaire respectivement à 3,3% et 2,3%. Étant absente des poudres initiales et des céramiques frittées à plus basse température, cette phase secondaire est donc induite

par frittage à partir de 1000°C. Paradoxalement, la formation de la phase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  ne semble n'avoir qu'une influence limitée sur la transmission, cet effet sera encore plus notable dans le paragraphe IV.1.3.2 (cf. Figure IV-20).

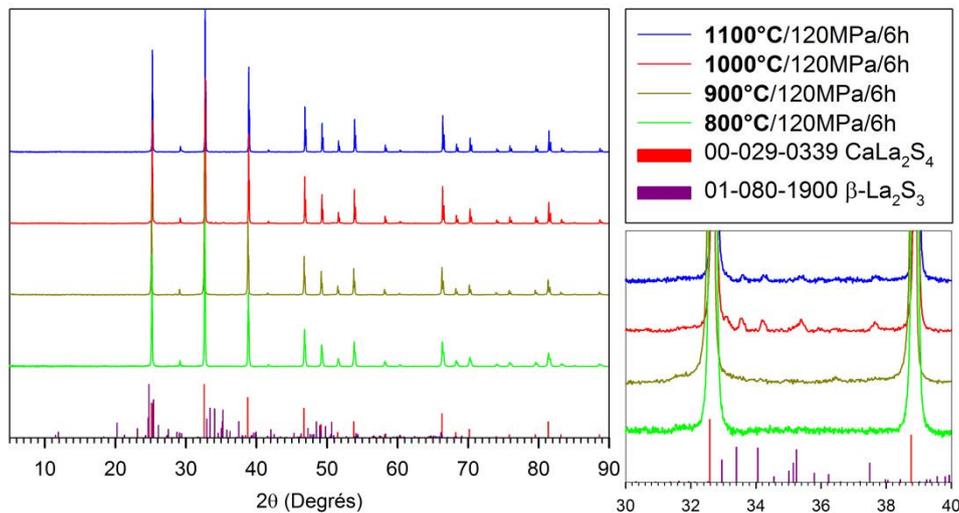


Figure IV-10: Diffractogrammes RX des céramiques : influence de la température de frittage

La Figure IV-11 présente les spectres de transmission IR des céramiques polies à épaisseur équivalente ( $e = 1,9\text{mm}$ ). On constate que l'influence de la température de frittage sur le niveau de transmission est importante :

- La transmission est nulle à 800°C en raison d'un faible taux de densification (88% de la densité théorique). À partir de 900°C, lorsque la densification atteint  $\approx 99\%$ , on observe une transmission significative dans l'infrarouge.
- Les spectres de transmission présentent une bande large centrée sur  $11\mu\text{m}$  attribuée à la vibration de groupements  $\text{SO}_3^{2-}$  dus à l'oxygène résiduel [1,3]. Cette bande couvre une grande partie de la fenêtre 8-14 $\mu\text{m}$  qui est la fenêtre d'intérêt pour l'imagerie thermique. Son élimination a fait l'objet d'une étude qui sera développée au paragraphe IV.2.1.
- L'augmentation de la température, de 900°C à 1000°C, permet une très nette amélioration de la transmission, atteignant 44% à 13 $\mu\text{m}$ . Ce résultat est cohérent avec une réduction du volume poreux mais non mesurable par la méthode de la poussée d'Archimède. Cependant à 1100°C, alors que la densification devrait, de même, induire une augmentation de la transmission, on constate au contraire une nette diminution accompagnée d'un noircissement important de la céramique. Celui-ci pourrait être dû à une diffusion de carbone en provenance de la matrice ou, plus probablement, à un phénomène de réduction dans l'enceinte graphite, sous vide et à haute température [1]. L'étude des causes de ce noircissement sera présentée au paragraphe IV.2.2. Cette réduction peut conduire à la formation d'une phase métallique de type  $\text{La}_3\text{S}_4$  ( $\text{Th}_3\text{P}_4$ ), en solution solide avec  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (ou CLS).

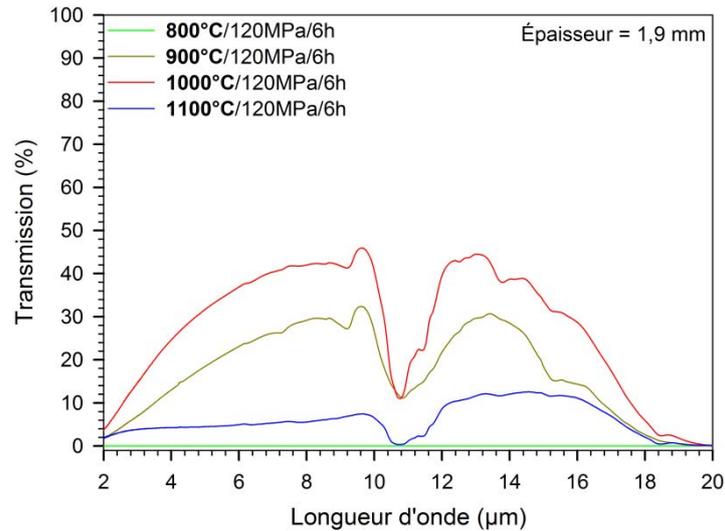


Figure IV-11 : Influence de la température de frittage (HP) sur la transmission IR des céramiques

La microstructure des céramiques frittées a été révélée par une attaque thermique à 10°C au-dessus de la température de frittage pendant 30 min sous balayage d'un mélange 10% H<sub>2</sub>S / 90% N<sub>2</sub>. Les microstructures et les répartitions granulométriques des céramiques sont présentées sur la Figure IV-12. Les images MEB révèlent une microstructure dense dès 900°C avec ponctuellement des porosités résiduelles, pouvant mesurer jusqu'à 0,6μm, mais trop peu nombreuses pour qu'il soit possible de réaliser une statistique fiable de la dimension et du nombre de pores.

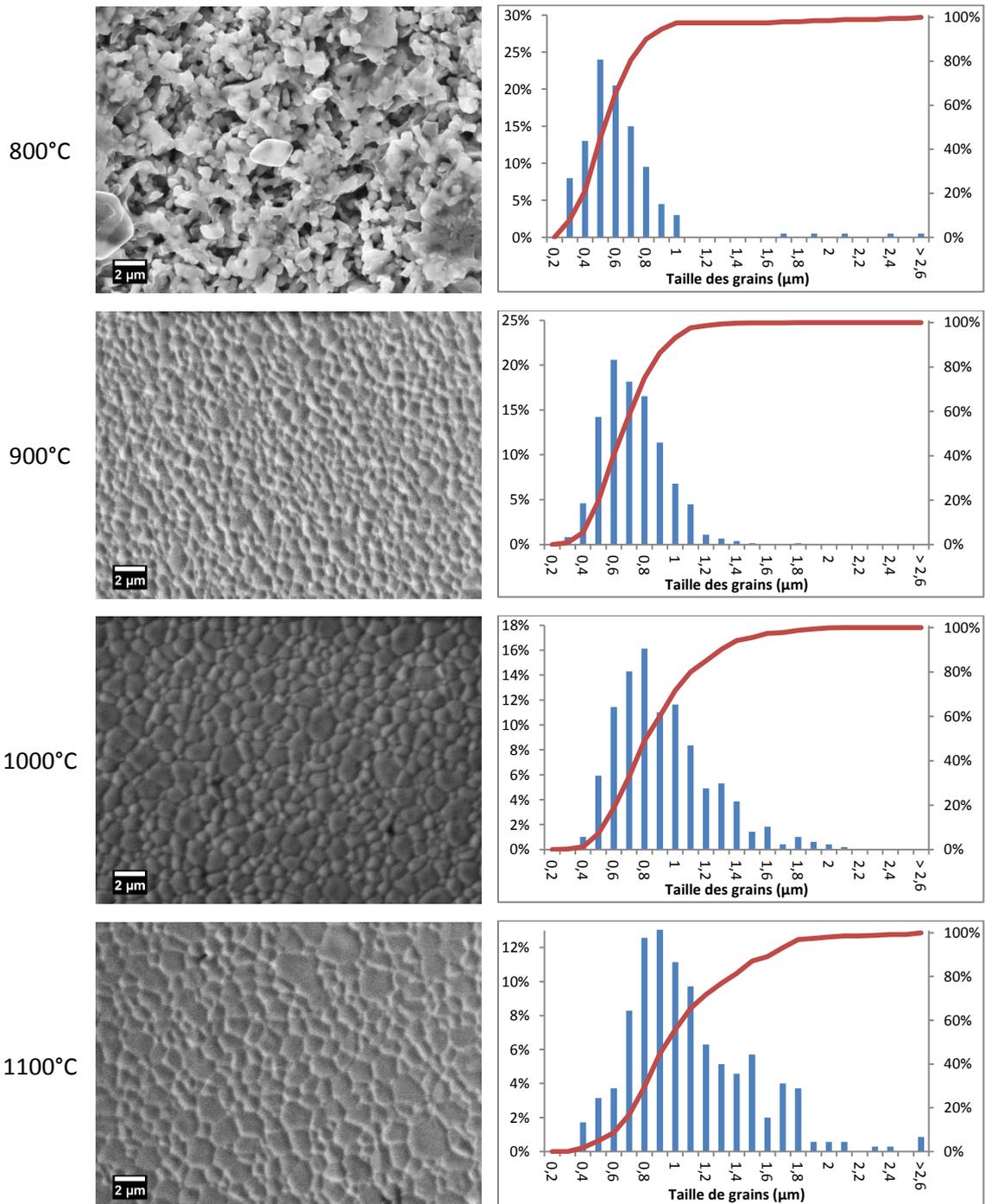


Figure IV-12 : Évolution de la microstructure des céramiques et répartition granulométrique en fonction de la température de frittage (HP)

En revanche, les micrographies nous ont permis d'établir une répartition granulométrique. D'après les histogrammes obtenus, on note une répartition de type Gaussienne à 800°C et 900°C, avec des tailles de grains inférieures à 1 $\mu$ m, devenant à 1000°C et 1100°C de plus en plus asymétrique, avec des tailles de grains inférieures à 2 $\mu$ m. On extrait une taille de grains à 10%, une taille médiane et une taille à 90% de la population, dénommées respectivement d10, d50 et d90.

L'évolution de ces marqueurs en fonction de la température de frittage est illustrée sur la Figure IV-13.

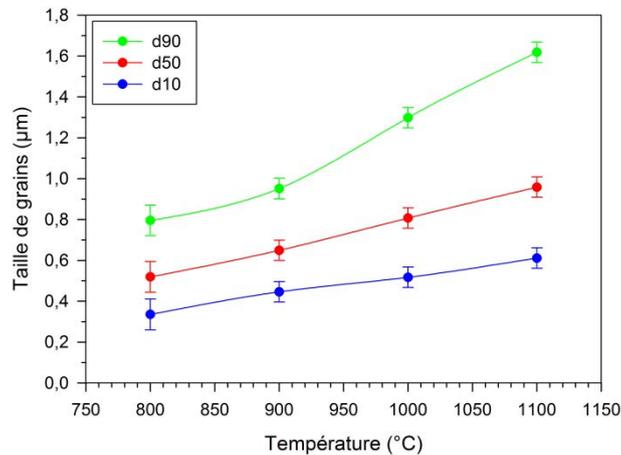


Figure IV-13 : Variation de la répartition granulométrique en fonction de la température de frittage (HP)

On observe que d10 et d50 augmentent de manière relativement linéaire avec la température. En revanche on constate une rupture de pente de l'évolution du d90 à des températures de frittage supérieures à 900°C, signifiant une nette augmentation de la population des grains de « grande taille ». Le grossissement granulaire reste limité entre 900°C et 1100°C où 98% de la population présente une taille inférieure à 2µm. L'augmentation de la taille de grain a une influence modérée sur la dureté Vickers.

La transmission étant le paramètre critique pour l'application, il semble que la température de frittage optimale soit comprise entre 900°C et 1000°C.

### IV.1.3.1.2. Influence du temps de palier

Cette étude a été réalisée pour des temps de palier de 15min, 2h, 4h et 6h. La température de frittage est fixée à 1000°C et la pression, appliquée au palier, à 120MPa. La rampe de montée en température est fixée à 10°C/min. Le protocole d'analyses est le même que celui de l'étude précédente (cf. paragraphe IV.1.3.1.1). Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-5.

## Chapitre IV : Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques

Tableau IV-5 : Influence du temps de palier au cours du pressage à chaud

Temps de palier (h)	0,25	2	4	6
Paramètre de maille (Å)	8,6852 ± 0,0001	8,6875 ± 0,0002	8,6913 ± 0,0001	8,6897 ± 0,0001
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,542	4,536	4,557	4,555
% β-La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ρ <sub>β</sub> = 5,12 g.cm <sup>-3</sup> )	1,6 ± 0,3	1,9 ± 0,4	2,1 ± 0,3	3,3 ± 0,2
% La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (ρ <sub>La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</sub> = 5,49 g.cm <sup>-3</sup> )	1,5 ± 0,1	n.d.	1,2 ± 0,1	n.d.
Densification (%) ( $d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i_{th}}}$ )	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,551)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,576)	98 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,619)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,601)
d10 (μm)	0,35	0,49	0,46	0,52
d50 (μm)	0,52	0,69	0,65	0,81
d90 (μm)	0,81	1,00	1,00	1,30
Transmission (13μm)	7%	29%	20%	44%
Dureté Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> )	626 ± 43	572 ± 21	560 ± 24	621 ± 26
Aspect visuel				

n.d. : non détecté

L'influence du temps de palier est négligeable sur les caractéristiques des céramiques obtenues à l'exception de celles développées ci-après :

La transmission augmente avec le temps de palier. Cependant on constate une chute de la transmission à 4h attribuée à la présence fortuite de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. L'impact de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S sur la transmission aux grandes longueurs d'ondes est bien supérieur à celui de β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> du fait de sa fenêtre de transmission coupant à 8μm [4,5]. À 6h de frittage, on atteint la transmission maximale de cette étude (44% à 13μm) malgré un taux non négligeable de phase β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3,3%).

La microstructure (non présentée) évolue peu entre 15min et 6h. Globalement, on observe un grossissement granulaire, mais à 1000°C, sa cinétique est faible. Cela se traduit par une évolution négligeable des valeurs de dureté.

Le noircissement est dépendant du temps d'exposition à l'atmosphère de la presse à chaud. On constate que celui-ci est faible pour un frittage de 15min et généralisé à partir de 2h de frittage. La formation d'un anneau plus sombre en bordure de l'échantillon (15min) est en accord avec les travaux de Chess et al. [6] qui ont montré une diffusion progressive de la zone impactée vers le centre de l'échantillon jusqu'au noircissement total de la céramique.

Le frittage en temps court présente donc un avantage certain pour lutter contre le noircissement mais dans ce cas les propriétés optiques peuvent être dégradées par de la porosité résiduelle. De plus des essais de frittage (non présentés) en temps court (0 à 15min de palier) et

haute température (1200°C à 1500°C) ont produit des céramiques noires et opaques montrant que cet avantage cinétique sur le noircissement était perdu à plus haute température.

### IV.1.3.1.3. Influence de la pression

Cette étude a été réalisée pour des pressions comprises entre la pression minimum applicable sur la matrice de diamètre 13mm (pression d'accroche) de 35MPa et la pression maximale que peut supporter la matrice en graphite, à savoir 120MPa. La température de frittage est fixée à 1000°C et le temps de palier à 6h. La rampe de montée en température est fixée à 10°C/min. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Influence de la pression appliquée au cours du pressage à chaud

Pression (MPa)	35	50	100	120
Paramètre de maille (Å)	8,6879 ± 0,0001	8,6869 ± 0,0001	8,6865 ± 0,0002	8,6897 ± 0,0001
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,527	4,535	4,557	4,555
% β-La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ρ <sub>β</sub> = 5,12 g.cm <sup>-3</sup> )	0,5 ± 0,1	2,0 ± 0,3	0,7 ± 0,3	3,3 ± 0,2
% La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (ρ <sub>La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</sub> = 5,49 g.cm <sup>-3</sup> )	n.d.	n.d.	1,8 ± 0,2	n.d.
Densification (%) $(d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i th}})$	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,581)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,570)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,566)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,601)
d10 (µm)	0,49	0,47	0,48	0,52
d50 (µm)	0,72	0,71	0,71	0,81
d90 (µm)	1,12	1,16	1,06	1,30
Transmission (13µm)	19%	16%	5%	44%
Dureté Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> )	558 ± 26	576 ± 14	581 ± 27	621 ± 26
Aspect visuel				

n.d. : non détecté

L'influence de la pression est négligeable sur toutes les caractéristiques (densification, microstructure, dureté) des céramiques obtenues à l'exception de la transmission qui tend à augmenter avec la pression. Dans le cas du frittage à 100MPa, les pertes optiques sont attribuées à la présence fortuite de la phase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

### IV.1.3.1.4. Conclusion sur les paramètres de pressage à chaud (HP)

D'après cette étude, le paramètre déterminant concernant la densification des poudres CLS *combustion* est la température. Celle-ci doit être supérieure à 900°C afin d'assurer un bon niveau de densification mais inférieure à 1100°C en raison de l'interaction du matériau avec l'environnement.

De même, si un temps de palier élevé permet une amélioration notable de la transmission, il est responsable d'un noircissement généralisé du matériau en raison de son exposition prolongée à l'atmosphère de la presse à chaud. Dans l'optique de réaliser des céramiques transparentes par pressage à chaud seul, un temps de palier long est indispensable, mais il faut alors trouver un moyen de compenser le noircissement ; ce point sera discuté au paragraphe IV.2.2.2. Il est aussi envisageable, comme reporté dans la littérature [1,7-9], d'utiliser le pressage à chaud comme étape préliminaire à un post-traitement HIP ; dans ce cas, il est recommandé de réduire au maximum la durée du traitement HP.

L'effet de la pression n'est pas significatif sur la densification dans les conditions de température et de temps de palier utilisés. Expérimentalement, on constate un accroissement de la transmission avec la pression.

D'après cette étude, les conditions expérimentales optimales pour le pressage à chaud de poudres *combustion* sont 1000°C/120MPa/6h.

### IV.1.3.2. Influence de la composition

On étudie ici l'influence de la composition sur la densification et la transmission, à conditions de pressage à chaud équivalentes. Cette étude a été menée sur la base des travaux de Chess et al. [1]. D'après le diagramme binaire CaS-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (cf. Figure IV-14), que ces auteurs ont établi, une amélioration de la réactivité au frittage et donc de la densification/transmission peut être attendue pour des compositions intermédiaires, à température de frittage constante, en raison de l'abaissement de la température de fusion.

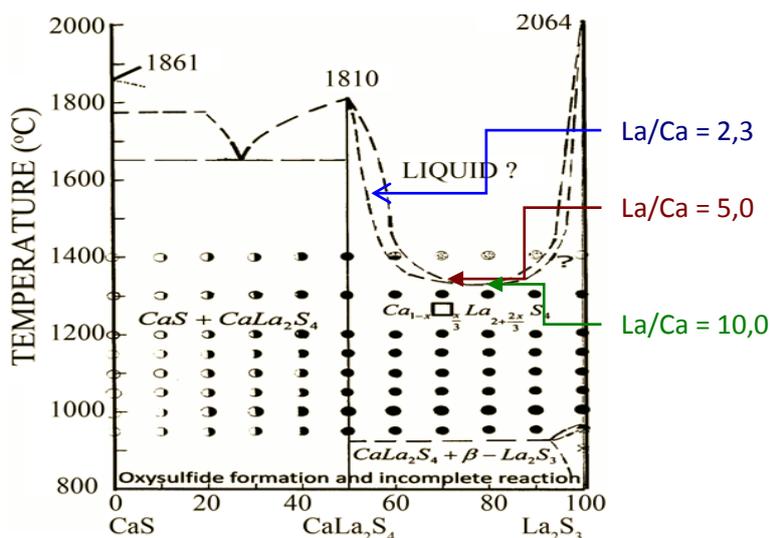


Figure IV-14 : Diagramme binaire CaS-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [1]

Les compositions étudiées La/Ca = 2,3/5,0/10,0 sont frittées dans les conditions établies précédemment (cf. paragraphe ci-dessus) : 1000°C/120MPa/6h. Le Tableau IV-7 rassemble les résultats de cette étude.

Tableau IV-7 : Influence de la composition sur les caractéristiques des céramiques pressées à chaud

Composition (La/Ca)	2,3	5,0	10,0
Paramètre de maille (Å)	8,689(7)	8,703(5)	8,713(9)
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,555	4,781	4,881
% β-La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ρ <sub>β</sub> = 5,12 g.cm <sup>-3</sup> )	3,3 ± 0,2	14 ± 2	32 ± 2
Densification (%) ( $d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i,th}}$ ) (ρ <sub>CLS</sub> = 4,601)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,601)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,753)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,866)
Transmission (13μm)	44%	40%	32%
d10 (μm)	0,52	0,42	0,30
d50 (μm)	0,81	0,68	0,46
d90 (μm)	1,30	1,13	0,83
Dureté Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> )	621 ± 26	533 ± 10	558 ± 26
Aspect visuel			

Les diffractogrammes RX montrent que le taux de phase β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> augmente avec le ratio La/Ca (cf. Figure IV-15). Pour rappel, dans les poudres initiales, la phase β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> était absente des compositions 2,3 et 5,0 et presque indétectable dans la composition 10,0 (≤ 1%). Cette démixtion plus importante pour les taux de calcium plus faibles (La/Ca plus élevés) est cohérente avec une stabilisation moindre de la phase cubique à « basse température » (< 1300°C). Rappelons que la phase cubique est stabilisée par insertion de calcium dans les lacunes du réseau cationique (cf. paragraphe I.3.1.3.1).

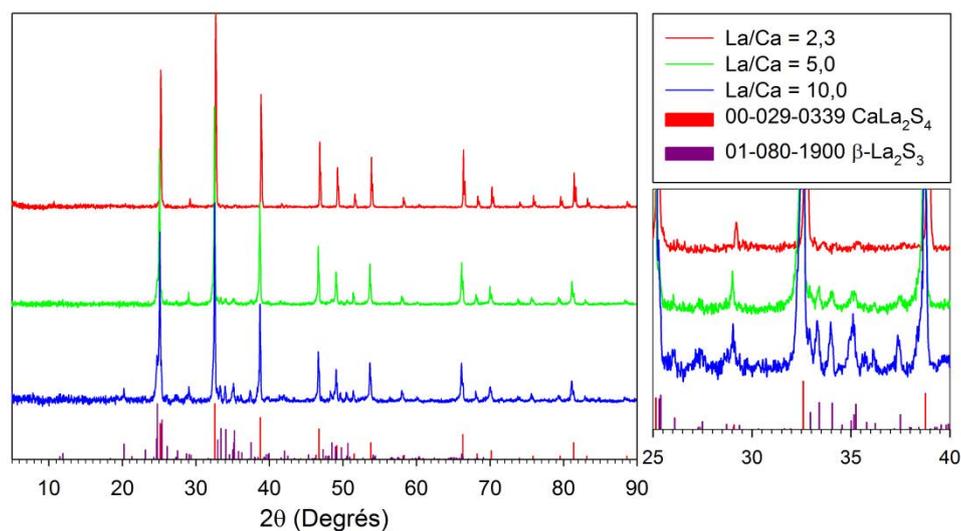


Figure IV-15 : Diffractogrammes RX des céramiques frittées (HP) de composition La/Ca = 2,3/ 5,0/10,0

Par affinement Rietveld, on détermine, pour chaque composition, le paramètre de maille de la phase cubique obtenue après frittage et le taux de phase secondaire β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. De ce paramètre de

maille, et d'après la formule de la solution solide binaire (cf. Éq. I-16), on détermine la composition de la phase CLS caractérisée par DRX. Ces données sont reportées dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Paramètres structuraux des céramiques (HP) de composition La/Ca = 2,3/5,0/10,0

La/Ca Théorique	a (Å)	Composition calculée				%β-La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
		%Ca	%La	%S	La/Ca	
2,3	8,6897 ± 0,0001	12,1	30,3	57,6	2,51 ± 0,02	3,3 ± 0,2
5,0	8,7035 ± 0,0007	7,5	34,0	58,5	4,5 ± 0,2	14 ± 2
10,0	8,7139 ± 0,0008	3,9	36,9	59,2	9,4 ± 0,7	32 ± 2

La Figure IV-16 montre les images MEB en électrons rétrodiffusés des surfaces des céramiques finement polies. Ce type d'images révèle les gradients de composition, qui apparaissent sous la forme d'un dégradé de gris en fonction de l'interaction entre le matériau (la densité électronique) et le faisceau d'électrons (cf. paragraphe II.2.1.1).

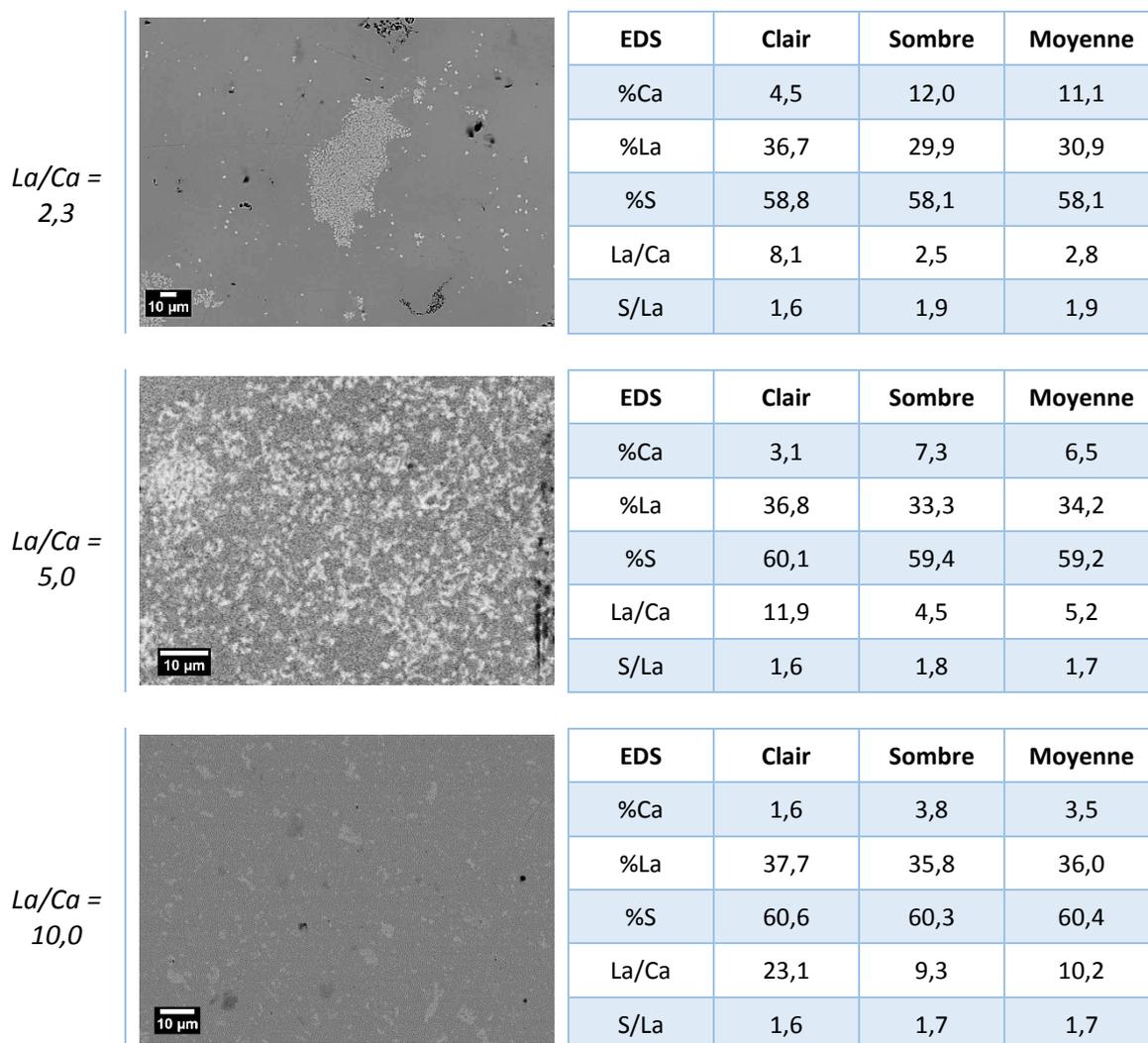


Figure IV-16 : Images MEB en électrons rétrodiffusés et compositions EDS des céramiques (surfaces polies non attaquées)

On observe la présence de zones de compositions différentes avec globalement une matrice sombre au sein de laquelle sont dispersées des zones plus claires, de densité électronique plus importante. Les pourcentages atomiques des différents éléments dosés par EDS dans ces différentes zones ainsi qu'une analyse moyenne sur l'image sont reportés dans les tableaux adjacents aux images.

Pour chaque ratio La/Ca, la composition de la zone sombre est cohérente avec celle calculée à partir du paramètre de maille de la phase CLS (à  $\pm 1\%$  près). On en conclut que la « matrice » sombre, constituant l'essentiel du matériau, est la phase CLS visible en DRX. On notera cependant que l'EDS surestime légèrement la proportion de soufre des échantillons par rapport à la valeur théorique. Cela provient probablement de la contribution des raies d'émission  $M_\alpha$  et  $M_\beta$  (2,1-2,2keV) de l'or de métallisation avec la raie d'émission  $K_\alpha$  (2,31keV) du soufre comme le montre, par exemple, le spectre EDS de la Figure IV-17.

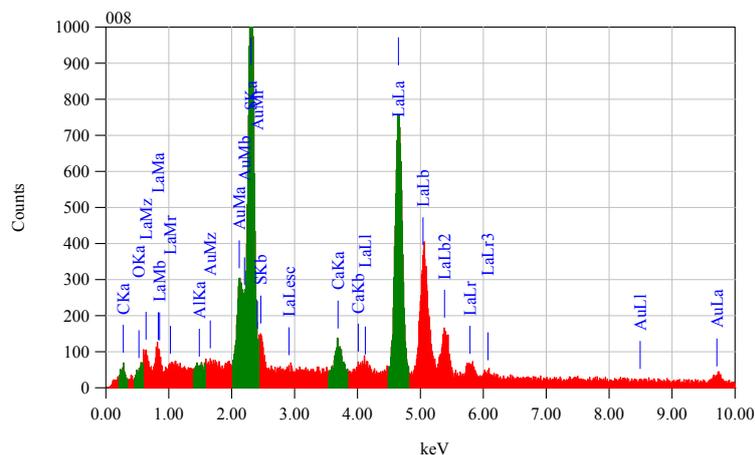


Figure IV-17 : Spectre EDS d'une céramique de CLS (La/Ca = 5,0)

L'analyse EDS révèle que les zones claires correspondent à des phases comptant de 2% à 5% de calcium selon le ratio La/Ca. Il faut cependant bien prendre en compte que le volume estimé de la poire EDS, qui correspond à la zone analysée, est de  $1\mu\text{m}^3$  et que le diamètre des grains de phases claires est  $\leq 1\mu\text{m}$ , il est donc probable que le calcium détecté provienne en partie de la matrice CLS enrobant ces phases claires. On en déduit que la phase claire représente la phase  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  détectée par diffraction RX, dépourvue de calcium structural et de ratio S/La compris entre 60/40 et 56/40. Pour rappel, la phase  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  est stabilisée par l'oxygène ; sa formule est de type  $\text{La}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$  avec  $0 < x \leq 1$ . L'oxygène a été exclu de la quantification lors des analyses EDS car étant un élément léger, il est détectable mais pas quantifiable, à l'état de traces, par cette méthode.

Par ailleurs, les mesures de dureté Vickers montrent une diminution de la dureté des céramiques La/Ca = 5,0 et La/Ca = 10,0. Ces résultats semblent contraires à ceux publiés par Luguev

et al. [10], sur des CLS monophasés de composition intermédiaire, et ne sont pas cohérents avec l'apparente diminution de la taille de grains ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ ) avec l'augmentation du ratio La/Ca. Cependant, les microstructures des compositions La/Ca = 5,0 et 10,0 sont surtout beaucoup plus inhomogènes que celle de la composition La/Ca = 2,3 (cf. Figure IV-18). Cette inhomogénéité doit être corrélée à la proportion croissante de  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> formée au cours du frittage pour les ratios La/Ca élevés.

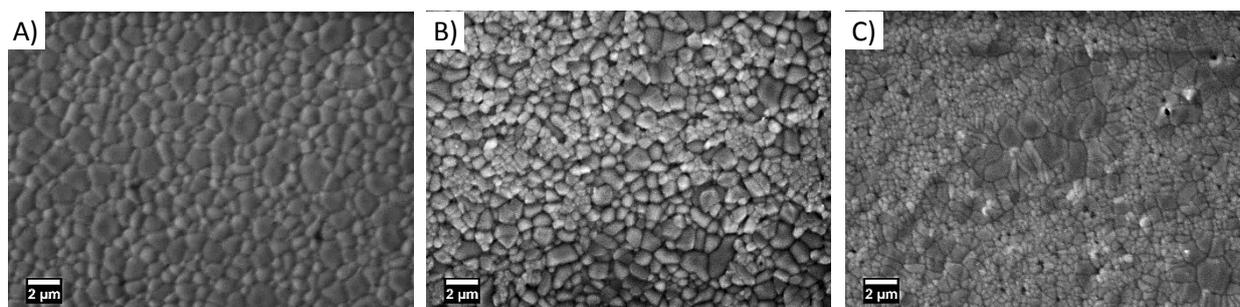


Figure IV-18 : Microstructure des céramiques de ratio La/Ca = A) 2,3, B) 5,0 et C) 10,0

L'imagerie en électrons rétrodiffusés montre que l'inhomogénéité de microstructure est corrélée à l'inhomogénéité de composition et à la formation de la phase  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (cf. Figure IV-19). La taille moyenne des grains de  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (phase claire) est en moyenne plus faible (0,5 $\mu$ m) que celle des grains de CLS (phase sombre) de ratio La/Ca = 5,0 (0,8 $\mu$ m), elle-même similaire à la taille des grains de CLS de ratio La/Ca = 2,3 (cf. Tableau IV-9). L'apparente diminution de la taille des grains avec l'augmentation du ratio La/Ca est donc due à l'augmentation du taux de phase  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> associée. Cette phase secondaire influence aussi les mesures de dureté car, d'après Luguev et al. [10], la dureté minimale du système binaire CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/ $\gamma$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est mesurée à proximité du La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (faible taux de Ca) ; la dureté optimale est obtenue pour une composition intermédiaire (CLS monophasé).

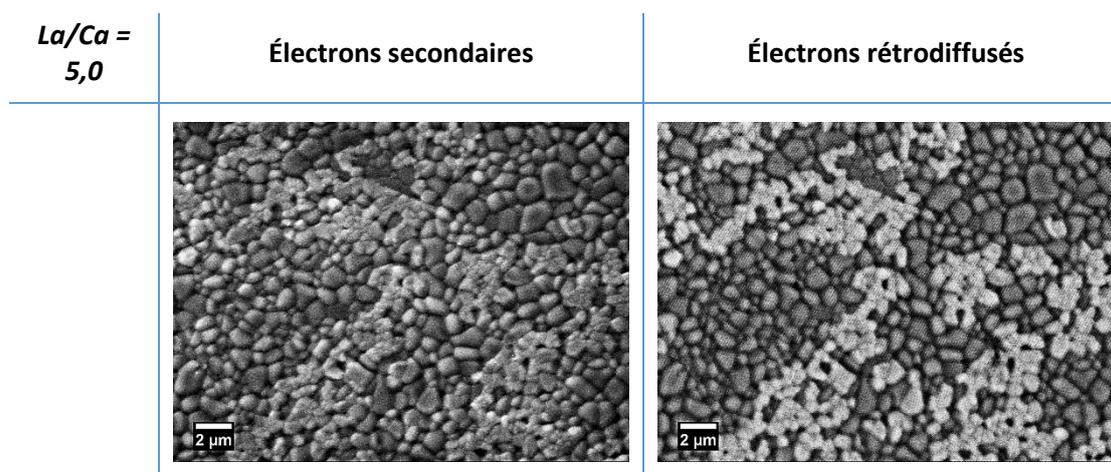


Figure IV-19 : Répartition de la phase secondaire ( $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) dans la microstructure de la céramique de ratio La/Ca = 5,0

Tableau IV-9 : Taille respective des grains de  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et CLS

La/Ca = 5,0	$\beta$ -La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (phase claire)	CLS (phase sombre)
d <sub>moyen</sub> (μm)	0,51	0,79
d10 (μm)	0,33	0,41
d50 (μm)	0,48	0,71
d90 (μm)	0,72	1,29

Les spectres de transmission FTIR des céramiques sont présentés sur la Figure IV-20. On constate une nette amélioration du niveau de transmission aux basses longueurs d'onde pour les compositions 5,0 et 10,0 par rapport à la composition 2,3. La transmission optimale est obtenue pour la composition La/Ca = 5,0 avec globalement un niveau de transmission supérieur ou équivalent à celui de la composition La/Ca = 2,3, par opposition à la composition La/Ca = 10,0, qui ne présente un niveau de transmission plus élevé que jusqu'à 5μm.

Les spectres de transmission présentent tous des bandes d'absorption à 9μm et 11μm. Lorsque le ratio La/Ca augmente, l'intensité de la bande à 11μm, attribuée à la vibration de groupements de type SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [1], diminue au profit de la bande à 9μm, attribuée à la vibration de groupements de type SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [3]. Cette bande caractéristique est également observée sur les spectres de transmission de céramiques de  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

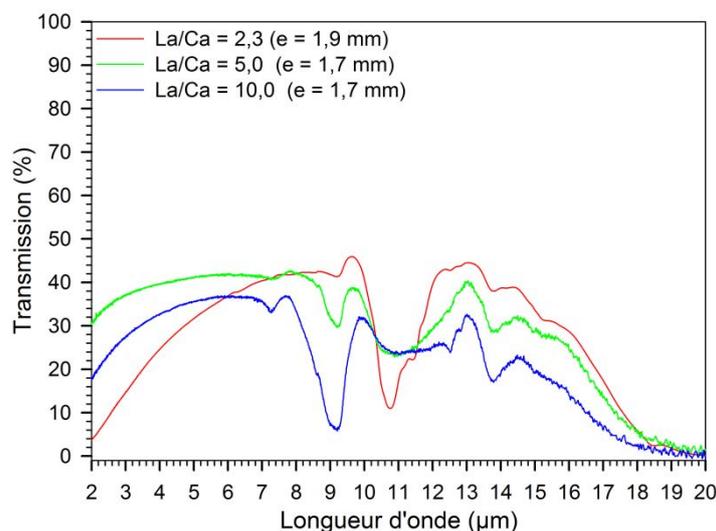


Figure IV-20 : Spectres de transmission IR des céramiques de composition La/Ca = 2,3 ; 5,0 et 10,0

En conclusion, l'augmentation du ratio La/Ca permet effectivement une amélioration de la transmission aux courtes longueurs d'onde pouvant indiquer une réduction du nombre et/ou de la taille des sources de diffusion comme, par exemple, la porosité. Curieusement, la présence de  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> comme phase secondaire, outre son impact soupçonné sur l'intensité de la bande d'absorption à 9μm, semble n'avoir qu'une influence limitée sur les pertes optiques (par diffusion).

La composition optimale, en terme de transmission multi-spectrale (3-5 $\mu\text{m}$  et 8-14 $\mu\text{m}$ ), est le ratio La/Ca = 5,0. Cependant cette amélioration se fait au prix d'un accroissement du taux de phase  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  et ne résout pas le problème de l'absorption parasite dans la fenêtre atmosphérique 8-14 $\mu\text{m}$  due à l'oxygène résiduel.

### IV.1.4. Conclusion sur la densification

L'étude dilatométrique nous a permis d'établir, par frittage naturel (sous Ar), que le ratio La/Ca = 2,3 est la composition la plus réactive au frittage. Cette composition a été choisie pour réaliser les essais de densification par frittage SPS et pressage à chaud.

Le frittage SPS de poudres de composition La/Ca = 2,3 n'a pas permis d'obtenir d'optiques exploitables. Tous les échantillons obtenus ont subi une fracturation importante dont la cause supposée est le mode de chauffage (pulses de courant continu). Ce procédé de frittage n'est donc pas adapté au frittage de poudres CLS *combustion*.

L'étude du frittage de ces poudres par pressage à chaud (HP) a permis de déterminer les paramètres optimaux pour la transmission : 1000°C/6h/120MPa. Ces derniers permettent d'atteindre une transmission de 40% à 45% dans la fenêtre 8-14 $\mu\text{m}$ .

Enfin, nous avons montré, qu'à conditions de frittage (HP) équivalentes, la densification de poudres de composition La/Ca = 5,0 permet d'étendre, du fait d'une meilleure densification, la fenêtre de transmission de 3 à 14 $\mu\text{m}$ .

Cependant, quelles que soient les conditions de frittage ou de composition, les spectres présentent des bandes d'absorption dans la fenêtre 8-14 $\mu\text{m}$ , dues à la présence d'oxygène résiduel. De plus, les conditions réductrices du pressage à chaud entraînent une détérioration globale des propriétés optiques en raison du noircissement des céramiques.

### **IV.2. Optimisation des propriétés optiques**

Au cours de l'étude précédente, les conditions optimales de pressage à chaud ont été déterminées. Nous avons cependant identifié deux axes d'amélioration concernant les propriétés optiques des céramiques.

Le premier axe est l'élimination de l'oxygène résiduel. Cet oxygène résiduel intrinsèque et/ou réadsorbé en surface des poudres lors de leur manipulation est responsable de bandes d'absorption dans la fenêtre optique 8-14 $\mu$ m. Nous présenterons donc les résultats obtenus par frittage des poudres sulfurées sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S et/ou à 1250°C (cf. paragraphe III.3.1.3).

Le second axe d'optimisation est d'empêcher le noircissement induit par le pressage à chaud. L'environnement réducteur (graphite) de la presse à chaud est fortement soupçonné d'être responsable de la réduction de CLS par contact avec le graphite du moule. Cependant on ne peut pas totalement exclure, d'après les essais présentés jusqu'ici, la possibilité de diffusion de graphite dans le matériau. C'est pourquoi, dans cette seconde partie, nous chercherons à identifier les causes du noircissement. Ensuite, nous décrirons les essais de recuit, sous atmosphère sulfurante, visant à restaurer les propriétés optiques de céramiques pressées à chaud.

En dernière partie, nous présenterons les essais de frittage naturel sous atmosphère sulfurante suivi d'un post-frittage HIP, protocole mis au point sur la base des résultats issus des deux précédents axes d'optimisation.

#### **IV.2.1. Élimination de l'oxygène résiduel**

Deux voies ont été explorées afin d'éliminer l'oxygène résiduel :

- Modification des conditions de sulfuration de la poudre (traitement H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S), dont les résultats ont été présentés au chapitre III (cf. paragraphe III.3.1.3)
- Frittage naturel à 1250°C sous H<sub>2</sub>S puis post-frittage par pressage à chaud en bogue

##### ***IV.2.1.1. Traitement des poudres sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S***

Nous présentons les résultats obtenus par pressage à chaud des poudres sulfurées à 1000°C/4h sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, contenant un taux d'oxygène résiduel réduit (0,21%).

Les conditions de frittage sont celles définies précédemment : 1000°C/120MPa/6h. Le Tableau IV-10 compare les résultats obtenus sur les céramiques, en fonction de l'atmosphère de *sulfuration* de la poudre initiale.

Tableau IV-10 : Caractéristiques des céramiques La/Ca = 2,3 en fonction de l'atmosphère de sulfuration de la poudre

Atmosphère	H <sub>2</sub> S pur	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S (50/50)
Paramètre de maille (Å)	8,6897 ± 0,0001	8,6858 ± 0,0001
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,555	4,581
% β-La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ρ <sub>β</sub> = 5,12 g.cm <sup>-3</sup> )	3,3 ± 0,2	n.d.
Densification (%) ( $d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i_{th}}}$ )	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,601)	≥ 99 (ρ <sub>CLS</sub> = 4,557)
Aspect visuel		

n.d. : non détecté

L'échantillon issu de la poudre sulfurée sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S présente un noircissement important, comparé à son homologue issu de poudre sulfurée sous H<sub>2</sub>S pur, qui s'accompagne d'une diminution drastique de la transmission (cf. Figure IV-26). Les propriétés optiques et l'influence du traitement de *sulfuration* sur l'absorption due à l'oxygène résiduel seront discutées dans la partie concernant les essais de recuit (cf. paragraphe IV.2.2.2.2).

La masse volumique mesurée de la céramique issue de la poudre sulfurée H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S est significativement supérieure à la masse volumique théorique calculée à partir de son paramètre de maille d'après la formule de la solution solide binaire (cf. Éq. I-16). Ce paramètre de maille est par ailleurs plus faible que celui de son homologue de même composition mais traité sous H<sub>2</sub>S pur. Cet écart à la théorie peut être dû au comblement lacunaire par du lanthane excédentaire dans le système ternaire Ca-La-S, négligé jusqu'alors en raison de la difficulté à déterminer précisément les ratios Ca/La/S.

La masse volumique théorique est calculée selon la formule de la solution solide binaire CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et ignore toute contribution de la *non-stœchiométrie* (cf. paragraphe I.3.1.3.2), autorisée par le système ternaire CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/La<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, sur la variation du paramètre de maille.

Pour la discussion qui suit, ce système sera exprimé selon la formule suivante, extrapolée d'après le mécanisme de comblement lacunaire de γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (La<sub>8/3</sub>[<sub>1/3</sub>S<sub>4</sub>]), commun aux systèmes binaires CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [1,11] et γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/La<sub>3</sub>S<sub>4</sub> [12–14]:

$$(Ca_{(1-y)}; La_y)_x La_{\frac{8-2x}{3}} [ ]_{\frac{1-x}{3}} S_4 \quad \text{avec } x \text{ et } y \text{ compris entre } 0 \text{ et } 1 \quad \text{Éq. IV-2}$$

Cette formule nous permet de définir les formulations des solutions solides binaires, reportées dans le tableau suivant :

## Chapitre IV : Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques

Tableau IV-11 : Formulations et paramètres de maille dans le système ternaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_3\text{S}_4$

	$\gamma = 0$ Solution solide binaire $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$	$0 < \gamma < 1$	$\gamma = 1$ Solution solide binaire $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_3\text{S}_4$
$x = 0$	$\text{La}_{8/3}[\ ]_{1/3}\text{S}_4 = \text{La}_{2,667}[\ ]_{0,333}\text{S}_4 = \gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ $a \approx 8,723\text{-}8,731\text{Å}$		
$0 < x < 1$	$\text{Ca}_x\text{La}_{8-2x}[\ ]_{\frac{1-x}{3}}\text{S}_4$	$(\text{Ca}_{(1-y)}; \text{La}_y)_x\text{La}_{8-2x}[\ ]_{\frac{1-x}{3}}\text{S}_4$	$\text{La}_{8+x}[\ ]_{\frac{1-x}{3}}\text{S}_4$
$x = 1$	$\text{CaLa}_2\text{S}_4$ $a = 8,683\text{Å}$	$\text{Ca}_{(1-y)}\text{La}_{2+y}\text{S}_4$	$\text{La}_3\text{S}_4$ $a \approx 8,721\text{-}8,730\text{Å}$

Les paramètres de maille renseignés dans le Tableau IV-11 sont issus de la littérature. Si, dans la littérature, le paramètre de maille de la phase  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  fait consensus autour de  $8,683 \pm 0,001 \text{Å}$ , les données concernant les paramètres de maille des phases  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  et  $\text{La}_3\text{S}_4$  sont contradictoires. Selon les auteurs, la différence de paramètre de maille de  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  à  $\text{La}_3\text{S}_4$  varie de  $-0,004\text{Å}$  à  $+0,005\text{Å}$  [10,12–14]. On comprend donc que pour un ratio La/Ca donné, le paramètre de maille peut varier selon le terme «  $\gamma$  » introduit dans l'Éq. IV-2 pour prendre en compte le comblement du réseau cationique lacunaire par du lanthane excédentaire. Cette possible *non-stœchiométrie* (comme introduit dans le paragraphe I.3.1.3.2) induit une incertitude sur le paramètre de maille pour un ratio La/Ca donné, dont l'amplitude n'est pas clairement définie dans la littérature.

La Figure IV-21 représente graphiquement, sur le diagramme ternaire Ca-La-S, la solution solide cubique existante entre les composés définis  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ ,  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  et  $\text{La}_3\text{S}_4$ . D'après ce modèle, si le réseau anionique est toujours saturé, toute déficience en soufre (en % relatif) dans le composé lacunaire  $(\text{Ca}_{(1-y)}; \text{La}_y)_x\text{La}_{8-2x}[\ ]_{\frac{1-x}{3}}\text{S}_4$  se traduit structurellement par un excès de cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) et donc par l'introduction de porteurs de charge apportés par le lanthane excédentaire.

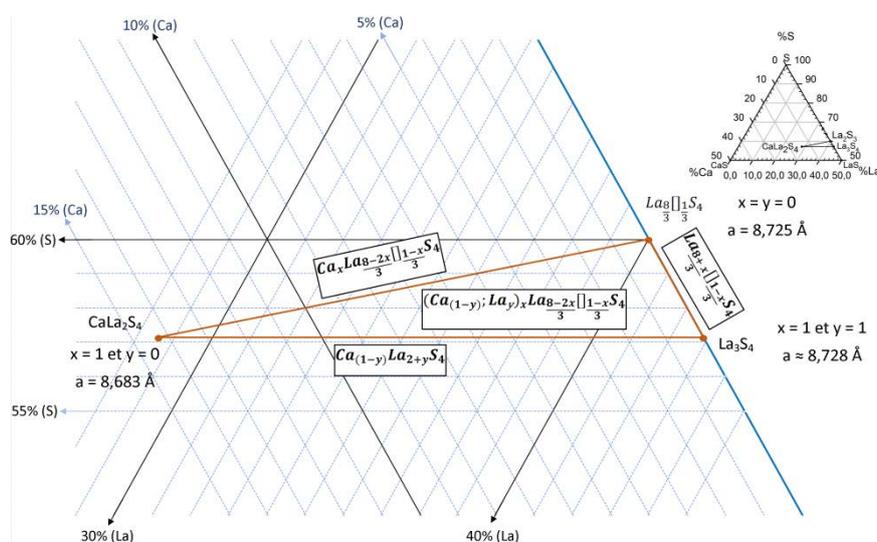


Figure IV-21: Solution solide  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_3\text{S}_4$

D'après la formule de la solution solide ternaire ainsi établie (cf. Éq. IV-2), on calcule les valeurs théoriques de la masse volumique des composés des solutions solides binaires  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  et  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\text{La}_3\text{S}_4$  de ratio  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$  (cf. Tableau IV-12). D'après ce modèle, la « perte en soufre » ou réduction entraîne une augmentation de la masse volumique entre  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  et  $\text{La}_3\text{S}_4$  en raison de l'augmentation du nombre d'atomes par maille [12]. La formation de lacunes de soufre ( $\text{S}^{2-}$ ) dans le réseau anionique aurait eu l'effet inverse.

Tableau IV-12 : Valeurs théoriques des masses molaires et masses volumiques des compositions limites de la solution solide ternaire (à ratio  $\text{La}/\text{Ca}$  fixé)

$(\text{Ca}_{(1-y)}; \text{La}_y)_x \text{La}_{\frac{8-2x}{3}} \text{S}_{\frac{1-x}{3}}$	$y = 0$ et $x$ variable			$x = 1$ et $y$ variable		
	$\text{Ca}_x \text{La}_{\frac{8-2x}{3}} \text{S}_{\frac{1-x}{3}}$			$\text{Ca}_{(1-y)} \text{La}_{2+y} \text{S}_4$		
$\text{La}/\text{Ca} = 2,3$	$\text{Ca}_{0,899} \text{La}_{2,067} \text{S}_{0,037}$			$\text{Ca}_{0,909} \text{La}_{2,091} \text{S}_4$		
Composition	%Ca	%La	%S	%Ca	%La	%S
	12,90	29,68	57,42	12,99	29,87	57,14
$M_w$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	451,465			455,137		
$\rho_{th}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	4,574			4,611		
Densification (%)	100,2			99,3		

La masse volumique mesurée ( $\rho_{mes} = 4,581 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) est supérieure à la masse volumique théorique de la composition  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$  (binaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ ) ; en l'absence de phase secondaire ( $\beta\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dans la céramique pouvant influencer la masse volumique, on conclut que la dérive vers la solution solide ternaire est importante. Cette dérive se caractérise par un noircissement important et une perte de transmission.

#### IV.2.1.2. Frittage naturel à 1250°C sous $\text{H}_2\text{S}$ puis post-frittage par HP en boque

Les traitements haute température (1250°C-12h) des poudres ont prouvé leur efficacité dans la réduction du taux d'oxygène (cf. paragraphe III.3.1.3 et Tableau III-3) mais conduisent aussi à une diminution importante de la surface spécifique et à une agglomération incontrôlée, en raison du grossissement granulaire et du frittage des poudres. Pour ces raisons, le pressage à chaud de ces poudres n'a pas permis d'obtenir des céramiques transmettant dans l'IR (résultats non présentés).

C'est pourquoi des essais de frittage naturel sous  $\text{H}_2\text{S}$  suivi d'un post-frittage par pressage à chaud ont été réalisés. La *sulfuration* d'un compact de poudre permet d'éliminer l'oxygène résiduel tout en maîtrisant le frittage des particules. L'agglomération induite par le traitement thermique n'est plus un frein à la compacité du cru car la mise en forme de ce dernier a été réalisée au préalable.

Le protocole des essais est le suivant :

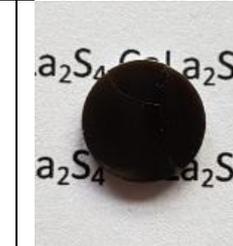
Un lot homogène de précurseur *combustion*, de ratio  $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$ , est sulfuré à 1000°C/4h sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur. À partir de ce lot, deux crus ont été mis en forme par pressage uniaxial sous 35MPa dans

une matrice en inox de diamètre 13mm. Les deux crus sont ensuite frittés à 1250°C sous H<sub>2</sub>S pur, sous flux pendant 6h puis en statique pendant 6h. On obtient des céramiques dont la densification atteint 94% de la densité théorique.

Afin d'achever la densification, ces échantillons sont post-frittés par pressage à chaud dans les conditions établies précédemment (1000°C/6h/120MPa). Ayant subi un retrait important lors du frittage sous H<sub>2</sub>S (diamètre ≈ 10mm), la pression est appliquée par l'intermédiaire d'une bogue de poudre dans une matrice en graphite de diamètre 20mm. Dans le premier cas, la poudre servant de vecteur à la pression est une poudre de CLS de composition La/Ca = 2,3 (sulfurée 4h/1000°C/H<sub>2</sub>S). Dans le second cas, la bogue est la poudre commerciale de nitrure de bore (BN ; 99,5% ; Alfa Aesar) utilisée comme lubrifiant pour faciliter le démoulage et comme couche protectrice contre la diffusion de graphite (cf. paragraphe II.9.3.3.2).

Le Tableau IV-13 présente les résultats obtenus. On constate que par frittage naturel (à 1250°C sous H<sub>2</sub>S) le matériau ne présente pas de noircissement alors que, par pressage à chaud (à 1000°C sous vide et en atmosphère graphite), celui-ci est important. Ni le niveau de densification (porosité fermée et isolée), ni les bogues (CLS ou BN) n'ont permis de protéger le matériau du phénomène de noircissement. La bogue de CLS semble avoir relativement mieux protégé la céramique de ce noircissement que la bogue de BN. Celui-ci est très intense sur cette dernière et surtout s'est produit sans contact direct entre le graphite de la matrice et la céramique qui était isolée de toute part par une épaisse couche de BN.

Tableau IV-13 : Résultats des essais de post-frittage HP en bogue

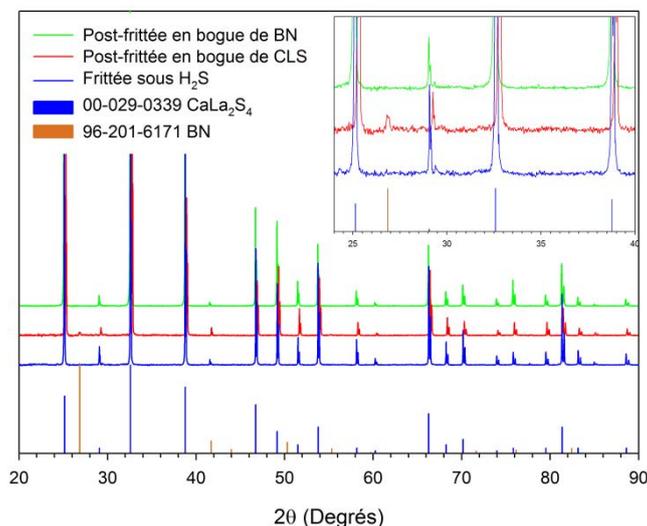
	Frittage sous H <sub>2</sub> S	HP en bogue de CLS	HP en bogue de BN
Paramètre de maille (Å)	8,6862 ± 0,0002	8,6909 ± 0,0004 <sup>1</sup>	8,6864 ± 0,0003
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,286	/	4,538
% La <sub>10</sub> S <sub>14</sub> O (ρ <sub>β</sub> = 5,12 g.cm <sup>-3</sup> )	n.d.	n.d.	n.d.
Densification (%) ( $d = \frac{\rho_{mes}}{\sum_i \tau_i \rho_{i th}}$ )	94	/	≥ 99
Transmission (13μm)	/	47%	51%
Aspect visuel			

<sup>1</sup> mélange des contributions du cœur et de la bogue

n.d. : non détecté

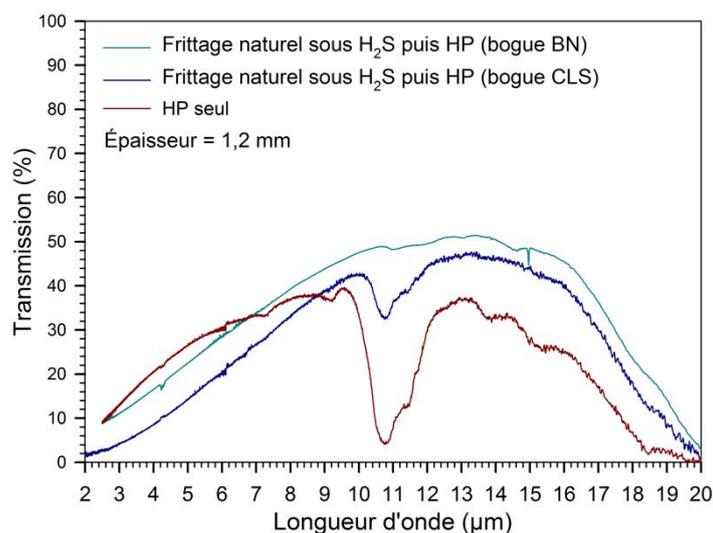
Les diffractogrammes RX des céramiques sont comparables et aucune phase secondaire n'est observée (cf. Figure IV-22). Les traces de nitrure de bore détectées sur l'échantillon fritté en bogue

de CLS proviennent du BN (en blanc) visible sur la surface de la bogue. Dans le cas du post-frittage en bogue de BN, l'étape de densification n'a pas entraîné de modification du paramètre de maille. Dans le cas du frittage en bogue de CLS, les conditions d'acquisition ne permettent pas de discriminer le paramètre de maille de l'échantillon de celui de sa bogue.



*Figure IV-22 : Diffractogrammes RX des céramiques après post-frittage HP en bogue*

La Figure IV-23 présente les spectres de transmission des céramiques post-frittées. Ce procédé permet d'atteindre un niveau de transmission élevé, de 47% à 13 $\mu$ m. On améliore significativement le niveau de transmission des céramiques sur l'ensemble de la fenêtre 8-14 $\mu$ m, par rapport à celui des céramiques directement pressées à chaud (sans pré-frittage).



*Figure IV-23 : Transmission des céramiques post-frittées (HP) en bogue comparé au frittage HP seul*

On observe l'élimination totale de la bande d'absorption à 11 $\mu$ m dans le cas du post-frittage en bogue de BN. Dans le cas du frittage en bogue de CLS, on constate une faible bande d'absorption à 11 $\mu$ m. Les deux échantillons étant issus d'un lot homogène puis frittés lors du même traitement

thermique, cette bande d'absorption ne peut provenir que des conditions de post-frittage. La seule source possible est l'oxygène présent dans le CLS ayant servi de bogue. On met ainsi en évidence la forte tendance de CLS à capter les traces d'oxygène présentes dans son environnement.

### IV.2.2. Noircissement au frittage : identification des causes et traitements

Le noircissement est plus ou moins intense en fonction des conditions de préparation de la poudre (composition, température et atmosphère de *sulfuration*) et de la température de frittage.

Dans un premier temps, nous chercherons à déterminer les causes de ce noircissement, qui n'est observé que lors du pressage à chaud (HP) ou du frittage SPS.

Nous tenterons ensuite de le corriger par recuits des céramiques sous  $H_2S/N_2$ .

#### IV.2.2.1. Atmosphère de la presse à chaud

Le phénomène est observé dès  $900^\circ C$  et est de plus en plus marqué avec l'augmentation de la température de frittage (cf. paragraphe IV.1.3.1.1). On peut cependant exclure que ce phénomène soit purement d'origine thermique car les essais de dilatométrie sous argon, jusqu'à  $1500^\circ C$ , et de frittage sous  $H_2S$ , jusqu'à  $1250^\circ C$ , n'ont pas provoqué ce noircissement (cf. paragraphes IV.1.1 et IV.2.1.2).

On peut aussi supposer un phénomène de diffusion de graphite en phase solide. Cependant, le frittage en bogue de BN a démontré que, même isolé du moule graphite par une épaisse couche de BN, CLS subissait encore un noircissement important (cf. paragraphe IV.2.1.2).

En revanche, l'écart au modèle de la solution solide binaire constaté au paragraphe IV.2.1.1 conduit à émettre l'hypothèse que le noircissement serait dû à un phénomène de réduction. Chess et al. [6] proposent un mécanisme par contact avec le graphite du moule suivant :  $CaLa_2S_4(s) + \varepsilon C_{(s)} \xrightarrow{kT} CaLa_2S_{4-2\varepsilon}(s) + \varepsilon CS_{2(g)}$ . Cette réduction pourrait aussi être induite par sublimation spontanée de soufre, sous vide et en température, indépendamment de l'environnement graphitique.

C'est pourquoi, afin de statuer sur ces hypothèses, nous avons réalisé un traitement à  $1500^\circ C$  dans le four graphite de la presse à chaud, sous vide ou sous balayage d'argon, des échantillons de ratio  $La/Ca = 2,3$  frittés sous  $H_2S$ , strictement monophasés et denses à plus de 80% de la densité théorique. Les pastilles frittées sont protégées du contact avec le graphite par une « enceinte » en molybdène munie d'un évent pour permettre à l'atmosphère, à l'intérieur de l'enceinte, d'être en équilibre avec celle du four graphite (cf. Figure IV-24).

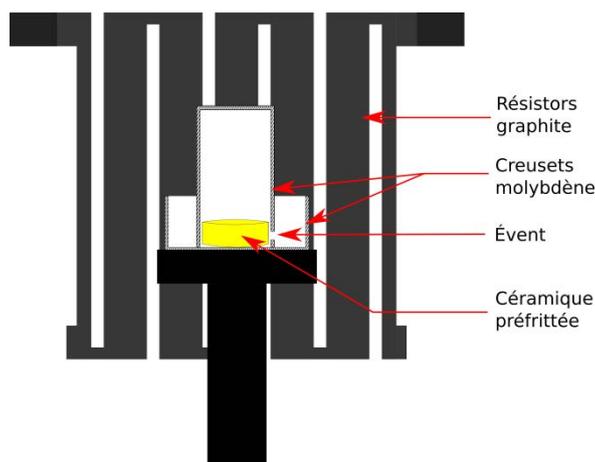


Figure IV-24 : Schéma du dispositif du traitement à haute température dans le four graphite (HP)

Le Tableau IV-14 présente les résultats de ce traitement thermique réalisé dans le four de la presse à chaud. Les photographies montrent que le traitement réalisé à la fois sous vide ou balayage d'argon a entraîné un fort noircissement des échantillons. Ce noircissement intervient alors que l'enceinte de molybdène protège les échantillons de tout contact direct avec le graphite ou vis-à-vis d'un éventuel dépôt en phase vapeur depuis les résistors incandescents. Ce phénomène n'impacte pas seulement la surface (cf. Tableau IV-14 ; image B) mais se produit jusqu'au cœur des échantillons comme le révèle la pastille traitée sous argon, puis généreusement polie (cf. Tableau IV-14; image D). Le noircissement s'accompagne d'une légère modification du paramètre de maille, qui, en l'absence de phase secondaire (CaS,  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ou La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) avant et après traitement, ne peut pas être due à une modification du ratio La/Ca. Cette modification de paramètre de maille peut être la conséquence de la réduction du CLS, qui se traduit par le comblement lacunaire du CLS par du lanthane excédentaire dans le système ternaire CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/La<sub>3</sub>S<sub>4</sub> ( $(Ca_{(1-y)}; La_y)_x La_{\frac{8-2x}{3}} [ ]_{\frac{1-x}{3}} S_4$ ).

Tableau IV-14 : Conditions de traitement dans le four graphite et aspect avant/après des céramiques

Conditions expérimentales	1500°C – 1h30 – 10°C/min		1500°C – 1h30 – 10°C/min	
Atmosphère	Vide dynamique		Balayage Ar	
Aspect visuel Avant / Après				
a (Å)	8,6851 ± 0,0001	8,6832 ± 0,0003	8,6894 ± 0,0001	8,6876 ± 0,0003
$\Delta a = a_0 - a_r$ (Å)	0,001(9)		0,001(8)	

Ces essais ont donc permis d'exclure l'hypothèse de la diffusion de graphite en phase solide. On n'explique pas clairement le mécanisme du noircissement des céramiques, mais il est évident que le matériau du moule n'est pas seul en cause dans ce phénomène. Des conditions sévères de température (1500°C) entraînent la réduction de CLS par simple présence de graphite dans son

environnement, et ce sans qu'un contact direct ne soit nécessaire. Le mécanisme avancé est alors une réduction de CLS en voie gazeuse par formation de monoxyde de carbone (CO) avec d'éventuelles traces d'oxygène présentes dans l'enceinte et/ou les feutres de l'isolant [15,16]. Confirmer ou infirmer cette hypothèse nécessiterait des essais de traitements thermiques dans un environnement dépourvu de carbone et contenant un taux contrôlé de monoxyde de carbone.

### *IV.2.2.2. Essais de recuit sous H<sub>2</sub>S*

La réduction du CLS étant inévitable par pressage à chaud, nous avons cherché à la compenser par recuit sous atmosphère sulfurante, comme cela a été reporté dans la littérature [17–19] et également constaté au cours de nos travaux [20].

Ce recuit a été effectué 10°C au-dessus de la température de frittage, sous courant d'H<sub>2</sub>S dilué à 10% dans N<sub>2</sub> avec un temps de palier de 30min et une vitesse de montée de 10°C/min.

Nous exposerons les résultats de ces essais réalisés sur les céramiques :

- présentées dans l'étude des paramètres de pressage à chaud (cf. paragraphe IV.1.3.1 : Influence des paramètres de pressage à chaud)
- présentées dans l'étude de l'influence du traitement de la poudre initiale (cf. paragraphe IV.2.1.1 : Traitement des poudres sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S)

#### *IV.2.2.2.1. Effet du recuit en fonction des paramètres de pressage à chaud*

Le Tableau IV-15 rappelle les conditions de frittage des différents échantillons et présente l'aspect des céramiques avant et après recuit. On constate, sur les photographies après recuit, un éclaircissement systématique des céramiques. Cependant on conserve, après recuit, la gradation initiale en terme de couleur des céramiques. Par un frittage haute température (1100°C), la couleur finale, même après recuit, reste plus sombre que celle d'un échantillon fritté à plus basse température (900°C ou 1000°C).

## Chapitre IV : Étude de la densification et optimisation des propriétés optiques

Tableau IV-15 : Effet d'un recuit sous  $H_2S/N_2$  sur l'aspect de céramiques - étude sur le pressage à chaud (HP)

Température (°C)	900	1000	1100	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Pression (MPa)	120	120	120	120	120	120	35	50	100
Temps (Heures)	6	6	6	0,25	2	4	6	6	6
Aspect avant recuit									
Aspect après recuit									

La Figure IV-25 compare les spectres de transmission des céramiques recuites/resulfurées avec ceux des céramiques brutes. Après recuit, on note une diminution de la transmission, d'amplitude modérée pour le frittage à 900°C et négligeable pour le frittage à 1000°C.

Cette perte s'explique par la compétition entre un éventuel gain dû à une compensation du noircissement et les pertes optiques dues à une augmentation de la rugosité de surface par la révélation thermique des grains/joints de grains lors du recuit (cf. Figure IV-25). Les céramiques recuites n'ont pas été repolies, puisque le but même de ce traitement était la révélation thermique de la microstructure.

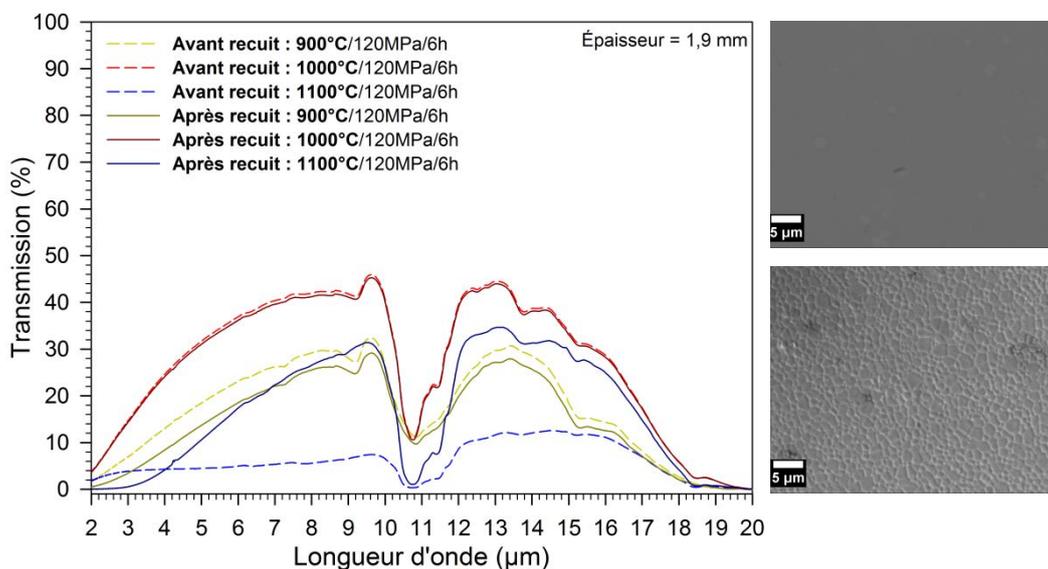


Figure IV-25 : Spectres de transmission (FTIR) et états de surface (MEB) avant et après recuit en fonction de la température de frittage (HP)

En revanche, le recuit de la céramique frittée à 1100°C induit une très nette amélioration de la transmission. Alors que le niveau de transmission de la céramique brute, fortement noircie, ne dépasse pas 15%, malgré un bon niveau de densification ; après recuit, il atteint 35% (à 13μm). La

transmission demeure cependant inférieure à celle de la céramique frittée à 1000°C ; il semble donc que le recuit ne compense que partiellement la réduction induite par le frittage haute température (1100°C).

Les spectres FTIR similaires comparant la transmission avant/après recuit des céramiques, frittées à 1000°C, à différents temps de palier ou pressions, ne sont pas présentés car le gain apporté par la resulfuration est négligeable.

En conclusion, bien qu'il soit possible de compenser, par resulfuration, la réduction induite par une température de frittage élevée ( $\geq 1100^\circ\text{C}$ ), ces essais de recuit montrent que cette compensation n'est que partielle. En pressage à chaud (graphite), il serait plus efficace de limiter la réduction, en amont, par un frittage à « basse température » ( $\leq 1000^\circ\text{C}$ ).

#### IV.2.2.2. Effet du recuit en fonction de l'atmosphère du traitement des poudres

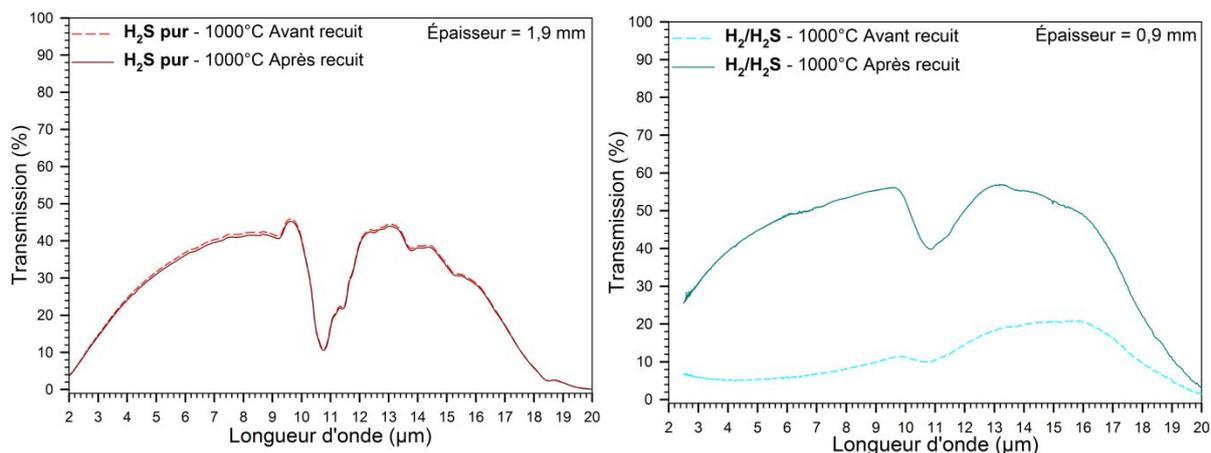
Ce recuit a été réalisé dans les conditions de traitement reportées précédemment (1010°C- $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{N}_2$ -30min).

Le Tableau IV-16 compare l'aspect avant/après recuit des céramiques en fonction de l'atmosphère de *sulfuration* des poudres ( $\text{H}_2\text{S}$  pur ou  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -50/50). On constate de nouveau un éclaircissement des céramiques après recuit.

Tableau IV-16 : Aspect avant/après recuit des céramiques en fonction des conditions de sulfuration des poudres

Atmosphère de sulfuration des poudres	$\text{H}_2\text{S}$ pur		$\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (50/50)	
	Avant recuit	Après recuit $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{N}_2$	Avant recuit	Après recuit $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{N}_2$
Transmission (13 $\mu\text{m}$ )	44% (e = 1,9mm)	44% (e = 1,9mm)	18% (e = 0,9mm)	57% (e = 0,9mm)
Aspect				

La Figure IV-26 présente les spectres de transmission des céramiques avant et après recuit. Dans le cas de la *sulfuration* (de la poudre) sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur, le recuit n'apporte aucune amélioration notable, et même plutôt une détérioration de la transmission aux courtes longueurs d'onde attribuable à l'augmentation de la rugosité de surface (diffusion). En revanche, le recuit permet une nette amélioration de la transmission des céramiques issues de poudres sulfurées sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ . Il met en évidence, sur ces dernières, une nette diminution de la bande à 11 $\mu\text{m}$  due à l'oxygène résiduel. Cette diminution est cohérente avec la réduction du taux d'oxygène résiduel mesuré sur ces poudres (%O = 0,21, cf. paragraphe III.3.1.3).



En conclusion, ici aussi le recuit permet de compenser, partiellement, les pertes optiques dues à la réduction. La poudre sulfurée sous  $H_2/H_2S$  est plus sensible à la réduction au cours du pressage à chaud que celle sulfurée sous  $H_2S$  pur ; un traitement de resulfuration après frittage s'avère alors nécessaire. Le recuit montre aussi que la *sulfuration* sous  $H_2/H_2S$  (au lieu d' $H_2S$  pur) permet d'atténuer l'absorption dans l'IR due à l'oxygène résiduel, mais sans l'éliminer totalement.

### IV.2.3. Densification HIP d'échantillons frittés sous atmosphère sulfurante

Toutes les études précédentes démontrent, d'une part, que CLS est chimiquement incompatible, en température, avec un environnement graphitique et, d'autre part, que sous forme pulvérulente, il est sensible à l'oxygène. En revanche, il a été démontré que par frittage naturel sous atmosphère sulfurante, il était possible d'éliminer totalement l'oxygène résiduel. C'est pourquoi, nous avons mis en œuvre une nouvelle voie d'élaboration, totalement exempte de graphite, associant un frittage naturel et un post-frittage par compaction isostatique à chaud (HIP).

Les crus sont formés par pressage uniaxial dans une matrice en inox de 13mm sous 35MPa. Les poudres de composition  $La/Ca = 2,3$  ont été sulfurées à  $800^\circ C$  sous  $H_2S$  pur puis frittées pendant 12h (6h sous flux et 6h en statique) sous atmosphère sulfurante :  $H_2S$  pur ( $FN_{Sp}$ ) ou mélange  $H_2/H_2S$  50/50 ( $FN_{H/S}$ ).

Les échantillons, densifiés à plus de 93%, sont ensuite post-traités par HIP dans les conditions définies au chapitre II (cf. paragraphe II.9.3.3.2).

Le Tableau IV-17 rassemble les résultats obtenus. Les photographies des céramiques HIPées montrent que le procédé mis en œuvre empêche la réduction de CLS (le noircissement) ; la couleur des céramiques obtenues est très proche de celle attendue. Les céramiques présentent, par ailleurs, une nette translucidité dans le visible.

Tableau IV-17 : Résultats du frittage naturel – post-traitement HIP

Référence	FN <sub>Sp</sub>	FN <sub>Sp</sub> -HIP	FN <sub>H/S</sub>	FN <sub>H/S</sub> -HIP
Paramètre de maille (Å)	8,687(5)	8,687(2)	8,686(4)	8,686(6)
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,279	4,538	4,264	4,523
Densification (%)	94 ( $\rho_{\text{CLS}} = 4,577$ )	≥ 99 ( $\rho_{\text{CLS}} = 4,573$ )	93 ( $\rho_{\text{CLS}} = 4,564$ )	≥ 99 ( $\rho_{\text{CLS}} = 4,567$ )
Transmission (13μm)	/	62%	/	68%
Aspect visuel				

La Figure IV-27 présente les diffractogrammes RX (en temps long) des céramiques frittées sous atmosphère sulfurante et post-frittées HIP. Le traitement HIP n'a entraîné aucune modification visible des diagrammes de diffraction RX. Les céramiques obtenues sont parfaitement monophasées, avant et après traitement HIP, la seule phase détectée étant la phase CLS.

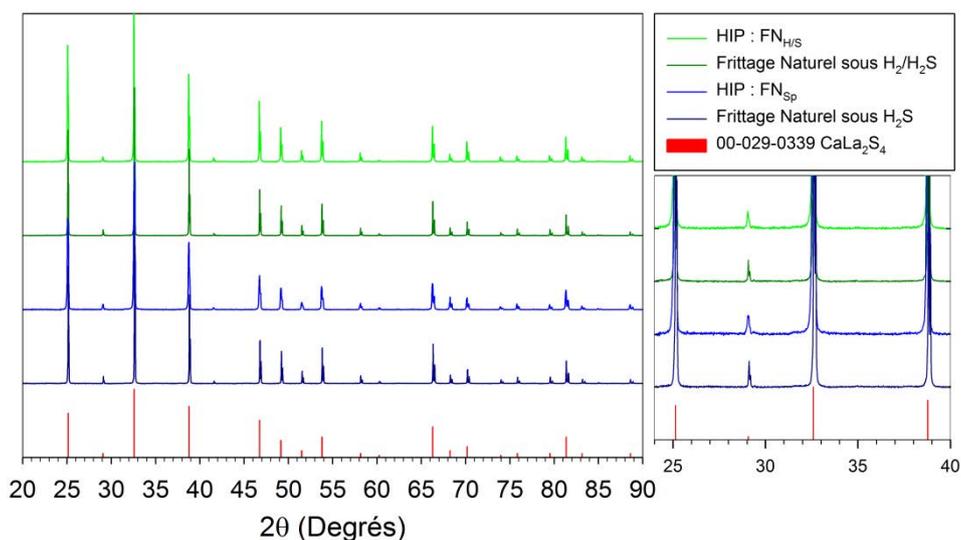


Figure IV-27 : Diffractogrammes RX des céramiques frittées sous atmosphère sulfurante et post-HIPées

Le paramètre de maille des céramiques est calculé par affinement Rietveld et on en déduit une composition d'après la formule de la solution solide binaire (cf. Éq. I-16). Ces données sont reportées dans le Tableau IV-18. On constate que le ratio La/Ca est conforme au ratio attendu, dont les valeurs théoriques sont rappelées dans le tableau. En l'absence de phase secondaire (CaS,  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) pouvant influencer sur le ratio La/Ca de la phase CLS, et dans des conditions expérimentales exemptes

de graphite, l'accord entre les données structurales théoriques de la solution solide binaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  et les données expérimentales est excellent.

Tableau IV-18 : Paramètres de maille et compositions calculées des céramiques frittées sous atmosphère sulfurante et post-HIPées

	a (Å)	Composition calculée (XRD)			
		%Ca	%La	%S	La/Ca <sub>(calc)</sub>
<i>Théorique 2,3</i>	8,6872	12,9	29,7	57,4	/
2,3-S <sub>sp</sub> -800-FN <sub>sp</sub>	8,6875 ± 0,0001	12,8	29,8	57,4	2,3
2,3-S <sub>sp</sub> -800-FN <sub>sp</sub> -HIP	8,6872 ± 0,0002	12,9	29,7	57,4	2,3
2,3-S <sub>sp</sub> -800-FN <sub>H/S</sub>	8,6864 ± 0,0001	13,2	29,5	57,3	2,2
2,3-S <sub>sp</sub> -800-FN <sub>H/S</sub> -HIP	8,6866 ± 0,0002	13,1	29,5	57,4	2,3

La Figure IV-28 présente les images MEB, en électrons secondaires, d'une céramique obtenue par frittage naturel sous atmosphère sulfurante (FN<sub>sp</sub>). On constate sur cet exemple que la température et le temps de frittage élevés (1250°C/12h) ont entraîné un fort grossissement granulaire (d<sub>50</sub> = 5,3µm), par rapport au pressage à chaud (HP) basse température (1000°C-120MPa-6h, d<sub>50</sub> = 0,8µm) mais que ces conditions de frittage ont permis d'atteindre le dernier stade du frittage caractérisé par une porosité fermée et isolée (densification ≈ 94%).

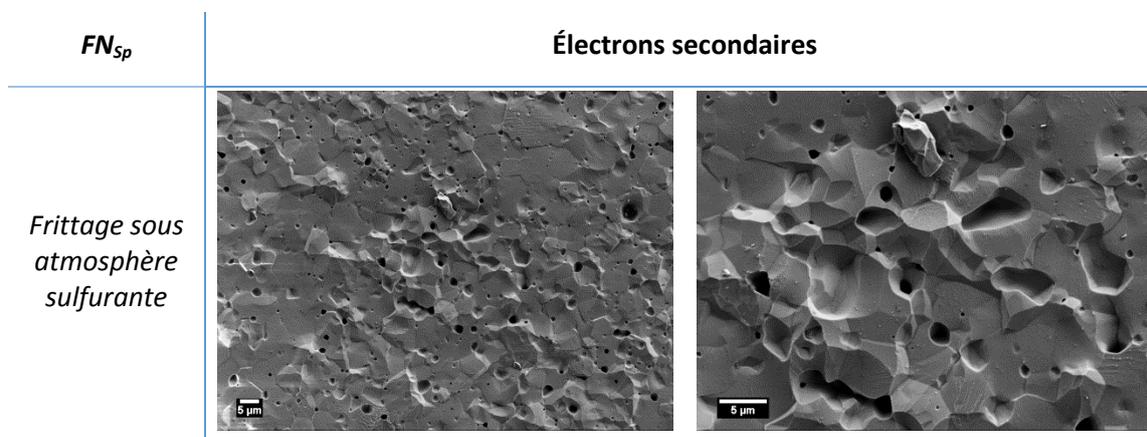


Figure IV-28 : Microstructure après frittage naturel sous atmosphère sulfurante

La Figure IV-29 présente les images MEB, en électrons secondaires et rétrodiffusés, après post-traitement HIP. On constate que le post-HIP a permis d'achever la densification. La céramique présente cependant encore quelques porosités résiduelles inter et intra-granulaires, d'un diamètre moyen de 0,5µm. Après HIP, le diamètre médian (d<sub>50</sub>) des grains est de 8,4µm, le post-frittage ayant entraîné un faible grossissement granulaire.

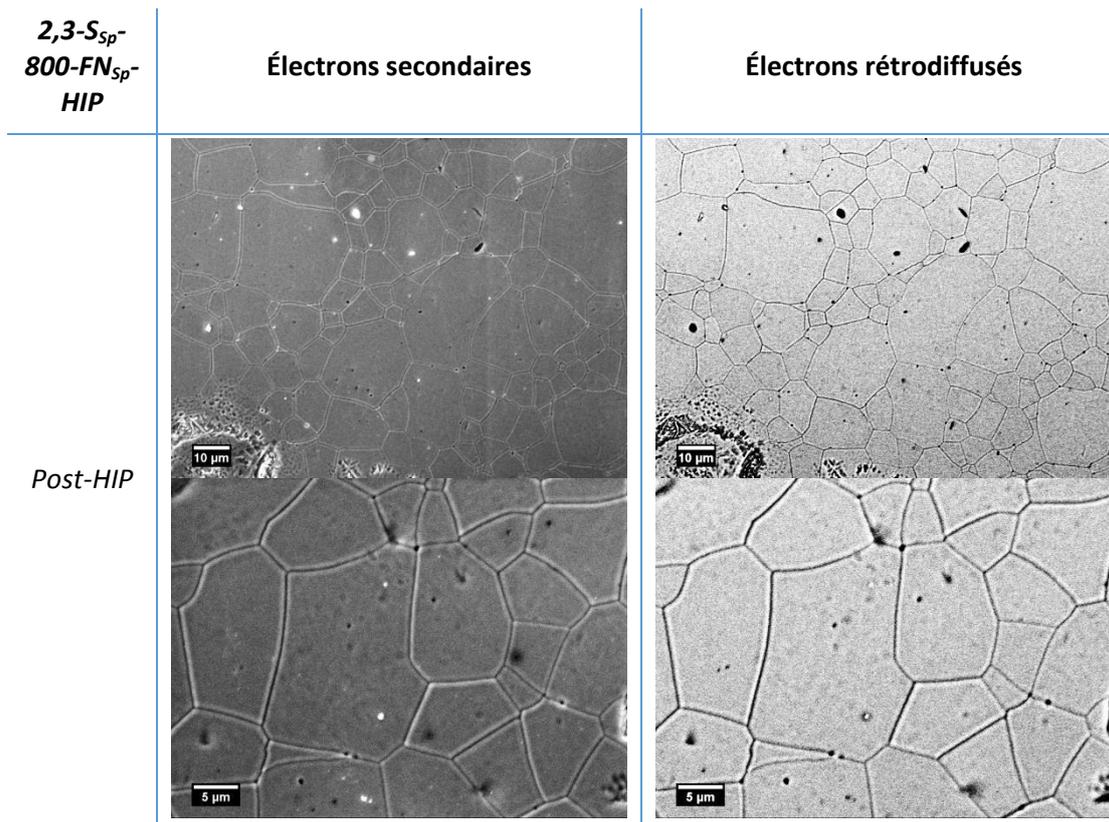


Figure IV-29 : Microstructure après post-traitement HIP

La Figure IV-30 présente le spectre de transmission des céramiques post-traitées HIP. Le niveau de transmission atteint par ces échantillons est le meilleur niveau de transmission obtenu au cours de cette thèse. Concernant l'échantillon FN<sub>H/S</sub>, on atteint 68% de transmission à 13μm ; c'est la transmission maximale théorique de CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

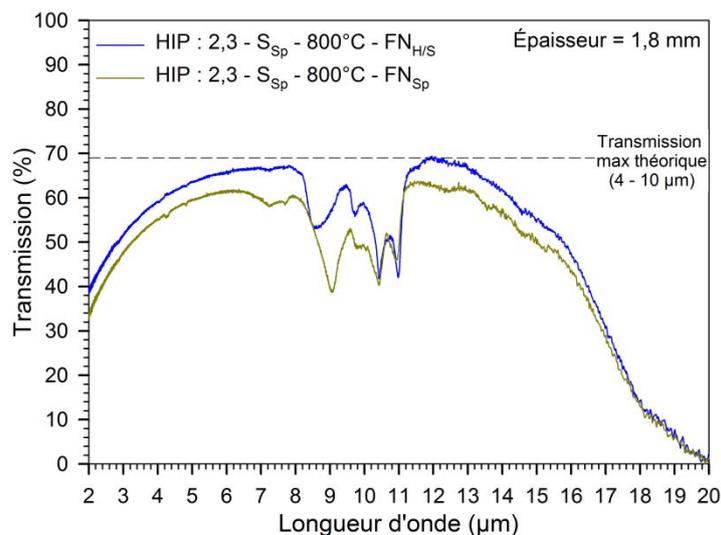


Figure IV-30 : Transmission après post-frittage HIP

On notera cependant, par rapport au post-traitement HP de céramiques frittées sous atmosphère sulfurante à 1000°C (cf. paragraphe IV.2.1.2), la persistance de bandes d'absorption, à

10,5 $\mu\text{m}$  et 11 $\mu\text{m}$  attribuées aux modes de vibration de groupements de type  $\text{SO}_3^{2-}$  [1] et à 9 $\mu\text{m}$  attribuée à la vibration de groupements de type  $\text{SO}_4^{2-}$  [3]. Ces bandes de vibration peuvent provenir d'oxygène résiduel piégé au sein des pastilles pendant le frittage sous atmosphère. L'élimination de l'oxygène résiduel au cours de ce frittage sous atmosphère a visiblement été incomplète, en raison de l'épaisseur importante des comprimés de poudres et/ou du taux d'oxygène résiduel de la poudre sulfurée à 800°C (0,45%) supérieur, par exemple, à celui d'une poudre sulfurée à 1000°C (0,33%) (cf. paragraphe III.3.1.3).

On note, qu'à composition équivalente, la masse volumique des céramiques post-HIPées est globalement plus faible ( $\bar{\rho}_{HIP} = 4,531 \text{ g.cm}^{-3}$ ) qu'après des essais de pressage à chaud ( $\bar{\rho}_{HP(1000^\circ\text{C})} = 4,544 \text{ g.cm}^{-3}$ ) alors qu'elles présentent un meilleur niveau de transmission et une translucidité dans le visible, preuves d'une bonne densification. Comme démontré au paragraphe IV.2.1.1, la réduction de CLS dans les conditions de pressage à chaud peut induire le comblement lacunaire par des cations excédentaires et donc une augmentation de la masse volumique (intrinsèque) du matériau. Cet écart au modèle de la solution solide binaire  $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$  fausse le calcul de la densification du CLS en introduisant une incertitude importante sur la masse volumique théorique à ratio La/Ca donné.

En conclusion, les résultats de cette étude sont très prometteurs. Le procédé a permis l'obtention de céramiques transparentes dans l'IR et translucides dans le visible. C'est un réel progrès comparé aux résultats obtenus par pressage à chaud (HP). Ce dernier n'a jamais produit de résultats comparables, et ce malgré la grande variété des conditions de frittage ou de *sulfuration* étudiées.

### IV.2.4. Conclusion sur l'optimisation des propriétés optiques

L'optimisation des propriétés optiques a été réalisée suivant deux axes :

Le premier axe est l'élimination de l'oxygène intrinsèque de la poudre par l'utilisation de traitements thermiques plus efficaces :

- soit par l'utilisation d'un mélange de gaz  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$
- soit par l'utilisation de traitements thermiques à haute température (1250°C).

Il faut, de plus, empêcher le matériau de réadsorber l'oxygène lors de sa réexposition à l'air. Le frittage naturel sous atmosphère sulfurante présente l'avantage de cumuler ces deux effets.

Le second axe est de limiter la réduction en présence de graphite qui entraîne une dégradation des propriétés optiques. Bien que cette dégradation puisse être partiellement compensée par recuit des céramiques sous atmosphère sulfurante, les performances demeurent insuffisantes pour une application optique.

La voie d'élaboration la plus prometteuse pour satisfaire ces axes d'optimisation est la densification HIP d'échantillons frittés sous atmosphère sulfurante. Ce procédé produit des céramiques atteignant la transmission théorique de 68% à 13 $\mu$ m. Les atouts de cette méthode sont doubles :

- Utilisation d'un procédé totalement exempt de graphite permettant de s'affranchir du noircissement provoqué par des conditions réductrices (HP). On obtient ainsi un matériau dont la transparence optique n'est pas dégradée par la *non-stœchiométrie* (réduction).
- Frittage sous atmosphère sulfurante à 1250°C permettant d'éliminer l'oxygène résiduel et d'empêcher/limiter sa réabsorption lors de l'exposition du matériau à l'atmosphère extérieure.

Ce procédé semble donc être la voie la plus efficace pour élaborer des céramiques de CLS transparentes du visible à l'infrarouge lointain, sans absorptions parasites. Cependant, le frittage naturel implique des exigences, en termes de granulométrie et de morphologie de poudre, encore plus contraignantes que pour le pressage uniaxial à chaud (HP). Il est indispensable d'améliorer la compacité du corps cru car le post-HIP ne corrige jamais les défauts introduits dans l'étape de mise en forme.

### **IV.3. Conclusion**

Nous avons étudié la densification de poudres de CLS *combustion* par dilatométrie, frittage SPS, pressage à chaud et frittage naturel-HIP. Ces deux derniers procédés ont permis l'élaboration d'optiques présentant un niveau de transmission significatif dans l'IR.

La densification par pressage à chaud (HP) a d'abord été étudiée de manière systématique pour la composition La/Ca = 2,3. Cette étude nous a permis de déterminer que les conditions de pressage à chaud optimales pour la transmission IR sont 1000°C/6h/120MPa. Nous avons aussi constaté qu'un frittage en temps court limitait la réaction de réduction subie par CLS mais nécessiterait un post-traitement, par exemple HIP, pour parachever la densification.

Dans les conditions de pressage à chaud précédemment établies, une étude des propriétés optiques en fonction du ratio La/Ca a révélé que les compositions CLS(5,0) et dans une moindre mesure CLS(10,0) permettaient une amélioration de la transmission aux basses longueurs d'onde.

L'optimisation des propriétés optiques des céramiques de CLS a ensuite été réalisée en deux temps.

Premièrement, les bandes d'absorption dues à l'oxygène résiduel ont pu être éliminées par préfrittage des céramiques sous atmosphère sulfurante. Sous cette forme, la réadsorption d'oxygène est négligeable et on a pu obtenir un échantillon sans absorption dans la fenêtre IR.

Deuxièmement, un procédé totalement exempt de graphite, un post-traitement HIP de céramiques frittées sous atmosphère sulfurante, a permis l'obtention d'échantillons transparents du visible à l'IR lointain. Ce procédé élimine ainsi l'essentiel de l'oxygène résiduel de la poudre mais surtout l'optique obtenue ne présente plus aucun signe de réduction, également responsable de pertes optiques. Cette voie semble la plus apte à la réalisation de céramiques transparentes dans les fenêtres 3-5 $\mu\text{m}$  (LWIR) et 8-14 $\mu\text{m}$  (MWIR).

## Références

- [1] D.L. Chess, C.A. Chess, J.A. Marks, W.B. White, Phase equilibria and processing of infrared optical ceramics on the join CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *J. Ceram. Process. Res.*, 11 (2010) 465–470.
- [2] Y. Li, Y. Wu, Sintering Behavior of Calcium Lanthanum Sulfide Ceramics in Field Assisted Consolidation, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2017) 1–9.
- [3] B.J. Tsay, L.H. Wang, A study on infrared transmission of lanthanum sulfide and oxysulfide in the 25-14 μm region, *Mater. Lett.*, 34 (1998) 180–183.
- [4] L. e. Sobon, K. a. Wickersheim, R. a. Buchanan, R. v. Alves, Growth and Properties of Lanthanum Oxysulfide Crystals, *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 3049–3053.
- [5] Noha Hakmeh, Élaboration et caractérisation de luminophores céramiques optiques IR à base d’(oxy)sulfures, Thèse de l’Université de Rennes 1, 2014.
- [6] D.L. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, W.B. White, Processing Ternary Sulfide Ceramics: Powder Preparation, Sintering, and Hot-Pressing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 18–22.
- [7] W.B. White, D. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Ceramic Window Material For The 8 to 14 μm Region, in: *Proceedings of SPIE*, 1982: pp. 38–43.
- [8] J.A. Beswick, D.J. Pedder, J.C. Lewis, F.W. Ainger, New Infra-Red Window Materials, in: *Proceedings of SPIE*, Geneva, Switzerland, 1983: pp. 12–20.
- [9] B.J. Tsay, L. Hsing Wang, M. Hsiung Hon, Formation and densification of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powders by sulfidization of modified metal alkoxides in different atmospheres, *Mater. Sci. Eng. B*, 72 (2000) 31–35.
- [10] S.M. Lugev, N.V. Lugeva, S.M. Ismailov, Thermal Conductivity, Thermal Expansion, and Microhardness of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solid Solutions, *Inorg. Mater.*, 38 (2002) 339–343.
- [11] J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, Combinaisons formée par les sulfures des éléments du groupe des terres rares : IV) Étude cristallographique des phases ayant le type structural du phosphate de thorium Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, *Bull. Société Chim. Fr.*, 11–12 (1962) 2048–2054.
- [12] M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, Les sulfures Me<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et Me<sub>3</sub>S<sub>4</sub> des éléments de terres rares, *Comptes Rendus Académie Sci. Paris*, V 1-3 (1960) 221–228.
- [13] L.A. Ivanchenko, V.I. Marchenko, Y.B. Paderno, V.A. Serdyuk, V.V. Evdokimova, V.I. Novokshanov, Optical properties of and chemical bonds in lanthanum sulfide of variable composition, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 20 (1981) 53–56.
- [14] T. Takeshita, K.A.G. Jr, B.J. Beaudry, Preparation of γ-La<sub>y</sub>S<sub>4</sub> (1,33 < y < 1,50) alloys by the pressure-assisted reaction sintering method and their thermoelectric properties, *J. Appl. Phys.*, 57 (1985) 4633–4637.
- [15] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conanec, C. Roucau, M. Dollé, P. Rozier, V. Bouquet, X. Zhang, A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS), *Opt. Mater.*, 33 (2011) 706–712.
- [16] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren, Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, *Scr. Mater.*, 60 (2009) 164–167.
- [17] L.H. Wang, M.H. Hon, Infrared Transmission Curves of Pb<sub>0,1</sub>Ca<sub>0,9</sub>La<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Pellets Densified by Pressureless Sintering, *Mater. Manuf. Process.*, 14 (1999) 741–753.
- [18] P. Li, W. Jie, H. Li, Influences of Hot-Pressing Conditions on the Optical Properties of Lanthanum Sulfide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1162–1166.
- [19] S. Katsuyama, Y. Tanaka, H. Hashimoto, K. Majima, H. Nagai, Effect of substitution of La by alkaline earth metal on the thermoelectric properties and the phase stability of γ-La<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 5513–5519.
- [20] O. Merdrignac-Conanec, G. Durand, S. Walfort, N. Hakmeh, X. Zhang, Elaboration of CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> transparent ceramics from novel precursor powders route, *Ceram. Int.*, 43 (2017) 5984–5989.

## Conclusions et Perspectives



# Conclusions

---

Ces travaux de thèse avaient pour but l'élaboration de céramiques transparentes de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (CLS) pour des applications optiques dans l'infrarouge.

Dans un premier temps, nous avons étudié différentes méthodes de synthèse permettant d'obtenir des poudres de CLS avec les caractéristiques morphologiques requises. Cette étude nous a permis de développer une méthode par *combustion* comme nouvelle voie de synthèse. Ce procédé permet de préparer des poudres pures pour des compositions La/Ca comprises entre 2,3 et 10,0. Par comparaison avec les autres méthodes étudiées, les temps de synthèse et de traitements thermiques sont drastiquement réduits ainsi que leurs impacts sur la morphologie. La réactivité au frittage de ces poudres a ensuite été étudiée en utilisant différentes techniques de densification.

L'utilisation de la technique SPS a conduit à une fracturation systématique des échantillons, dans les conditions que nous avons mises en œuvre. Cette technique a permis d'obtenir des informations intéressantes sur la densification de CLS. Cependant, l'analyse des fragments a révélé une qualité optique insatisfaisante.

En revanche, le pressage à chaud « classique » (HP), par chauffage résistif, a permis d'élaborer de nombreux échantillons dont la densification s'est montrée suffisante pour en caractériser la transmission. Malgré celle-ci, ces optiques présentent des bandes d'absorption dans la fenêtre IR d'intérêt (8-14 $\mu\text{m}$ ), résultant de la présence d'oxygène résiduel, et un problème de noircissement.

Nous avons porté notre attention sur l'élimination de l'oxygène résiduel en cherchant à optimiser les différents paramètres de *sulfuration* des poudres, par rapport aux conditions standards (1000°C/ $\text{H}_2\text{S}$  pur). Nous avons montré que :

- un traitement des poudres à 1250°C et/ou sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  permet la diminution du taux d'oxygène.
- le traitement  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  des poudres réduit bien l'absorption due à l'oxygène résiduel mais il ne permet pas son élimination totale après frittage sous charge.

Nous avons, dans un second temps, recherché les causes du noircissement. Nous avons montré que ce dernier est fortement accentué par les hautes températures, le temps de frittage et le traitement sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  de la poudre initiale. Il est induit par l'atmosphère même du four graphite de la presse à chaud. Il a été conclu que le noircissement résulte de la réduction de CLS provoquée par le graphite, conduisant à l'introduction de porteurs de charge dans le matériau. Ces derniers sont apportés par des ions lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) excédentaires, en site cationique. Un recuit permet de

restaurer partiellement les propriétés optiques de céramiques fortement réduites. L'obtention de céramiques transparentes IR, non réduites, nécessite donc un procédé totalement dépourvu de graphite.

Le post-traitement par compaction isostatique à chaud (HIP) est un procédé sans graphite. Sans encapsulation, le HIP nécessite la réalisation d'échantillons (pré)frittés à plus de 93-94%, qui a été effectuée par frittage naturel. Afin d'éliminer l'oxygène résiduel, ce frittage a été réalisé sous  $H_2S$ . Après HIP, nous avons pu obtenir des céramiques denses, sans noircissement, et translucides dans le visible. Dans l'IR, elles présentent la transmission maximale théorique de 68% à  $13\mu m$  et une fenêtre de transmission plus étendue que celle du ZnS Cleartran™ (cf. Figure 1).

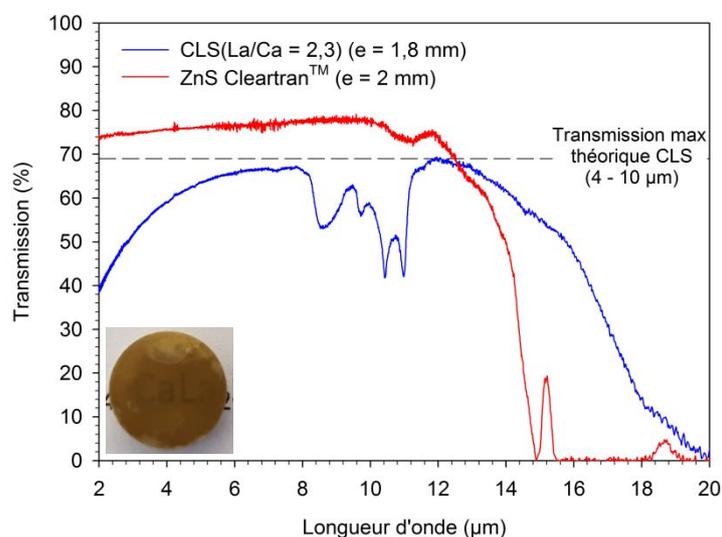


Figure 1 : Comparaison du spectre de transmission de CLS(La/Ca = 2,3) (FN-HIP) avec celui d'un ZnS Cleartran™ (CVD-HIP) commercial

Ce travail a permis de démontrer que le procédé frittage naturel-HIP est la méthode à privilégier, non seulement pour des questions de densification, mais aussi en raison de l'incompatibilité chimique du matériau avec le carbone.

## Perspectives...

---

Ces premiers résultats sont très prometteurs et ouvrent la voie vers l'obtention de céramiques de  $CaLa_2S_4$  transparentes du visible ( $0,5\mu m$ ) à l'infrarouge lointain.

L'essentiel du travail d'optimisation aujourd'hui à réaliser porte sur la qualité du cru. Les défauts macroscopiques visibles sur les céramiques frittées sous atmosphère sulfurante et sur les échantillons post-frittés par compaction isostatique à chaud montrent que le frittage est limité par de nombreux défauts, dans le cru initial, qui empêchent la densification. Ces derniers sont

caractéristiques de défauts de mise en forme du cru (frittage différentiel, craquelures) et introduisent de fortes contraintes dommageables pour les propriétés optiques et mécaniques.

Il est donc nécessaire de mettre au point un protocole de traitement de poudres pour la mise en forme du cru. Dans un premier temps, les voies sèches de pressage à *double action* ou *isostatique à froid* peuvent être envisagées. Ces procédés présentent l'avantage d'éviter l'utilisation d'additifs organiques, difficiles à éliminer sans calcination sous air (*déliantage*). Si les résultats obtenus sont encore insuffisants, il faudra alors envisager un traitement des poudres par *broyage/tamissage*, *atomisation*, dispersion en barbotines, *filtrage/pressage*, etc... et corriger, après mise en forme, l'oxydation probable du sulfure induite par le *déliantage*.

La qualité optique des céramiques, obtenues à ce jour, permet d'envisager les caractérisations complémentaires suivantes, représentatives d'un matériau « fini » :

- Optique : il s'agira de mesurer l'indice de réfraction pour le comparer aux rares données disponibles dans la littérature. On s'intéresse surtout à la variation de l'indice avec la longueur d'onde (dispersion chromatique), avec la température ( $dn/dT$ ) et avec la composition (La/Ca), ces données n'ayant pas été réalisées/diffusées par le Naval Weapons Center (USA) ou le Royal Signals and Radar Establishment (UK).
- Mécanique : l'utilisation en environnement sévère nécessite des propriétés mécaniques accrues, par rapport au ZnS FLIR®, matériau de référence pour les applications dans les fenêtres 3-5 $\mu$ m et 8-12 $\mu$ m. Des caractérisations de dureté et de ténacité sur matériau « fini » doivent être effectuées (résistance à la pluvioérosion, aux brouillards salins et aux vents de sable, ...).
- Thermique : les analyses thermogravimétriques ont permis d'établir que la poudre était stable sous air jusqu'à 550°C. Il s'agit maintenant de caractériser la stabilité sous air, à haute température d'un matériau massif, et en particulier de déterminer la température d'oxydation de surface et la vitesse d'opacification des optiques associée à cette température. Il s'agira également de caractériser la résistance aux chocs thermiques, en fonction de la composition, dépendante de la conductivité thermique et du coefficient de dilatation.

Enfin, la famille des chalcogénures de terres rares  $MLn_2S_4$  (M = métal alcalino-terreux, Ln = lanthanide) est vaste et comprend de nombreuses combinaisons cubiques ( $Th_3P_4$ ) présentant des propriétés optiques proches mais différentes de  $CaLa_2S_4$ . Ce travail ouvre la voie à un nouveau champ d'investigation.



## Liste des Illustrations

---

Figure I-1 : Spectre de transmission du quartz .....	12
Figure I-2 : Représentation schématique de l'interaction lumière-matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique (théorie des bandes).....	13
Figure I-3 : Modèle vibrationnel d'une molécule diatomique et puits de potentiel d'un oscillateur harmonique.	14
Figure I-4 : Origines des pertes optiques dues aux défauts microstructuraux dans un matériau polycristallin ....	16
Figure I-5 : Simulation de la transmission d'une alumine dopée $ZrO_2$ ( $e = 0,88mm$ ) en fonction de la taille des particules de zircone (phase secondaire) et à différents taux de porosité .....	17
Figure I-6: À gauche : indice de réfraction de quelques matériaux transparents. À droite : représentation schématique d'une couche anti-réflexion.....	18
Figure I-7 : Spectre de transmission atmosphérique .....	19
Figure I-8 : Caméras infrarouges à "vision nocturne" vis-NIR (à gauche) et à vision thermique LWIR TESTO® (à droite).....	20
Figure I-9: Distribution de Planck de la lumière émise par un corps noir (axes logarithmiques) .....	21
Figure I-10 : Spectre de transmission IR d'une lentille commerciale en germanium monocristallin sans coating (II-VI Infrared, USA) .....	25
Figure I-11 : Spectres de transmission UV-Visible et IR d'un diamant CVD commercial de type IIa (Crystran Ltd, UK).....	27
Figure I-12 : Spectres de transmission du ZnS Cleartran™ (CVD-HIP, Rohm and Haas Company) et du ZnSe (CVD, II-VI Infrared, USA).....	28
Figure I-13 : Comparaison des spectres de transmission de ZnS et de $CaLa_2S_4$ (Post-HIP).....	30
Figure I-14 : Transmission optique d'un monocristal de $La_2S_3$ de $315\mu m$ d'épaisseur .....	30
Figure I-15 : Représentation schématique des environnements prismatiques et octaédriques mono-, bi- et tri-capés.....	32
Figure I-16 : Polyèdre de coordination de la structure $Th_3P_4$ (coordinnence 8) avec l'anion en jaune et le cation en violet.....	32
Figure I-17 : Types cristallins rencontrés dans les sulfures et séléniures de terres rares (+ Y et Sc) de composition $Ln_2X_3$ .....	33
Figure I-18: Environnement électronique de l'oxygène dans le composé $Pr_{10}S_{14}O$ isostructural de $La_{10}S_{14}O$ .....	34
Figure I-19 : Maille élémentaire et positions atomiques de $CaLa_2S_4$ .....	35
Figure I-20 : Diagramme binaire $CaS/\gamma-La_2S_3$ .....	36
Figure I-21 : Solution solide ternaire Ca-La-S .....	37
Figure I-22 : Images MEB et répartition granulométrique (MEB) de la poudre oxyde précurseur (EDS oxide (A)) et des poudres de CLS obtenues par EDS (EDS sulfide(B)) et des poudres de CLS obtenues par voie solide (Direct-Fired sulfide) .....	39
Figure I-23 : Répartition granulométrique de la poudre $CaLa_2S_4$ synthétisée par la méthode des alcoxydes.....	41
Figure I-24 : Densification de $CaLa_2S_4$ par HP – Temps de densification 5-6 min.....	46
Figure I-25 : à gauche : (A) $CaLa_2S_4$ fritté HP (96% densité théorique) et (B) $CaLa_2S_4$ HP-HIP (100% densité théorique).....	47
Figure I-26 : Spectres de transmission obtenus après frittage naturel sous atmosphère suivi d'une densification HIP pour différentes compositions du système $CLS/\gamma-La_2S_3$ ( $e = 0,5mm$ ).....	47
Figure II-1 : Schéma du diffractomètre des rayons X en géométrie Bragg-Brentano.....	62
Figure II-2: Identification structurale d'un diagramme de diffraction RX à l'aide du logiciel HighScore Plus .....	64
Figure II-3 : Affinement de Rietveld d'une céramique de $CaLa_2S_4$ polyphasée .....	66
Figure II-4 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	67
Figure II-5 : Schéma du granulomètre laser .....	70

Figure II-6 : Répartition granulométrique mesurée par granulométrie laser.....	71
Figure II-7 : Analyseurs Micromeritics monopoint FlowsorbII 2300 (à gauche) et multipoints ASAP 2010 (à droite) .....	73
Figure II-8 : Schéma de principe de l'analyseur élémentaire (N-O-H) LECO® .....	75
Figure II-9 : Représentation schématique de la poire d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon .....	76
Figure II-10 : Photographies de l'appareil d'analyse thermogravimétrique TA Instruments SDT 2960 .....	77
Figure II-11 : Montage de mesure de masse volumique par poussée d'Archimède .....	79
Figure II-12 : Spectrophotomètre infrarouge Nicolet 380-FTIR avec équipement de mesure en transmission .....	81
Figure II-13 : Mesure de transmission sur matériau massif (FTIR) .....	81
Figure II-14 : Photographie du microduromètre MXT-70 Matsuzawa® .....	82
Figure II-15 : Schéma des différentes étapes d'élaboration des céramiques .....	83
Figure II-16 : Réduction de l'énergie superficielle par croissance et/ou densification.....	85
Figure II-17 : Mécanismes de frittage en phase solide .....	86
Figure II-18 : Évolution des dimensions de la pièce en fonction du mode de consolidation.....	87
Figure II-19 : Les différentes étapes du frittage représentées par l'évolution de la densité relative du cru (à gauche) ou son retrait linéaire en fonction de la température (à droite).....	87
Figure II-20 : Gradients de densité dans un compact après pressage uniaxial à froid : (a) L/D = 0,45 ; (b) L/D = 1,75.....	89
Figure II-21 : Schéma du four de frittage sous atmosphère .....	90
Figure II-22 : Schéma d'un équipement SPS .....	91
Figure II-23 : Photographies de la presse à chaud, vue extérieure (à gauche) ; intérieur du four avec un moule en graphite (à droite) .....	92
Figure II-24 : Schéma d'une enceinte de compaction isostatique à chaud.....	94
Figure III-1: Protocoles des méthodes de synthèse étudiées.....	102
Figure III-2 : Schéma de la synthèse par précipitation hétérogène .....	103
Figure III-3 : Schéma du montage de sulfuration .....	104
Figure III-4: Diffractogrammes RX (à gauche) et spectres FTIR (à droite) du précurseur précipité par Na <sub>2</sub> S et de la poudre sulfurée.....	107
Figure III-5 : Images MEB du précurseur A) avant et B) après sulfuration .....	108
Figure III-6 : Analyse thermogravimétrique du précurseur carbonate .....	109
Figure III-7 : Diffractogrammes RX des poudres carbonates sulfurées à 800°C .....	110
Figure III-8: Diffractogramme RX (à gauche) de la poudre sulfurée et spectres FTIR (à droite) du précurseur et de la poudre sulfurée synthétisés par la voie carbonates .....	110
Figure III-9 : Images MEB du précurseur carbonate A) avant et B) après sulfuration .....	112
Figure III-10 : Diffractogrammes RX (à gauche) et spectres FTIR (à droite) du précurseur combustion brut et de la poudre sulfurée.....	113
Figure III-11 : Images MEB du précurseur combustion A) avant et B) après sulfuration.....	114
Figure III-12 : Répartition granulométrique de la poudre combustion après sulfuration.....	115
Figure III-13 : ATG-SM de CLS-combustion (La/Ca = 2,3) sous Ar/O <sub>2</sub> (80/20).....	117
Figure III-14 : ATG-SM de CLS-combustion (La/Ca = 2,3) sous Ar/O <sub>2</sub> (80/20).....	117
Figure III-15 : Diffractogrammes RX des poudres sulfurées à différentes températures sous H <sub>2</sub> S pur ou sous H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S (50/50) .....	119
Figure III-16 Diagramme de phases du système binaire CaS/γ-La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	120
Figure III-17 : Variations théoriques du paramètre de maille et de la densité avec le ratio La/Ca (à gauche) et avec le taux de phase La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (à droite).....	121
Figure III-18 : Aspect des poudres CLS de ratios La/Ca = 2,3 (A) ; 5,0 (B) et 10,0 (C).....	122
Figure III-19 : Diffractogrammes RX de poudres CLS de différentes compositions sulfurées 1000°C/4h/H <sub>2</sub> S pur.....	122
Figure III-20 : Diffractogrammes RX, en temps long, des poudres CLS monophasées de différentes compositions .....	123

Figure III-21 : Variation du paramètre de maille avec le taux de $\text{La}_2\text{S}_3$ (à gauche) et le paramètre $x$ (à droite).	124
Figure IV-1: Diagramme de phase binaire $\text{CaS}/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$	134
Figure IV-2 : Retrait linéaire en fonction de la température pour différentes compositions	135
Figure IV-3: Retrait linéaire et vitesse de retrait linéaire en fonction de la température de la poudre de ratio $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$	135
Figure IV-4 : Suivi du déplacement du piston au cours du frittage SPS et paramètres expérimentaux	137
Figure IV-5 : Influence de la pression sur la densification par SPS	140
Figure IV-6 : Influence de la pression sur la transmission IR des céramiques frittées par SPS	140
Figure IV-7 : Influence de la rampe de montée en température sur la densification par SPS	142
Figure IV-8 : Influence de la rampe de montée en température sur la transmission IR des céramiques frittées par SPS	142
Figure IV-9 : Évolution de la masse volumique des céramiques avec la température de frittage (HP)	144
Figure IV-10: Diffractogrammes RX des céramiques : influence de la température de frittage	145
Figure IV-11 : Influence de la température de frittage (HP) sur la transmission IR des céramiques	146
Figure IV-12 : Évolution de la microstructure des céramiques et répartition granulométrique en fonction de la température de frittage (HP)	147
Figure IV-13 : Variation de la répartition granulométrique en fonction de la température de frittage (HP)	148
Figure IV-14 : Diagramme binaire $\text{CaS-La}_2\text{S}_3$	151
Figure IV-15 : Diffractogrammes RX des céramiques frittées (HP) de composition $\text{La}/\text{Ca} = 2,3/5,0/10,0$	152
Figure IV-16 : Images MEB en électrons rétrodiffusés et compositions EDS des céramiques (surfaces polies non attaquées)	153
Figure IV-17 : Spectre EDS d'une céramique de CLS ( $\text{La}/\text{Ca} = 5,0$ )	154
Figure IV-18 : Microstructure des céramiques de ratio $\text{La}/\text{Ca} = \text{A) } 2,3, \text{ B) } 5,0 \text{ et C) } 10,0$	155
Figure IV-19 : Répartition de la phase secondaire ( $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ ) dans la microstructure de la céramique de ratio $\text{La}/\text{Ca} = 5,0$	155
Figure IV-20 : Spectres de transmission IR des céramiques de composition $\text{La}/\text{Ca} = 2,3 ; 5,0 \text{ et } 10,0$	156
Figure IV-21: Solution solide $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_3\text{S}_4$	160
Figure IV-22 : Diffractogrammes RX des céramiques après post-frittage HP en bogue	163
Figure IV-23 : Transmission des céramiques post-frittées (HP) en bogue comparé au frittage HP seul	163
Figure IV-24 : Schéma du dispositif du traitement à haute température dans le four graphite (HP)	165
Figure IV-25 : Spectres de transmission (FTIR) et états de surface (MEB) avant et après recuit en fonction de la température de frittage (HP)	167
Figure IV-26 : Comparaison avant/après recuit des céramiques en fonction des conditions de sulfuration des poudres	169
Figure IV-27 : Diffractogrammes RX des céramiques frittées sous atmosphère sulfurante et post-HIPées	170
Figure IV-28 : Microstructure après frittage naturel sous atmosphère sulfurante	171
Figure IV-29 : Microstructure après post-traitement HIP	172
Figure IV-30 : Transmission après post-frittage HIP	172
Figure 1 : Comparaison du spectre de transmission de CLS( $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$ ) (FN-HIP) avec celui d'un ZnS Cleartran™ (CVD-HIP) commercial	180

## Liste des Tableaux

Tableau I-1: Existence d'un corps noir à différentes températures dans les fenêtres IR thermiques	22
Tableau I-2 : Principaux verres, monocristaux et céramiques pour l'optique IR	23
Tableau I-3 : Comparaison des propriétés optiques et mécaniques de céramiques IR	29

Tableau I-4: Caractéristiques physico-chimiques de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ .....	31
Tableau I-5 : Caractéristiques des poudres de CLS synthétisées par les différentes méthodes en voie liquide.....	41
Tableau I-6 : Taille de particules et surface spécifique de poudres de $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ obtenues par différentes techniques de broyage.....	44
Tableau III-1 : Comparaison entre compositions expérimentale (DRX) et théorique .....	111
Tableau III-2 : Bilan de l'étude exploratoire des méthodes de synthèse .....	115
Tableau III-3 : Taux d'oxygène et surface spécifique des poudres sulfurées à différentes températures sous $\text{H}_2\text{S}$ pur ou sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (50/50).....	118
Tableau III-4 : Compositions étudiées et données structurales théoriques .....	121
Tableau III-5 : Paramètres de maille de CLS et compositions recalculées .....	124
Tableau IV-1 : Retrait et densification des éprouvettes .....	136
Tableau IV-2 : Influence de la pression appliquée au cours du frittage SPS.....	139
Tableau IV-3 : Influence de la rampe de montée en température au cours du frittage SPS .....	141
Tableau IV-4 : Influence de la température de frittage au cours du pressage à chaud .....	144
Tableau IV-5 : Influence du temps de palier au cours du pressage à chaud.....	149
Tableau IV-6 : Influence de la pression appliquée au cours du pressage à chaud.....	150
Tableau IV-7 : Influence de la composition sur les caractéristiques des céramiques pressées à chaud.....	152
Tableau IV-8 : Paramètres structuraux des céramiques (HP) de composition $\text{La}/\text{Ca} = 2,3/5,0/10,0$ .....	153
Tableau IV-9 : Taille respective des grains de $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ et CLS.....	156
Tableau IV-10 : Caractéristiques des céramiques $\text{La}/\text{Ca} = 2,3$ en fonction de l'atmosphère de sulfuration de la poudre .....	159
Tableau IV-11 : Formulations et paramètres de maille dans le système ternaire $\text{CaLa}_2\text{S}_4/\gamma\text{-La}_2\text{S}_3/\text{La}_3\text{S}_4$ .....	160
Tableau IV-12 : Valeurs théoriques des masses molaires et masses volumiques des compositions limites de la solution solide ternaire (à ratio $\text{La}/\text{Ca}$ fixé) .....	161
Tableau IV-13 : Résultats des essais de post-frittage HP en bogue.....	162
Tableau IV-14 : Conditions de traitement dans le four graphite et aspect avant/après des céramiques .....	165
Tableau IV-15 : Effet d'un recuit sous $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ sur l'aspect de céramiques - étude sur le pressage à chaud (HP) .....	167
Tableau IV-16 : Aspect avant/après recuit des céramiques en fonction des conditions de sulfuration des poudres .....	168
Tableau IV-17 : Résultats du frittage naturel – post-traitement HIP .....	170
Tableau IV-18 : Paramètres de maille et compositions calculées des céramiques frittées sous atmosphère sulfurante et post-HIPées .....	171

## Liste des Équations

---

Éq. I-1 .....	13
Éq. I-2 .....	14
Éq. I-3 .....	14
Éq. I-4 .....	14
Éq. I-5 .....	16
Éq. I-6 .....	16
Éq. I-7 .....	18
Éq. I-8 .....	19
Éq. I-9 .....	21
Éq. I-10 .....	21
Éq. I-11 .....	21

Éq. I-12 .....	22
Éq. I-13 .....	33
Éq. I-14 .....	34
Éq. I-15 .....	36
Éq. I-16 .....	36
Éq. I-17 .....	38
Éq. I-18 .....	39
Éq. I-19 .....	40
Éq. I-20 .....	40
Éq. II-1 .....	61
Éq. II-2 .....	64
Éq. II-3 .....	64
Éq. II-4 .....	72
Éq. II-5 .....	72
Éq. II-6 .....	73
Éq. II-7 .....	78
Éq. II-8 .....	78
Éq. II-9 .....	79
Éq. II-10 .....	80
Éq. II-11 .....	82
Éq. II-12 .....	84
Éq. II-13 .....	84
Éq. II-14 .....	85
Éq. II-15 .....	85
Éq. II-16 .....	87
Éq. III-1 .....	103
Éq. III-2 .....	103
Éq. III-3-a .....	104
Éq. III-4 .....	105
Éq. III-5-a .....	105
Éq. III-6-a .....	105
Éq. III-7 .....	124
Éq. IV-1 .....	137
Éq. IV-2 .....	159





## Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration de céramiques transparentes de  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  pour la réalisation d'optiques MWIR et LWIR.

Différentes méthodes de synthèse de poudres ont été explorées afin d'élaborer des poudres céramiques de grande pureté, de structure cubique et de morphologie adaptée à la densification. Il en a résulté le développement d'une méthode *combustion* comme nouvelle voie de synthèse de ce matériau.

Différentes techniques de frittage ont été explorées : SPS, pressage à chaud (HP) et frittage naturel sous sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) suivi d'un post-frittage HIP. Le pressage à chaud permet d'élaborer des céramiques transparentes dans l'IR. Cependant leurs propriétés optiques sont dégradées par la présence de bandes d'absorption et par un noircissement important dû à l'interaction du matériau avec le graphite (phénomène de réduction).

Ces deux problématiques ont été résolues en combinant frittage naturel et compaction isostatique à chaud. La transmission des céramiques obtenues par ce procédé atteint la transmission théorique de 68% à  $13\mu\text{m}$ .

**Mots-clés** : Céramiques transparentes, Infrarouge, Sulfures, Terre rare, Spark Plasma Sintering, Pressage à chaud, Compaction isostatique à chaud

## Abstract

This work focuses on the elaboration of  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  transparent ceramics for IR optical applications in the MWIR and LWIR atmospheric windows.

Various synthesis methods were explored for the elaboration of high purity cubic ceramic powders with adequate morphology for densification. As a result, we developed an innovative combustion method of this material.

Different sintering techniques were investigated: Spark Plasma Sintering (SPS), Hot Pressing (HP) and Sintering in sulfurizing atmosphere ( $\text{H}_2\text{S}$ ) combined to Hot Isostatic Pressing (HIP). Hot Pressing produces IR transparent ceramics. However, their optical properties are affected by the presence of absorption bands and significant blackening due to the interaction of the material with the graphite (reduction phenomenon).

These two issues have been solved by using Sintering coupled to post-HIP. Transmission of the optics obtained by this process reaches the theoretical transmission of 68% at  $13\mu\text{m}$ .

**Keywords**: Transparent ceramics, Infrared, Sulphides, Rare Earth, Spark Plasma Sintering, Hot Pressing, Hot Isostatic Pressing