

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG**

Discipline : Chimie-Physique  
Spécialité : Chimie des Matériaux/Optique

Par Anne TEISSIER

---

---

**Synthèse de matériaux à base de pentoxyde de niobium  
et de nanotubes de carbone pour la limitation optique  
dans l'infrarouge**

---

---

Soutenue publiquement le 1er septembre 2009 devant la commission d'examen :

Pr. Stéphane DANIELE (IRCELyon, Lyon)  
Pr. Jean-Marc FRIGERIO (INSP, Paris)  
Dr. Jean-Yves BIGOT (IPCMS, Strasbourg)  
Dr. Valérie KELLER (LMSPC, Strasbourg)  
Dr. Jean-Pierre MOEGLIN (ISL, Saint-Louis)  
Dr. Olivier MULLER (ISL, Saint-Louis)

Rapporteur externe  
Rapporteur externe  
Rapporteur interne  
Directrice de thèse  
Co-Encadrant  
Co-Encadrant



## Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé en collaboration entre le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg (LMSPC UMR7515) et l'Institut franco-allemand de Recherches de Saint-Louis (ISL) qui a assuré le financement de ces travaux.

Je voudrais me plier aux traditionnels - et périlleux - remerciements, en espérant n'oublier personne. Sachant la chose perdue d'avance, je commencerai donc par présenter mes excuses à ceux que j'aurais fortuitement oublié de mentionner ici, et si leur contribution directe ou indirecte ne figure pas sur cette page, qu'ils sachent que je ne manquerai pas de m'en souvenir.

En tout premier lieu, je souhaite remercier celle sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien, ma Directrice de thèse, le Docteur Valérie Keller. Elle a su me prodiguer durant ces trois années son savoir, sa gentillesse, son humour, son extrême patience, sa grande disponibilité et surtout son encadrement sans faille du début jusqu'à la fin de cette thèse. Travailler sous sa direction a été une chance et une expérience que je souhaite à chaque étudiant.

Je souhaite également remercier le groupe Optronique et Applications des Lasers de l'Institut de Saint-Louis pour m'avoir accueillie. J'ai eu la chance d'avoir plusieurs encadrants au cours de cette thèse et mes remerciements vont au Docteur Jean-Pierre Moeglin, au Docteur Yves Lutz, au Docteur Alfred Eichhorn, et en particulier au Docteur Olivier Muller pour sa bonne humeur, ses encouragements et pour toutes les discussions que nous avons eues ensemble.

Je remercie également chaleureusement le Professeur Stéphane Daniele (IRCELyon, Lyon), le Professeur Jean-Marc Frigerio (INSP, Paris) et le Directeur de Recherches Jean-Yves Bigot (IPCMS, Strasbourg), de me faire bénéficier de leur expertise en acceptant de juger ce travail et de consacrer du temps à l'examen de ce manuscrit.

Cette thèse pluridisciplinaire s'est déroulée sur deux sites, ce qui m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes. Je voudrais dire un grand merci à tous ceux qui m'ont aidé à y voir plus clair par leurs interrogations et leurs discussions. Je pense en particulier au Docteur Marc Comet, au Docteur Christian Barras, au Docteur Marc Eichhorn, au Docteur Christelle Kieleck, au Docteur Nicolas Hueber, au Docteur Karsten Diener, au Docteur Nicolas Keller et au Docteur Dominique Bégin.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu être mené à bien sans le soutien technique du Docteur Fabrice Lacroix, de Marc Christen, d'Yves Suma, d'Alain Boffy, d'Alain Rach, de Pierre Bernhard, de Thierry Roméro ou encore du Docteur Thierry Dintzer, que ce soit pour les montages de bancs optiques ou pour les caractérisations des nanomatériaux.

Même si la SNCF ne lira probablement pas ce manuscrit, je la remercie malgré tout pour les 100 000 km passés dans les confortables rames du TER200. Elle m'a permis de rencontrer notamment Etienne Bieber et le Docteur Denis Spitzer et je les remercie tous les deux pour

toutes les discussions et bons moments passés ensemble. Finalement ce trajet Strasbourg-Saint Louis n'était pas si long !

Un immense merci aux collègues et amis de l'Institut de Saint-Louis, la liste est longue, mais en trois ans, on en rencontre du monde ! Merci à Delphine, Andra, Christelle, Mathilde (mention spéciale testeuse), Lauriane, Vanessa, Anne, Nicolas, Kevin, Julien, Yann, Thomas, Christian, Thibaut, Bastien, Thierry, Antoine... Bon courage aux « petits nouveaux » et bon courage pour la fin de thèse pour certains !

Je remercie également le personnel du LMSPC, ainsi que les étudiants passés ou actuels, en particulier ceux du R2 pour l'ambiance sympathique et animée du laboratoire, pour les goûters, les barbecues sous la pluie sans gaz, les blagues, bravo à vous d'avoir réussi à me supporter ! Merci à Nathanaëlle, Angela, Shabnam, Yas, Ibtissam, Diana, Maithaa, Amel, Mama, Dacha, Olivier, Loïc, Sébastien, Alain, Romain, Mathieu, Shankar, Fabrice, Yassine, Nizar, Darek, Jérôme, Julien ... Bonne fin de thèse aux derniers arrivés !

Je souhaite remercier ma famille pour m'avoir soutenue. La distance n'a malheureusement pas permis de nous voir souvent, je remercie mes grands-parents, mes parents, mon frère Florian et mes sœurs Elsa et Emmanuelle d'avoir eu une oreille attentive et compréhensive, et de m'avoir distraite avec leurs histoires. Ah, la famille !

Merci enfin à Loïc qui m'a fait tant rire et voyager durant toutes ces années, merci pour les innombrables discussions et pour tous les petits et grands moments qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

**SOMMAIRE**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Revue Bibliographique .....</b>	<b>4</b>
<b>I. La limitation optique .....</b>	<b>4</b>
I. A. La menace laser .....	4
I. A. 1. Les sources laser et leurs applications .....	5
I. A. 1. a. Caractéristiques des lasers .....	5
I. A. 1. b. La propagation du rayonnement laser .....	5
I. A. 1. c. Les différentes catégories de lasers .....	6
I. A. 2. La mesure optronique (MO) .....	7
I. A. 2. a. Les systèmes optroniques .....	7
I. A. 2. b. Les capteurs optroniques .....	8
I. A. 3. La contre-mesure optronique (CMO) .....	9
I. A. 4. La contre-contre mesure optronique (CCMO).....	11
I. A. 4. a. Systèmes de limitation optique .....	12
I. A. 4. b. Technologies actuelles de protection .....	14
I. B. Les mécanismes d'optique non linéaire .....	15
I. B. 1. Introduction .....	15
I. B. 2. Equation de polarisation.....	16
I. B. 3. Phénomènes non linéaires pour la limitation optique .....	17
I. B. 3. a. Absorption non linéaire .....	17
I. B. 3. b. Réfraction non linéaire.....	21
I. B. 3. c. Diffusion non linéaire .....	25
I. B. 3. d. Réflexion non linéaire .....	27
I. B. 3. e. Résonnance plasmonique .....	27
I. B. 4. Généralités sur les faisceaux Gaussiens .....	28
I. B. 5. Technique du Z-scan et théorie.....	31
<b>II. Les nanomatériaux et la limitation optique .....</b>	<b>33</b>
II. A. Les nanomatériaux .....	33
II. A. 1. Généralités / Définitions .....	33
II. A. 2. Les principales voies d'élaboration des nanomatériaux .....	38
II. B. Les nanomatériaux pour la limitation optique .....	40

II. B. 1. Candidats pour la limitation optique .....	40
II. B. 2. Les nanomatériaux testés en limitation optique en suspension : limiteurs liquides .....	42
II. B. 2. a. Effet des solvants .....	42
II. B. 2. b. Les suspensions de noir de carbone .....	43
II. B. 2. c. Les nanotubes de carbone .....	44
II. B. 2. d. Les fullerènes .....	48
II. B. 2. e. Les particules métalliques .....	49
II. B. 2. f. Les composés organiques (chromophores).....	50
II. B. 2. g. Les semiconducteurs.....	52
II. B. 2. h. Les filtres colloïdaux cristallins .....	53
II. B. 2. i. Les matériaux composites .....	54
II. B. 3. Les nanomatériaux testés en limitation optique sous forme de dépôt.....	54
II. B. 3. a. Les matériaux thermochromiques .....	54
II. B. 3. b. Films à base de matériaux composites .....	56
<b>III. Conclusions du chapitre I.....</b>	<b>56</b>
<b>CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des matériaux.....</b>	<b>60</b>
<b>I. Méthodes de caractérisation des nanomatériaux et des suspensions.....</b>	<b>60</b>
I. A. Diffraction des rayons X : DRX .....	60
I. B. Microscopie électronique à balayage : MEB.....	62
I. C. Microscopie électronique à transmission : MET .....	63
I. D. Mesure de surface spécifique : méthode BET .....	64
I. E. Analyse thermogravimétrique : ATG/ATD.....	66
I. F. Spectroscopie de photoélectrons XPS.....	67
I. G. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR .....	69
I. H. Etude de la stabilité des nanomatériaux en suspension.....	70
I. H. 1. Zétamétrie / Granulométrie laser .....	71
I. H. 2. Spectrophotométrie UV-Visible .....	72
<b>II. L'oxyde de niobium .....</b>	<b>73</b>
II. A. Les structures cristallographiques .....	73
II. B. Les différentes méthodes de synthèse .....	74
II. C. Les différentes morphologies et porosités .....	74
II. D. Les différentes applications .....	75
<b>III. Synthèse des nanomatériaux par voie sol-gel.....</b>	<b>76</b>
III. A. La méthode sol-gel .....	76

III. A. 1. Principe .....	76
III. A. 2. Mécanismes.....	78
III. A. 3. Utilisations / Applications .....	81
III. B. Préparation par voie sol-gel et caractérisation des matériaux à base de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	84
III. B. 1. Synthèse des matériaux Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et composites Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / NTC.....	84
III. B. 1. a. Démarche .....	84
III. B. 1. b. Description détaillée des synthèses .....	86
III. B. 1. c. Mise en suspension / Choix du solvant.....	89
III. B. 2. Caractérisations des matériaux pulvérulents et mise en suspension .....	90
III. B. 2. a. Matériaux pulvérulents .....	90
III. B. 2. b. Etude des suspensions .....	107
III. C. Résumé des caractérisations / influence des paramètres expérimentaux.....	114
III. D. Matériaux retenus.....	117
<b>IV. Conclusions du chapitre II .....</b>	<b>119</b>
<b>CHAPITRE III : Etude des propriétés non linéaires des suspensions de nanoparticules .....</b>	<b>122</b>
<b>I. Dispositifs de mesure des propriétés optiques non linéaires .....</b>	<b>122</b>
I. A. Mise en évidence de phénomènes non linéaires.....	122
I. A. 1. Mesure des non linéarités par la méthode du Z-scan .....	122
I. A. 1. a. Open Z-scan.....	123
I. A. 1. b. Close Z-scan .....	124
I. A. 2. Mesure de la vitesse de commutation par la méthode pompe-sonde .....	125
I. A. 2. a. Principe de la méthode pompe-sonde .....	125
I. A. 2. b. Montage pompe-sonde.....	126
I. A. 3. Visualisation en caméra ultra-rapide .....	126
I. B. Développement des bancs expérimentaux.....	127
I. B. 1. Banc n°1 : $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , $t_p = 160 \text{ ns}$ .....	127
I. B. 1. Banc n°2 : $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$ , $t_p = 500 \mu\text{s}$ .....	131
I. B. 2. Mise au point de la cellule de mesure .....	133
I. B. 3. Validation des bancs expérimentaux.....	135
<b>II. Mise en évidence des phénomènes non linéaires sur les suspensions de nanomatériaux .....</b>	<b>137</b>
II. A. Réponse des échantillons par l'open Z-scan .....	137
II. A. 1. Etude des suspensions : $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$ , $E = 10 \text{ mJ}$ , $t_p = 500 \mu\text{s}$ .....	137

II. A. 2. Etude des suspensions : $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ; $E = 2\text{mJ}$ ; $t_p = 160 \text{ ns}$ .....	140
II. A. 2. a. Effet du solvant.....	141
II. A. 2. b. Comparaison des suspensions contenant des nanomatériaux à base de NTC. Influence de la température de calcination .....	142
II. A. 2. c. Comparaison des suspensions contenant des nanomatériaux issus des différentes synthèses utilisant l'alcoxyde comme précurseur. Echantillons non cristallisés, non calcinés .....	143
II. A. 2. d. Influence de la nature des nanomatériaux en suspension.....	144
II. A. 2. e. Influence de la « concentration » des nanomatériaux en suspension.....	145
II. A. 2. f. Influence de la stabilité des suspensions .....	147
II. B. Réponse des échantillons par le close Z-scan .....	149
II. B. 1. Etude de la variation de l'indice de réfraction du solvant .....	149
II. B. 2. Etude de la variation de l'indice de réfraction des suspensions .....	153
II. C. Mesure de la vitesse de commutation par la méthode pompe-sonde .....	154
II. D. Observation des phénomènes non linéaires par visualisation en imagerie rapide .	157
<b>III. Corrélation entre les propriétés optiques et les propriétés physico-chimiques des nanoparticules .....</b>	<b>160</b>
III. A. Influence de la nature chimique ou physique des particules.....	161
III. B. Influence de la morphologie.....	161
III. C. Influence de la surface spécifique/taille des nanomatériaux/dispersion .....	162
III. D. Influence de l'effet de surface/état et composition de surface .....	163
III. E. Influence de la cristallinité des matériaux .....	166
III. F. Couplage $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /Nanotubes de carbone .....	166
<b>IV. Conclusions du chapitre III .....</b>	<b>168</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>169</b>
Annexes .....	173
Références bibliographiques .....	187
Liste des communications scientifiques.....	195
Résumé .....	195

## Introduction générale

Le large développement des sources laser a été à l'origine d'avancées technologiques majeures dans l'instrumentation, l'industrie, le domaine médical, la recherche... L'utilisation croissante de sources laser aussi bien dans le domaine civil que militaire n'est cependant pas sans risque. La faible divergence du faisceau ainsi que les fortes densités de puissance transportées peuvent représenter un danger notamment pour l'œil humain et pour les détecteurs des systèmes d'observation.

Afin de protéger les yeux ou les détecteurs de l'éblouissement et de l'endommagement, il est donc nécessaire de développer un système visant à diminuer l'intensité laser dès lors qu'elle dépasse des valeurs critiques. L'introduction d'un milieu réagissant à l'intensité du rayonnement au sein de la chaîne optique permettrait donc de diminuer de façon réversible la transmission du rayonnement.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour un bon limiteur optique, et ces paramètres dépendent en particulier de la nature de l'agression : les mécanismes de limitation varient en fonction de la stimulation et un limiteur optique pourra être idéal contre des impulsions picoseconde tout en se révélant inefficace pour les impulsions plus longues, et vice-versa. De même, un limiteur optique pourra être efficace face à des émissions dans le visible, et inutilisable pour une protection dans l'infrarouge. L'intensité de l'impulsion laser est également un paramètre important. Une énergie très intense conduira à des fluences élevées au niveau du détecteur et dans ce cas, l'amplitude de la réponse non linéaire doit être élevée.

Il n'existe donc pas de système idéal pouvant être efficace pour toutes les longueurs d'ondes à la fois, mais aussi pour toutes les durées d'impulsions et toutes les énergies possibles. Un limiteur idéal serait donc composé de la succession de dispositifs présentant des réponses optiques différentes en fonction de la stimulation.

L'objectif de ce travail est donc de mettre au point un système de limitation optique en vue de protéger des systèmes d'observation opérant dans l'infrarouge contre des rayonnements laser malveillants émettant entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ .

Dans ce manuscrit, nous proposons un limiteur optique sous forme de suspension de nanomatériaux. Afin de permettre une utilisation optimale du système d'observation entre 8 et 12  $\mu\text{m}$  (bande III) correspondant à la gamme de longueurs d'ondes émises par les lasers utilisés, il est impératif que le système de limitation introduit soit transparent dans l'infrarouge. Contrairement aux systèmes solides (dépôts, films, couches minces, ...) qui peuvent être localement irréversiblement dégradés, un système liquide présente l'avantage d'être perpétuellement régénéré par les phénomènes de convection thermique se produisant au sein du liquide. Les nanomatériaux, de taille très inférieure à la longueur d'onde du laser, introduits dans le milieu présentent de plus l'avantage de ne pas diffuser le rayonnement pour des conditions standard d'utilisation.

Il a été décidé de travailler avec des nanomatériaux à base de pentoxyde de niobium. Afin de réaliser un limiteur optique, il est important de maîtriser les paramètres de synthèse des nanomatériaux jusqu'à leur mise en suspension dans un milieu liquide, dans le but de pouvoir corréler leurs caractéristiques à l'échelle nanométrique à leurs propriétés optiques à l'échelle macroscopique. La voie de synthèse retenue est la méthode sol-gel, qui présente de nombreux avantages : elle permet notamment d'obtenir des oxydes métalliques présentant des propriétés particulières à température modérée voire ambiante en apportant une adaptabilité et une grande souplesse quant à leur mise en œuvre.

Ce manuscrit se divise ainsi en trois parties. Le premier chapitre concerne l'état de l'art dans le domaine de la limitation optique. Les différents mécanismes non linéaires pouvant être utilisés pour la limitation optique sont présentés ainsi que les études disponibles dans la littérature ouverte. Nous verrons que les études menées concernent la protection de l'œil et ont de ce fait été réalisées avec des lasers émettant dans le visible ou l'infrarouge proche. Les exigences pour la protection de capteurs dans l'infrarouge entre 8 et 12  $\mu\text{m}$  sont très différentes et nous verrons qu'il existe peu d'études dans ce domaine.

Le second chapitre de ce manuscrit est consacré à l'élaboration de nanomatériaux par la méthode sol-gel, à leur caractérisation physico-chimique, ainsi qu'à leur intégration dans un liquide afin de former une suspension. L'insertion de ces suspensions dans un dispositif permettant l'étude de leur comportement non linéaire face à un rayonnement infrarouge est également discutée. La difficulté majeure de cette étude a été de trouver un solvant transparent dans l'infrarouge et de mettre au point des suspensions stables dans le temps.

Le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit permet au lecteur de découvrir les techniques mises en œuvre afin de mettre en évidence et de mesurer les effets non linéaires des nanomatériaux préparés et étudiés au second chapitre. Les bancs optiques spécialement mis au point pour l'étude des effets non linéaires en bande III de l'infrarouge sont ainsi présentés. Les résultats obtenus sont discutés afin de tenter de définir les paramètres de synthèse des nanomatériaux et leurs caractéristiques physico-chimiques spécifiques ayant une influence notable sur leur réponse optique. Nous verrons que les systèmes qui se distinguent largement sont constitués de nanotubes de carbone associés à des nanoparticules d'oxydes de niobium.

Enfin, la conclusion ouvre une discussion globale sur ce sujet, sur les principaux mécanismes non linéaires observés et sur les résultats obtenus sur les suspensions de nanoparticules. Des pistes seront ainsi proposées pour une amélioration des systèmes mis en œuvre au cours de cette thèse.

## CHAPITRE I : Revue Bibliographique

---

I. La limitation optique	4
I. A. La menace laser	4
I. A. 1. Les sources laser et leurs applications	5
I. A. 2. La mesure optronique (MO)	7
I. A. 3. La contre-mesure optronique (CMO)	9
I. A. 4. La contre-contre mesure optronique (CCMO)	11
I. B. Les mécanismes d'optique non linéaire	15
I. B. 1. Introduction	15
I. B. 2. Equation de polarisation	16
I. B. 3. Phénomènes non linéaires pour la limitation optique	17
I. B. 4. Généralités sur les faisceaux Gaussiens	28
I. B. 5. Technique du Z-scan et théorie	31
II. Les nanomatériaux et la limitation optique	33
II. A. Les nanomatériaux	33
II. A. 1. Généralités / Définitions	33
II. A. 2. Les principales voies d'élaboration des nanomatériaux	38
II. B. Les nanomatériaux pour la limitation optique	40
II. B. 1. Candidats pour la limitation optique	40
II. B. 2. Les nanomatériaux testés en limitation optique en suspension : limiteurs liquides	42
II. B. 3. Les nanomatériaux testés en limitation optique sous forme de dépôt	54
III. Conclusions du chapitre	56

---

## CHAPITRE I : Revue Bibliographique

Le développement de sources lasers de plus en plus compactes et énergétiques émettant des impulsions brèves mais intenses a rendu impérative la mise au point d'une protection adaptée en vue de protéger l'œil humain ou encore les capteurs situés dans un système d'observation, comme par exemple une caméra numérique, face à un rayonnement trop intense. La faible divergence des faisceaux laser, la forte densité de puissance et la focalisation pouvant se produire au sein des systèmes d'observation représentent un danger potentiel pour ces capteurs, qu'ils soient biologiques comme l'œil ou manufacturés comme les détecteurs. L'introduction d'un milieu réagissant à l'intensité du rayonnement au sein de la chaîne optique permettrait donc de diminuer de façon réversible la transmission du rayonnement.

Dans ce chapitre seront présentés les mécanismes physiques non linéaires pouvant être envisagés pour diminuer ou bloquer un rayonnement. Différentes solutions sont présentées et discutées, notamment des options chimiques permettant de mettre au point un matériau pouvant être utilisé comme limiteur optique.

### I. La limitation optique

Le concept de limitation optique s'applique dès lors que l'on envisage de réduire l'intensité d'un rayonnement arrivant sur un détecteur. Il concerne aussi bien la protection des yeux face au rayonnement solaire, celle d'un opérateur travaillant dans un atelier de soudure que la protection de capteurs. Dans le cas particulier des applications militaires, le danger provient de sources lasers, émettant un rayonnement extrêmement directif et puissant. Nous présenterons ainsi les lasers de manière générale et plus spécifiquement dans le cadre de l'application militaire dédiée à la contre-mesure optronique. Les dispositifs envisagés pour la protection des capteurs et des yeux dans le domaine du visible seront brièvement présentés et nous montrerons les spécificités et les enjeux de la protection de capteurs dans l'infrarouge moyen.

#### I. A. La menace laser

La base de la théorie du laser a été établie par A. Einstein en 1917. Celui-ci, étudiant l'équilibre entre le rayonnement électromagnétique et un ensemble d'atomes à la température  $T$ , montra que pour retrouver la formule de Planck pour le corps noir, il fallait introduire un terme supplémentaire à l'absorption et à l'émission spontanée : l'émission stimulée. Suite aux articles d'Einstein, de nombreux physiciens s'intéressent à ce problème tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental, ce qui a conduit à l'observation du phénomène d'amplification stimulée par les équipes de C. Townes, J. Gordon et H. Zeiger (Etats-Unis) et de Basov et Prokhorov (URSS)<sup>1</sup>. Le premier laser, acronyme de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, a été mis au point en 1960 par T. Maiman<sup>2</sup>. A partir de cette date, l'utilisation du laser a connu un essor considérable.

---

<sup>1</sup> Sources Laser, J.-L. M. G. Brassart, J.-P. Pocholle, Techniques de l'Ingénieur

<sup>2</sup> Stimulated optical radiation in ruby, T. H. Maiman, Nature, 1960, 187

## I. A. 1. Les sources laser et leurs applications

### I. A. 1. a. Caractéristiques des lasers

L'un des avantages décisifs des lasers par rapport aux autres sources lumineuses est la possibilité d'obtention de rayonnements très directifs et quasi-monochromatiques. Ceci permet d'optimiser un éclairage de cible même à longue distance avec une concentration en énergie conséquente. Les lasers présentent des caractéristiques extraordinaires : densités d'énergie élevées, finesse spectrale, précision angulaire et en distance, stabilité en longueur d'onde et capacité d'émettre en continu ou en mode impulsionnel<sup>3</sup>.

Ces caractéristiques permettent donc des applications variées suivant les longueurs d'onde d'émission, ce qui explique que les lasers sont utilisés pour le transfert d'informations (lecture et enregistrement de support optique numérique, télécommunication par réseaux de fibres optiques, mesure de distance par télémétrie, étude de l'atmosphère par Lidar, télédétection), pour l'industrie (soudure, découpe et perçage de matériaux, décapage de surface, imprimerie, thermographie infrarouge), pour des applications médicales (chirurgie, ophtalmologie, dermatologie), pour l'étude de l'interaction avec les matériaux, pour le plaisir de nos yeux (spectacles de lasers) et aussi dans le domaine militaire (arme anti-missile, par exemple). Les lasers peuvent alors être utilisés dans le domaine de la contre-mesure afin d'éblouir, d'endommager ou de détruire les dispositifs optroniques du camp adverse.

### I. A. 1. b. La propagation du rayonnement laser

L'ensemble du spectre électromagnétique qui s'étend d'une fréquence de  $10^5$  à  $10^{21}$  Hz peut être divisé en grandes catégories qui vont des ondes gamma aux ondes radio (Figure 1).

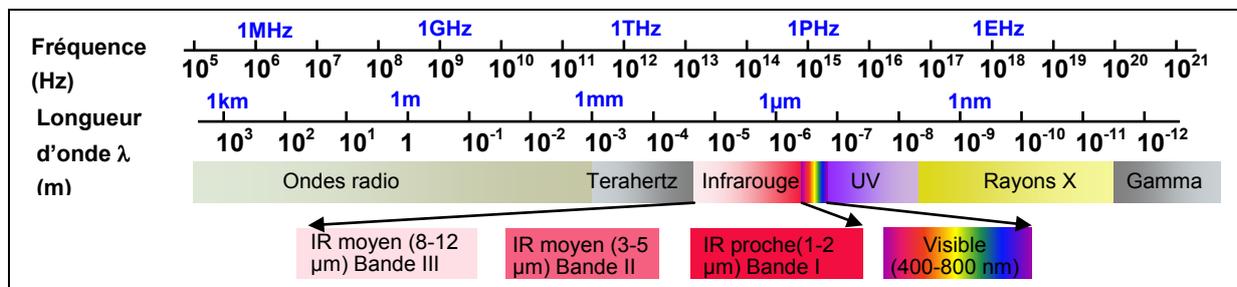


Figure 1 : spectre électromagnétique

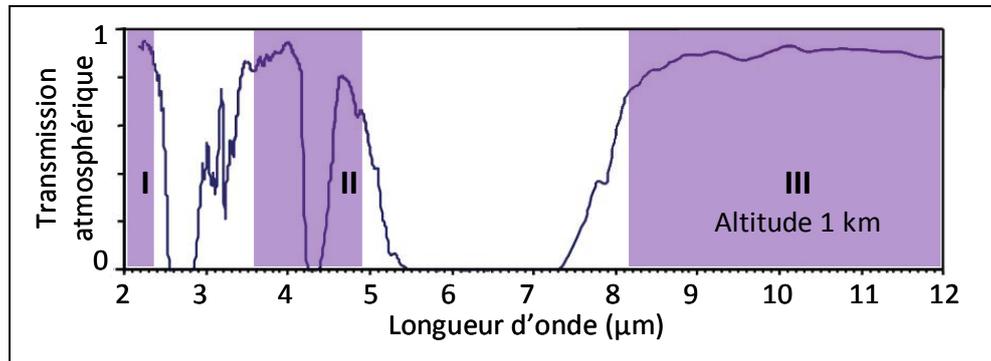
Certains constituants de l'atmosphère tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'ozone, le protoxyde d'azote et le méthane absorbent une partie du rayonnement limitant ainsi sa propagation.

Si l'on se concentre sur la partie du spectre concernant l'infrarouge, nous constatons qu'il est divisé en plusieurs bandes spectrales principales dans lesquelles le rayonnement est transmis :

- L'infrarouge proche (bande I)  $1 \mu m < \lambda (\mu m) < 2 \mu m$
- L'infrarouge moyen (bande II)  $3 \mu m < \lambda (\mu m) < 5 \mu m$
- L'infrarouge moyen (bande III)  $8 \mu m < \lambda (\mu m) < 12 \mu m$

<sup>3</sup> Optronique, J. Dansac, Techniques de l'Ingénieur

La Figure 2 présente (en violet) les bandes de transmission dans le domaine de l'infrarouge pour une épaisseur d'atmosphère traversée de 1km.



**Figure 2 : bandes de transmission atmosphérique**

La bande I présente de très bonnes performances quant à la transmission atmosphérique et quant au rayonnement émis par des corps portés à des températures allant de 1000 à 2000 K. Cette bande spectrale est utilisée en analyse spectrale (domaine civil) ou en détection et guidage de missiles (domaine militaire).

La bande II est fortement exploitée dans le domaine militaire depuis les années 70 car elle permet de détecter des corps chauffés à des températures moyennes de 600 K. Il est par exemple possible de reconnaître le profil d'un objet du fait de l'émissivité due à son rayonnement thermique.

La bande III permet d'observer les corps à des températures voisines de 300 K. Cette bande spectrale est donc particulièrement intéressante pour la détection d'intrus et pour l'imagerie infrarouge passive de jour comme de nuit.

En dehors de ces trois bandes spectrales, le rayonnement infrarouge est absorbé par les différents gaz de l'atmosphère.

#### I. A. 1. c. Les différentes catégories de lasers

Les lasers sont classés en six familles suivant la nature du milieu excité : les lasers à solides, les lasers à colorants, les lasers à gaz, les lasers à semi-conducteurs, les lasers à électrons libres et les lasers à fibres. Les lasers actuels émettent dans de nombreuses gammes de longueurs d'ondes. Pour des lasers conventionnels utilisés en laboratoires, tels que les lasers à solides Nd:YAG émettant principalement à 1,06  $\mu\text{m}$ , il est possible d'utiliser des filtres afin de protéger l'œil de l'utilisateur. Pour les oscillateurs paramétriques optiques OPO <sup>4</sup>, les lasers à gaz HF-DF, les lasers à fibres <sup>5</sup>, les longueurs d'onde varient entre 1,5 et 5  $\mu\text{m}$ . Pour les lasers à gaz tels que les lasers à CO<sub>2</sub>, pour lesquels les longueurs d'onde de 10,6  $\mu\text{m}$  et ses sous multiples sont obtenues, il est également possible d'introduire des filtres interférentiels dans la cavité, ce qui conduit à l'obtention de laser accordable en fréquence et produisant un rayonnement pouvant évoluer entre 5 et 12  $\mu\text{m}$ . Les lasers sont également classés en plusieurs groupes correspondant à des conditions de sécurité différentes (Annexe 1) .

<sup>4</sup> High repetition rate mid-infrared laser source, M. Schellhorn, M. Eichhorn, C. Kieleck, A. Hirth, C. R. Physique, 2007, 8

<sup>5</sup> Thèse D. Gruppi, Étude de sources laser impulsionnelles haute cadence pour l'infrarouge utilisant la conversion Raman dans les fibres optiques, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2008

## I. A. 2. La mesure optronique (MO)

L'optronique est un domaine technique désignant des concepts et des équipements liés à la fois à l'optique et l'électronique. Il s'applique donc aussi bien aux équipements utilisés dans le visible qu'à ceux utilisés dans l'infrarouge. Le terme a été utilisé pour la première fois il y a une quarantaine d'années et concerne principalement les systèmes de défense utilisés dans le domaine militaire, bien que les dispositifs optroniques équipent également le domaine spatial, le domaine aéronautique, celui des télécommunications et de l'industrie <sup>3</sup>.

La mesure optronique est employée pour caractériser des scènes civiles ou militaires. Elle permet d'apporter une meilleure connaissance du champ de bataille notamment par l'utilisation de caméras fonctionnelles de jour, à travers la fumée, à travers le brouillard ou encore de nuit. Ces systèmes sont utilisés aussi bien au sol que dans les airs pour améliorer l'aide à la décision à partir de l'observation, mais leur grande précision permet de les employer pour la reconnaissance et l'identification de cible et le guidage d'armes <sup>6</sup>.

Le domaine de l'optronique peut être scindé en deux catégories : l'optronique passive et l'optronique active. Dans le premier cas, un rayonnement naturel est collecté dans le but d'enregistrer des informations (imagerie, détection d'aérosols). Dans le cas de l'optronique active, un rayonnement lumineux artificiel est utilisé pour illuminer une scène (détection d'optique pointée, contre-mesure).

L'optronique est une science large ouverte à plusieurs domaines : celui de la physique pour la compréhension des interactions rayonnement-matière, mais aussi celui de la chimie des matériaux pour la réalisation des capteurs.

### I. A. 2. a. Les systèmes optroniques

Les systèmes optroniques possèdent des composants optiques ainsi que des composants électroniques nécessaires au traitement du signal et des images.

Généralement, et de manière simplifiée, un système optronique est composé d'une fenêtre d'entrée ayant subi des traitements de surface, d'optiques d'imagerie, d'un détecteur, d'une électronique de conditionnement du signal ainsi que d'un écran de visualisation (Figure 3). L'objectif du dispositif est de permettre une observation afin de recueillir des informations.

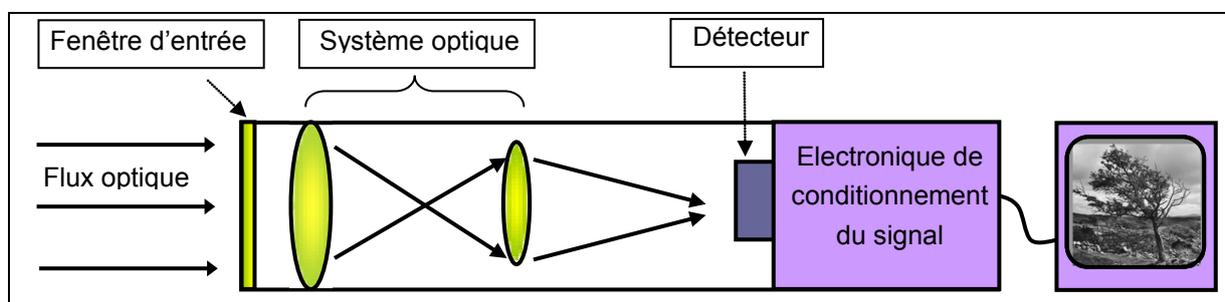


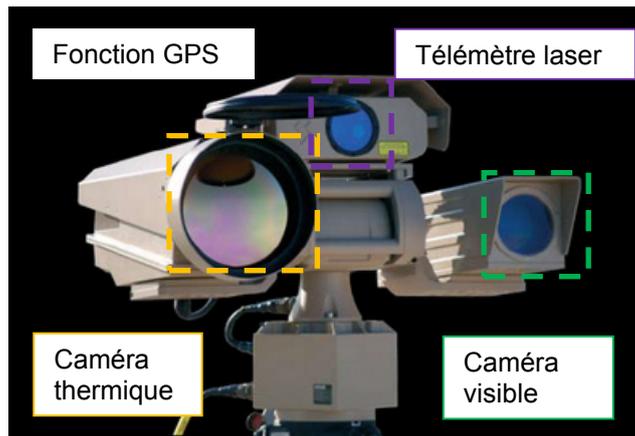
Figure 3 : dispositif optronique

<sup>3</sup> Optronique, J. Dansac, Techniques de l'Ingénieur

<sup>6</sup> Livre Blanc : bilan des forces et des faiblesses de l'optique en France, Chapitre 6, Rapport effectué pour le compte du Ministère de la Jeunesse, de l'Education Nationale et de la Recherche

La composition du détecteur (aussi appelé capteur) détermine la plage de longueur d'onde dans laquelle il peut être utilisé (visible ou infrarouge). Il est à noter que les avancées technologiques permettent d'utiliser les systèmes optroniques dans de nombreux domaines civils : comme aide à la conduite automobile par temps de brouillard, pour contrôle et analyse de fuites et de déperditions thermiques et pour la sécurité anti-incendies.

Pour assurer une meilleure sécurité et/ou surveillance, différents types de détecteurs sont souvent associés afin de collecter des informations complémentaires. De tels dispositifs sont commercialisés et utilisés (Figure 4).



**Figure 4 : systèmes d'observation et de positionnement pour applications de sécurité et de surveillance (société FLIR)**

Afin de permettre une analyse par tout temps (jour/nuit/brouillard) une caméra infrarouge, également appelée caméra thermique, est combinée à une caméra fonctionnant dans le spectre visible. En fonction des constituants (optiques, détecteurs), ces caméras ont des gammes de sensibilités différentes, elles présentent également différents niveaux de vulnérabilité face à un rayonnement intense et hostile.

#### I. A. 2. b. Les capteurs optroniques

Dans le cas des systèmes d'observation, le capteur est l'élément central qui permet l'acquisition du signal et qui le convertit en image.

Il en existe deux grandes familles :

- les détecteurs thermiques dont le principe repose sur l'absorption d'énergie qui provoque un couplage thermique. C'est le cas des détecteurs pyroélectriques pour lesquels la résistivité varie avec la température et provoque une variation du signal électrique issu du capteur.
- les détecteurs quantiques servent à convertir un rayonnement électromagnétique (UV, visible ou IR) en un signal électrique analogique : le signal délivré est proportionnel au nombre de photons reçus. C'est le cas des détecteurs photovoltaïques ou photoconducteurs.

Le signal est ensuite amplifié, puis numérisé par un convertisseur analogique-numérique et enfin traité pour obtenir une image numérique.

Ces capteurs possèdent tous une composition chimique différente, ce qui a une influence sur leur fonctionnement ainsi que sur leur sensibilité à l'éblouissement. Des données sur les plages de

fonctionnement sont fournies par les constructeurs, cependant elles ne permettent pas de connaître le seuil d'endommagement des détecteurs sous irradiation laser. Des études ponctuelles sur ce sujet existent, elles sont réalisées par les instituts ou laboratoires qui étudient la contre-mesure<sup>7, 8, 9, 10</sup>. Il est donc difficile de rassembler de manière exhaustive les seuils d'endommagement des détecteurs utilisés pour l'observation dans différentes bandes.

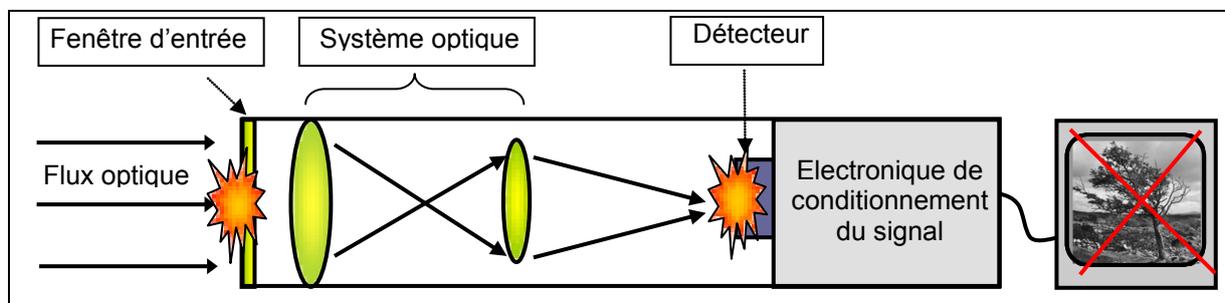
### I. A. 3. La contre-mesure optronique (CMO)

La contre-mesure concerne toutes les opérations permettant de neutraliser les détecteurs adverses. Elle peut être de nature électronique, en brouillant les émissions radios, électromécanique, afin de brouiller les radars, ou pyrotechniques contre les détecteurs optroniques. Pour endommager les détecteurs optroniques, un rayonnement suffisamment énergétique tel que celui fourni par les lasers est utilisé. Ce rayonnement émet dans la bande de sensibilité du capteur. En fonction de l'intensité du laser, les contre-mesures optroniques peuvent être divisées en deux catégories :

- les menaces de basse énergie permettent de brouiller les capteurs
- les menaces de moyenne énergie permettent de détruire les capteurs

Il existe également des systèmes de contre-mesure optronique de « leurrage » dont le but est de tromper un système de détection en se faisant passer pour cible sans être pour autant équipé de dispositifs d'endommagement.

Dans les systèmes optroniques, certaines parties telles que la fenêtre d'entrée et le détecteur (Figure 5) sont plus vulnérables lorsqu'elles sont soumises à un flux laser intense.



**Figure 5 : dispositif optronique et endommagement du détecteur par un flux optique intense**

En fonction de la longueur du rayonnement arrivant sur le système, deux situations sont possibles :

<sup>7</sup> Thèse O. Muller, Etude des effets d'irradiations pulsées intenses sur des cibles de silicium considéré en tant que matériau de base pour détecteurs optiques, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1994

<sup>8</sup> Thèse T. Vogt, Effets d'irradiations laser intenses sur le tellure de cadmium mercure: Application à la destruction de caméras infrarouges, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1995

<sup>9</sup> Thèse J.-P. Moeglin, Irradiation laser dans la bande de photodétecteurs Si. Mesures des caractéristiques photoélectriques et semiconductrices, Université de Haute Alsace, 1998

<sup>10</sup> Thèse N. Hueber, Etude du comportement d'un capteur CCD au silicium sous irradiation laser dans la bande spectrale de sensibilité, Université de Haute Alsace, 2007

- si le rayonnement incident est dans la bande de transmission des optiques, alors il se propagera jusqu'au détecteur, risquant de l'éblouir ou même de le détruire, en fonction de la valeur du flux optique et de la tenue à l'endommagement du détecteur.
- si le rayonnement incident est en dehors de la bande de transmission des optiques, alors il sera absorbé par la première fenêtre rencontrée. Un flux optique élevé peut conduire à la dégradation des optiques.

Les études menées à l'Institut de recherches franco-allemand Saint Louis (ISL) ont permis de mettre en évidence la menace représentée par un rayonnement laser et des mesures d'éblouissement et d'endommagement de capteurs ont été réalisées <sup>11, 12, 13</sup>.

Cependant, la menace laser ne concerne pas uniquement les dispositifs optiques. Que ce soit pour des applications civiles ou militaires, le risque de recevoir accidentellement ou intentionnellement un rayonnement laser dans l'œil existe. Des cas d'éblouissement de pilotes de lignes par pointeur laser visible ont été rapportés en Polynésie et au Canada et auraient pu conduire à de graves accidents. Des aveuglements ont également été provoqués par l'utilisation de lasers en boîtes de nuit. Dans le domaine scientifique, les accidents liés à l'utilisation de lasers sont très fréquents.

Les risques présentés par les lasers dépendent de leur longueur d'onde, de leur puissance, de leur durée d'impulsion, de la fréquence de répétition mais surtout de la physique d'interaction avec la matière. L'absorption d'un rayonnement par les tissus biologiques produit un échauffement qui peut avoir des conséquences dramatiques. Si le faisceau est intense et localisé, il conduit à un échauffement thermique des cellules pouvant provoquer leur éclatement. Par la conduction thermique, l'échauffement peut se propager aux cellules environnantes conduisant à des lésions de type brûlure.

#### La menace spécifique dans le visible

L'œil est particulièrement vulnérable, de par sa composition chimique et les seuils de lésion dépendent principalement de la durée d'exposition. Les rayonnements visibles et proche infrarouges sont transmis par la cornée et le cristallin focalise le faisceau sur une zone très petite de la rétine. Une atteinte de la rétine par un faisceau laser de quelques mW peut entraîner une perte partielle ou totale de l'acuité visuelle. Au-delà du seuil de lésion, des impulsions d'une durée inférieure à la nanoseconde conduisent à des effets acoustiques transitoires. Pour les impulsions dont la durée varie de quelques millisecondes à quelques secondes, les effets thermiques sont prédominants. Les effets photochimiques sont présents pour les durées d'exposition plus importantes.

Des expérimentations ont été mises au point pour évaluer le comportement de différents tissus face à un éclairage. La norme NF EN 60825-1 permet d'indiquer les valeurs d'exposition maximale permise (EMP) qui définissent les valeurs d'énergie maximale auxquelles les tissus (peau ou œil) peuvent être exposés sans subir de dommage. Des valeurs d'EMP pour la cornée sont données dans le traité « sources laser » de la revue Techniques de l'Ingénieur <sup>1</sup>. Ces

---

<sup>11</sup> Protection optique en bandes II et III, F. Lacroix, J-P. Moeglin, M. Comet, D. Spitzer, M-R. Schäfer, Rapport interne ISL, 2006

<sup>12</sup> Nouvelles méthodes de protection des détecteurs contre un rayonnement laser, M. Schellhorn, A. Sonntag, Rapport interne ISL RV 210/2001F, 2001

<sup>13</sup> New Si Detector Hardening Process against Laser Irradiation, J.-P. Moeglin, Opt. Laser Eng., 2002, 38

<sup>1</sup> Sources Laser, J.-L. M. G. Brassart, J-P. Pocholle, Techniques de l'Ingénieur

mesures sont réalisées sur un banc référencé sous le protocole RSG19, également connu sous le nom Banc OTAN<sup>14</sup>. Ce dernier reproduit schématiquement les conditions d'une agression par un laser visible ou infrarouge proche et permet de comparer les résultats obtenus par différents laboratoires.

#### La menace spécifique en bande I (1-2 $\mu\text{m}$ ) et II (3-5 $\mu\text{m}$ )

La bande spectrale comprise entre 3-5  $\mu\text{m}$  est principalement utilisée dans le domaine militaire et permet, entre autres, de suivre la trajectoire d'aéronefs. Plusieurs lasers tels que les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) ou bien les lasers à effet Raman ont été développés afin d'atteindre ces longueurs d'onde dans le but de brouiller les capteurs des systèmes d'observation.

Cependant les données sur ces lasers ainsi que les seuils d'endommagement des capteurs sont sensibles et ne sont pas publiées. Contrairement au domaine du visible, il n'existe pas de banc OTAN normalisé dans ces gammes de longueur d'onde.

#### La menace spécifique en bande III (8-12 $\mu\text{m}$ )

Le principal laser émettant en bande III est le laser à gaz  $\text{CO}_2$ . Sa raie principale d'émission est située à 10,6  $\mu\text{m}$  mais l'utilisation d'un réseau permet de faire varier la longueur d'onde entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ . Il est utilisé pour la découpe de matériaux divers (métaux, plastiques, alliages réfractaires), soudage de métaux et plastiques, traitements thermiques et en chirurgie (odontologie, ORL...). Une spécificité de ce laser est l'importante énergie développée en régime continu ou quasi-continu. En régime déclenché, de fortes puissances crêtes sont obtenues.

Dans l'infrarouge entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ , la plupart des matériaux absorbent le rayonnement, c'est le cas des métaux, du verre, des plastiques, de l'eau. La cornée de l'œil comportant un milieu aqueux, elle absorbe le rayonnement et il ne peut pas se propager jusqu'à la rétine. En dehors des risques de brûlure pour la peau ou de l'endommagement des matériaux, le danger concerne donc les systèmes conçus spécifiquement pour ces longueurs d'ondes et qui sont donc équipés de matériaux transparents pour l'infrarouge. Les solides connus pour leur transparence à 10,6  $\mu\text{m}$  sont les sels de chlorure de potassium (KCl) et de bromure de potassium (KBr), les cristaux de sélénure de zinc (ZnSe) et de germanium (Ge) ainsi que le diamant. Les liquides connus pour leur transparence à 10,6  $\mu\text{m}$  sont beaucoup moins nombreux, il s'agit du sulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ).

Comme dans le cas de la bande II, les valeurs des seuils d'endommagement des détecteurs font l'objet d'études mais ne sont pas publiées dans la littérature ouverte.

### **I. A. 4. La contre-contre mesure optronique (CCMO)**

La contre-contre mesure optronique concerne la mise en place de dispositifs permettant de protéger les appareils optroniques de la contre-mesure optronique. En d'autres termes, il s'agit de développer une protection contre les contre-mesures optroniques.

---

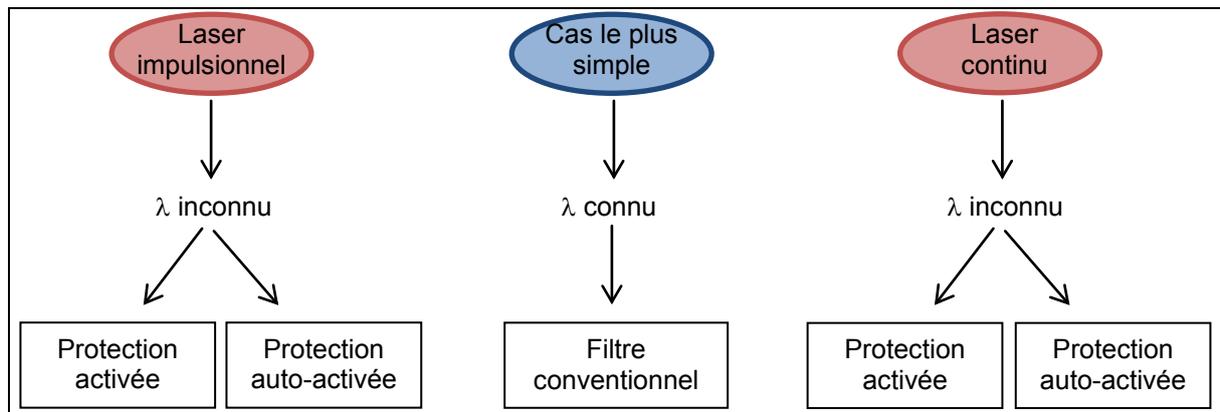
<sup>14</sup> Thèse N. Izard, Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique, Université de Montpellier, 2004

I. A. 4. a. Systèmes de limitation optique

La complexité de la menace laser provient de sa versatilité, différentes longueurs d'onde et différentes durées d'impulsion pouvant être émises : il est donc nécessaire de mettre au point des systèmes de protection pour les capteurs optiques qui soient efficaces pour une large plage de longueur d'onde.

En plus de la question de la longueur d'onde émise, il faut également prendre en compte la durée d'impulsion. Les lasers actuels peuvent émettre des impulsions allant de la femtoseconde jusqu'à atteindre une émission en continu. Bien évidemment, les systèmes de protection doivent également être adaptés à la durée d'impulsion.

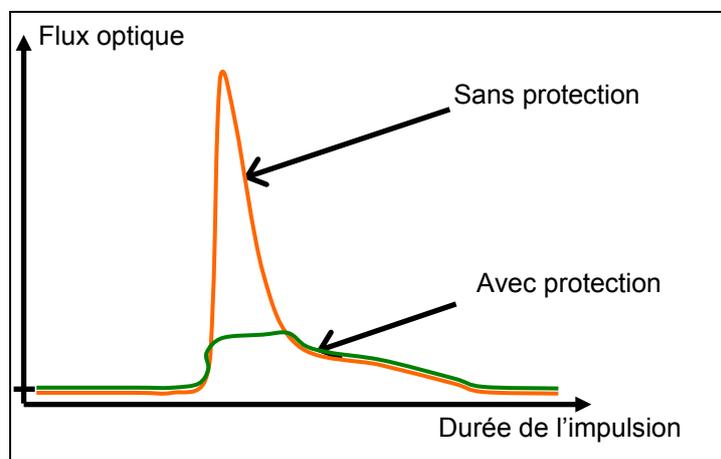
Le schéma suivant (Figure 6) présente les différents cas de menace laser :



**Figure 6 : la contre-mesure optronique**

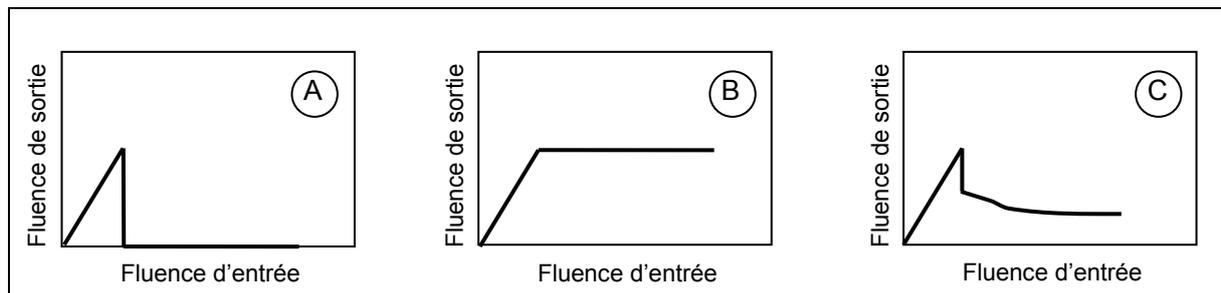
Un des cas les plus simple est celui pour lequel la longueur d'onde et le profil temporel de l'onde électromagnétique sont connus. Il est alors possible d'utiliser des filtres adaptés. Des diaphragmes mécaniques associés à des détecteurs sont les systèmes les plus efficaces pour « couper » un rayonnement. Cependant ils ne sont pas assez rapides dans la plupart des cas et ils nécessitent de plus un système de détection afin de déclencher l'obturation du diaphragme.

La Figure 7 est un exemple de profil temporel obtenu pour un laser à gaz CO<sub>2</sub> émettant à 10,6 μm en mode TEA (excitation transverse), de durée d'impulsion variant en fonction des paramètres internes. La courbe orange correspond au profil temporel du laser en l'absence de protection.



**Figure 7 : profil temporel d'une impulsion laser (exemple laser CO<sub>2</sub>)**

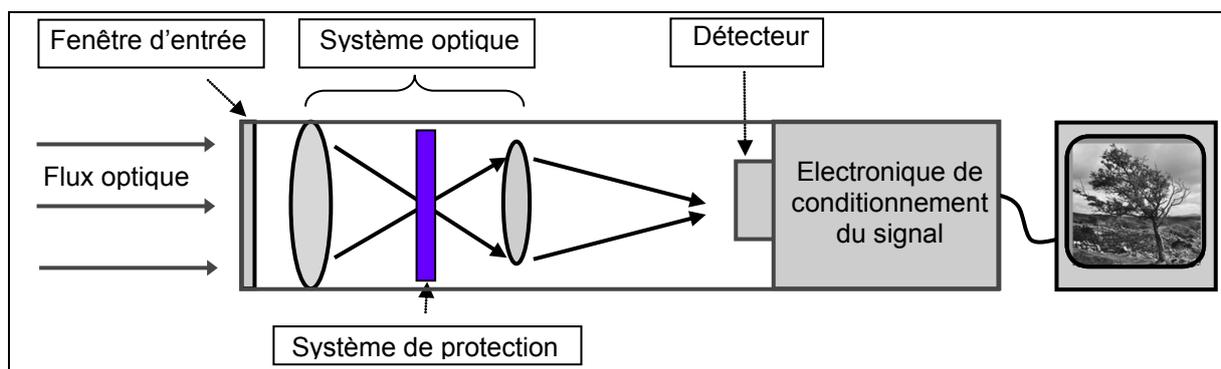
La courbe verte correspond au profil temporel attendu après l'introduction d'un élément de protection. Dans le cas idéal, l'introduction d'un élément en amont du capteur permettrait de modifier le profil temporel de l'impulsion en écrêtant les énergies trop élevées pour celui-ci. Il existe deux types de dispositifs passifs pour contrôler l'amplitude d'un signal. Il s'agit des commutateurs optiques et des limiteurs optiques. Un commutateur optique passif idéal ou auto-activé est un dispositif optique non linéaire qui est activé à une intensité donnée, ou à un seuil de fluence déterminé, au-delà duquel le dispositif devient totalement opaque (Figure 8a). En revanche, un limiteur optique idéal présente une transmission linéaire en dessous du seuil, mais au dessus du seuil, l'intensité de sortie est maintenue constante (Figure 8b). Des schémas de la réponse optique de tels dispositifs en fonction de la fluence d'entrée sont présentés en Figure 8 <sup>15</sup>.



**Figure 8 : réponse optique d'un commutateur optique idéal (A) d'un limiteur optique idéal (B) et réponse réaliste d'un commutateur optique (C) en fonction de la fluence d'entrée**

Dans le cas réaliste, le profil spatial et temporel de l'impulsion laser modifie la réponse d'un commutateur. Dans ce cas, le seuil d'activation est moins bien défini et la fluence de sortie n'est pas maintenue à une valeur constante. L'énergie contenue dans le pic principal risque de traverser le dispositif avant son activation, conduisant à une réponse intermédiaire entre celle d'un limiteur optique et celle d'un commutateur idéal (Figure 8c).

La Figure 9 présente un dispositif optronique avec l'introduction de protections au niveau de la fenêtre d'entrée et au niveau du système optique.



**Figure 9 : dispositif optronique avec introduction d'éléments protecteurs**

<sup>15</sup> A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, L. W. Tutt, T. F. Boggess, Progress in Quantum Electronics, 1993, 17

Un système optique dénué de commutateur peut être ébloui jusqu'à être endommagé lorsque le flux optique incident est supérieur au seuil d'endommagement des différents composants. Dans le cas de l'éblouissement, le système est inopérant durant un certain laps de temps, mais son intégrité n'est pas atteinte. Dans le cas d'un endommagement, la structure du capteur est localement détruite, ce qui peut signifier la fin de la transmission de l'information et rend le dispositif optronique inutilisable.

Lorsqu'un commutateur optique est intégré dans la chaîne optique, il va écrêter les flux élevés, ce qui aura pour effet de protéger les composants optiques et électroniques situés en aval de la chaîne.

Un bon limiteur optique aura les propriétés suivantes :

- il doit être constitué d'un matériau ayant des propriétés optiques ou thermiques (transmission, diffusion, absorption) dépendantes de l'intensité ou de la fluence laser
- ces propriétés doivent être réversibles
- la durée de commutation doit être rapide
- le seuil de commutation doit être faible, ce qui se traduit physiquement par de fortes non linéarités
- il doit supporter des densités d'énergies élevées

On placera de préférence le limiteur au foyer d'un système optique, là où les densités de puissance sont maximales.

#### I. A. 4. b. Technologies actuelles de protection

Les techniques actuelles de protection des systèmes optroniques contre un rayonnement laser peuvent être divisées en quatre catégories <sup>16</sup> :

- Volet mécanique : ce système peut être placé aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du dispositif. Il nécessite un système de détection afin de déclencher le positionnement de la pièce mécanique ou du filtre. Il n'est pas assez rapide pour être efficace contre les lasers impulsifs du fait de la durée de positionnement qui est supérieure à la milliseconde.

- Filtres interférentiels : les filtres fixes utilisent les propriétés de réflexion, d'absorption, d'adaptation de l'indice de réfraction des matériaux utilisés et sont centrés autour d'une longueur d'onde fixe. Ils sont utilisables contre les lasers impulsifs ou continus. Cependant leur sélectivité de la longueur d'onde les rend inefficaces pour la protection contre les lasers agiles en fréquence (exemple des filtres de Christiansen <sup>17</sup>).

- Limiteurs optiques actifs : ils sont amorcés par une source extérieure comme une tension électrique. Des valves optiques peuvent ainsi être réalisées avec un mélange de composites polymère - cristaux liquides. Le mélange est homogène et transparent lorsque la tension de commande est appliquée : cette tension de commande permet l'alignement des cristaux liquides. Lorsque la tension est annulée, les cristaux s'arrangent aléatoirement dans la structure et le matériau devient diffusant. Le système passe ainsi d'un état passant optique à un état bloquant

---

<sup>16</sup> Brevet n°WO/2008/061961 Switchable optical filter with photonic crystals, J.-J. B. G. Berginc, G. Guida, A. Priou

<sup>17</sup> Nonlinear-optical Christiansen filter as an optical power limiter, G. L. Fischer, R. W. Boyd, T. R. Moore, J.E Sipe, Opt. Lett., 1996, 21

optique. Le temps de réponse est de l'ordre de la centaine de ns et est limité par la viscosité du cristal liquide, ce qui correspond aux rotations des molécules <sup>18</sup>.

- Les limiteurs passifs ou « auto-activés » : ils sont amorcés par l'impulsion laser, le déclenchement dépendant alors de la puissance laser. Une augmentation de la température dans le milieu conduit à la modification de l'indice de réfraction du système. Ils présentent un grand intérêt pour la protection des optiques des lasers ou comme limiteur de puissance une fois insérés dans une cavité laser.

Les dispositifs étudiés dans le cadre de cette thèse reposent sur ce dernier principe.

## **I. B. Les mécanismes d'optique non linéaire**

### **I. B. 1. Introduction**

L'étude des matériaux possédant un comportement non linéaire a débuté dans les années 1960 avec l'invention du laser par Maiman et al<sup>2</sup>. Il a été établi qu'une onde lumineuse de forte intensité peut provoquer une réponse non linéaire dans certains milieux et seuls les lasers peuvent apporter cette énergie. Depuis cette date l'optique non linéaire a connu un grand essor, elle permet d'avoir une meilleure compréhension dans le domaine de la physique fondamentale : étude des réactions élémentaires entre atomes, molécules, ions, surfaces et photons, également connus sous le nom d'interaction laser-matière. Les mécanismes sont à ce point maîtrisés que des dispositifs non linéaires équipent de nombreux appareils industriels.

Les effets non linéaires permettent d'étudier les processus physiques et chimiques au niveau atomique, moléculaire ou macroscopique et permettent de faire des recherches sur de nombreux matériaux organiques et inorganiques.

La lumière est vue comme une onde électromagnétique sinusoïdale qui se propage et qui peut être représentée comme la superposition d'un champ électrique  $\vec{E}$  et d'un champ magnétique  $\vec{B}$  variables. Lorsqu'une onde lumineuse se propage à travers un milieu, le champ électrique exerce une force sur les électrons des atomes en leur imprimant une oscillation forcée et son champ de polarisation  $\vec{P}$  varie. Si le champ appliqué n'est pas trop important, comme dans le cas des sources lumineuses conventionnelles, alors l'amplitude de la polarisation induite est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique appliqué. Ceci entre dans la catégorie de l'optique linéaire classique, bien décrite par les phénomènes d'absorption et de réfraction. Cependant, lorsqu'une lumière cohérente de grande intensité comme celle délivrée par un laser impulsif atteint un milieu, la polarisation induite n'est plus directement proportionnelle au champ appliqué. Elle dépend alors également des puissances supérieures du champ électrique et des termes supplémentaires apparaissent dans l'équation de polarisation, responsables d'effets non linéaires du second ou même du troisième ordre. Ceci entre dans la catégorie de l'optique non linéaire <sup>19</sup>.

---

<sup>18</sup> Voltage-dependent optical activity, of a twisted nematic liquid crystal, M. Schadt, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett., 1971, 18

<sup>2</sup> Stimulated optical radiation in ruby, T. H. Maiman, Nature, 1960, 187

<sup>19</sup> Cours « Optique non linéaire », extrait de « Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, EDP Sciences », J-Y. Courtois, 2002

### I. B. 2. Equation de polarisation

Le champ électrique d'une onde électromagnétique polarise tout système matériel. Lorsque le champ est faible, la réponse est linéaire <sup>19</sup>:

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E \quad (1)$$

En champ fort, comme sous l'action d'un rayonnement laser, la polarisation induite dévie du régime linéaire valable en champ faible. Le champ de polarisation  $\vec{P}$  présent dans le matériau dépend donc du champ électrique  $\vec{E}$  et peut être développé comme une série de puissance croissante du champ électrique.

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots + \chi^{(n)}E^n \quad (2)$$

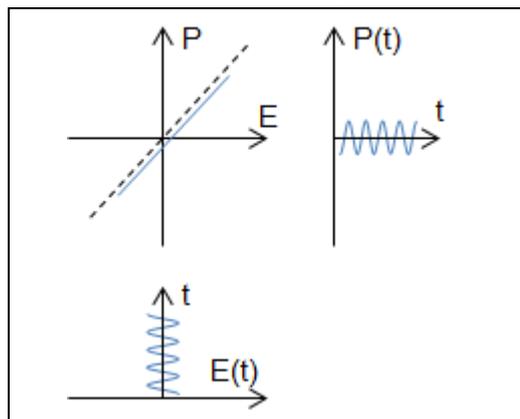
$P$  : champ de polarisation

$E$  : champ électrique

$\chi^{(n)}$  : tenseur de la susceptibilité électrique d'ordre n

#### Termes du 1<sup>er</sup> ordre :

Ce sont les termes que l'on retrouve en optique linéaire (Figure 10). Ils contiennent les informations sur la réfraction des ondes, sur la biréfringence.



**Figure 10 : effet de la relation linéaire entre le champ électrique et la polarisation**

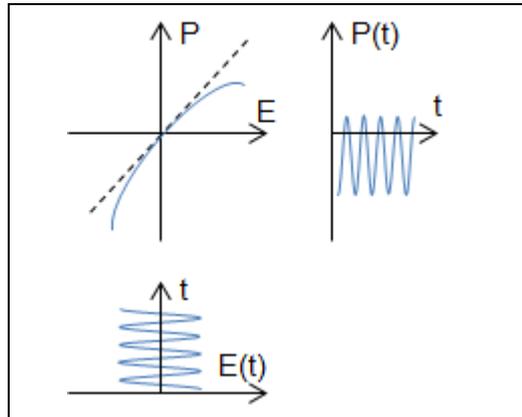
Lorsque le champ électrique est suffisamment faible, la polarisation apparaît comme une fonction linéaire du champ électrique oscillant avec la fréquence  $\omega$ .

#### Termes du 2<sup>nd</sup> ordre :

Ce sont les termes que l'on retrouve en optique non linéaire (Figure 11), dans le cas de génération d'onde de seconde harmonique <sup>20</sup>, dans la conversion de fréquence, dans les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) ou dans le cas de l'effet Pockels, qui a pour effet l'apparition d'une biréfringence dans un milieu non centrosymétrique sous l'effet d'un champ électrique statique ou variable. La biréfringence qui apparaît est proportionnelle au champ

<sup>20</sup> Comparison of Z-scan and THG derived nonlinear index of refraction in selected organic solvents, I. Rau, F. Kajzar, J. Luc, B. Sahraoui, G. Boudebs, J. Opt. Soc. Am. B, 2008, 25

électrique, contrairement à l'effet Kerr, où elle est proportionnelle au carré du champ électrique. Il est ainsi possible de modifier l'indice de réfraction  $n$  d'un matériau électro-optique par application d'un champ électrique externe.



**Figure 11 : effet de la relation non linéaire entre le champ électrique et la polarisation**

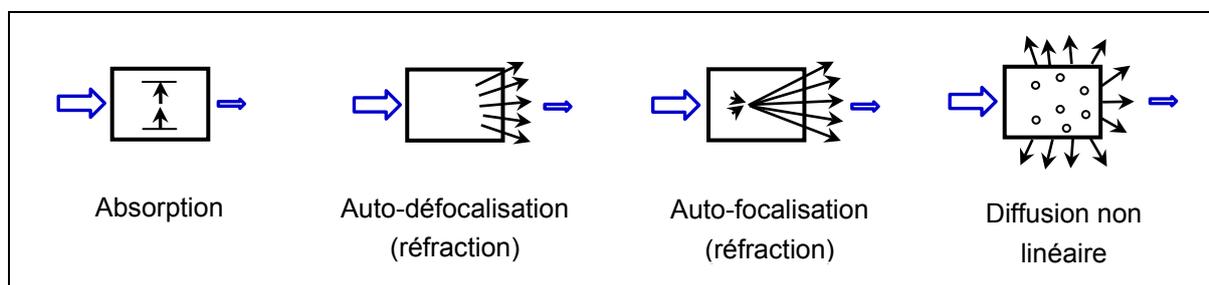
Lorsque le champ électrique prend une valeur suffisamment élevée, la polarisation n'apparaît plus comme une fonction linéaire du champ électrique. La fréquence de polarisation n'est plus identique à celle du champ électrique et de nouvelles fréquences sont générées.

Termes du 3<sup>ème</sup> ordre :

Ce sont les termes que l'on retrouve en optique non linéaire, dans le cas de génération d'onde de troisième harmonique, de la diffusion inélastique, de la diffusion Stokes, de la diffusion Raman, de la diffusion de Brillouin, dans le cas de l'effet Kerr et dans le cas de l'absorption ou de l'émission à deux photons.

**I. B. 3. Phénomènes non linéaires pour la limitation optique**

Plusieurs types de phénomènes non linéaires peuvent se produire au sein d'un matériau pouvant conduire à une limitation du rayonnement (Figure 12), tels que l'absorption, la réfraction ou encore la diffusion non linéaire.



**Figure 12 : mécanismes de limitation optique**

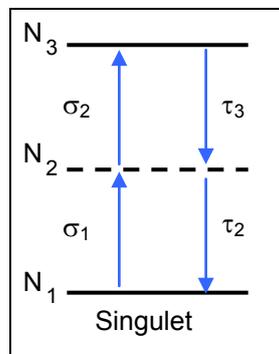
**I. B. 3. a. Absorption non linéaire**

Une modification importante de la partie imaginaire de l'indice de réfraction se traduit par une absorption non linéaire qui provient de plusieurs phénomènes physiques

Absorption multiphotonique

L'absorption multiphotonique concerne tous les phénomènes où l'absorption simultanée de plusieurs photons est mise en jeu. L'absorption la plus fréquente de cette catégorie concerne l'absorption à deux photons (Figure 13). Elle est utilisée pour l'imagerie de milieux biologiques par fluorescence à deux photons, pour le stockage optique, pour la microfabrication 3D mais aussi pour la limitation optique. L'avantage de l'absorption multiphotonique est la très courte durée de vie de l'état virtuel, et une absorption linéaire initiale n'est pas requise pour présenter une absorption multiphotonique intéressante. Concrètement, cela signifie que des matériaux peuvent présenter une absorption multiphotonique importante sans que la transparence du milieu soit affectée en l'absence de phénomènes non linéaires<sup>21</sup>.

L'absorption à deux photons (two-photon absorption TPA) est une non linéarité instantanée qui implique l'absorption d'un photon du champ permettant à un électron de passer de son état initial (niveau 1,  $N_1$ ) à un état intermédiaire virtuel (niveau 2,  $N_2$ ), suivi par l'absorption d'un second photon qui « porte » l'électron jusqu'à son état final (niveau 3,  $N_3$ )<sup>22, 23</sup>.



**Figure 13 : modèle d'absorbeur à deux photons**

$\tau_2$  et  $\tau_3$  correspondent à la durée de vie d'un état excité, et  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  correspondent aux sections efficaces d'absorption. Dans le cas de l'absorbeur à deux photons, la durée de vie de l'état intermédiaire  $N_2$  est proche de zéro et l'état fondamental est extrêmement bas.

Les matériaux candidats pour la limitation optique possédant des molécules du type absorbeur à deux photons (molécules planes conjuguées et aromatiques, cf partie II) seront efficaces pour des énergies importantes et pour des impulsions inférieures à la nanoseconde. Le dispositif répond alors instantanément au faisceau laser.

L'intensité d'un faisceau traversant un matériau ayant des molécules TPA est :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -(\alpha + \beta I)I \tag{3}$$

$I$  : intensité du faisceau incident

$z$  : épaisseur du milieu traversé

$\alpha$  : coefficient d'absorption linéaire

$\beta$  : coefficient d'absorption TPA, relié à la partie imaginaire de  $\chi^{(3)}$  par l'équation suivante :

<sup>21</sup> Sécurité laser, Groupe d'études de prévention, document CEA, Edition février 2005

<sup>22</sup> Two- and three-photon absorption in CS<sub>2</sub>, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, Optics Communications, 2004, 231

<sup>23</sup> Nonlinear absorption and optical limiting properties of carbon disulfide in a short-wavelength region, Z.B. Liu, Y-L. Liu, B. Zhang, W.Y. Zhou, J.G. Tian, W. P. Zang, C.P. Zhang, J. Opt. Soc. Am. B

$$\beta = \frac{3\omega}{2c_0c^2n_0^2} \text{Im}[\chi^{(3)}] \quad (4)$$

$\omega$  : fréquence de l'onde électromagnétique

$n_0$  : indice de réfraction linéaire

$c$  : célérité de la lumière dans le milieu

$c_0$  : célérité de la lumière dans le vide

La solution de l'équation de propagation pour  $\alpha = 0$  (matériau transparent aux intensités faibles) est donnée par :

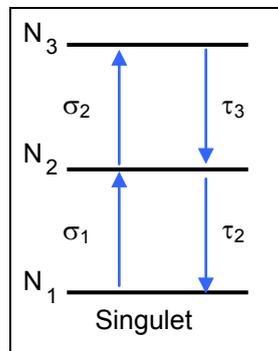
$$I(L) = \frac{I_0}{(1 + I_0\beta L)} \quad (5)$$

$L$  : longueur de l'échantillon.

Cette relation démontre que l'intensité de sortie diminue lorsque l'intensité d'entrée augmente, ce qui est exactement le comportement désiré pour un limiteur optique. L'amplitude de cette diminution est explicitement dépendante du coefficient TPA, de l'intensité du faisceau incident et de l'épaisseur de l'échantillon.

#### Absorption saturable inverse

Le phénomène d'absorption saturable inverse (RSA) se produit dans un système moléculaire lorsque la section efficace d'absorption est plus importante à l'état excité qu'à l'état fondamental<sup>24,15</sup>. Le mécanisme peut être compris en considérant un système modélisé par trois niveaux électroniques d'énergie (Figure 14).



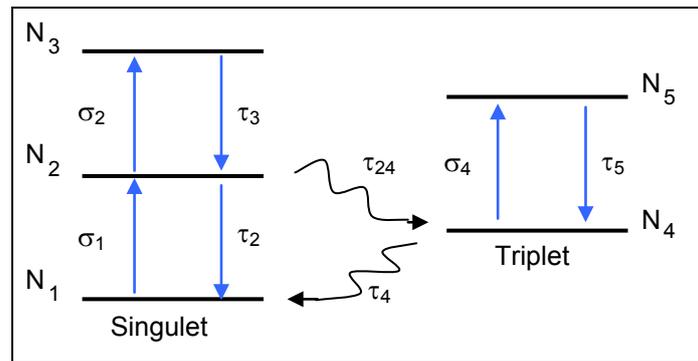
**Figure 14 : modèle d'absorbeur saturable inverse à 3 niveaux (RSA)**

Lorsque l'énergie est absorbée par le matériau, le premier état excité commence à être peuplé et contribue à la section efficace d'absorption totale. Si la section d'absorption de  $\sigma_2$  est plus petite que la section d'absorption  $\sigma_1$ , alors le matériau devient plus transparent. C'est alors un absorbeur saturable. Si la section d'absorption de  $\sigma_2$  est plus grande que la section d'absorption  $\sigma_1$ , alors l'absorption totale augmente et le matériau est nommé absorbeur saturable inverse. Le diagramme à trois niveaux décrit le cas le plus simple d'un absorbeur saturable réversible mais ne peut être appliqué que pour les impulsions inférieures à la nanoseconde et sous la condition que les transitions provenant du deuxième état excité soient négligeables. Les niveaux d'énergie

<sup>24</sup> Proceedings of the first international conference on intelligent materials, T. Takagi, K. Takahashi, M. Aizawa, S. Miyata, 1992

<sup>15</sup> A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, L. W. Tutt, T. F. Boggess, Progress in Quantum Electronics, 1993, 17

impliqués dans un matériau à trois niveaux sont constitués en général d'un état singulet et les transitions sont toutes permises. Les sections efficaces sont importantes, mais l'inconvénient est que le phénomène de désexcitation est rapide ( $\tau_2$  est petit). Ceci a pour conséquence que pour des impulsions plus longues, il faut des intensités plus grandes pour activer les non linéarités à travers la population du niveau électronique excité. A des échelles de temps plus grandes, des niveaux d'énergie intermédiaires peuvent apparaître, comme par exemple dans le modèle à cinq niveaux d'énergie (Figure 15).



**Figure 15 : modèle d'absorbeur saturable inverse à 5 niveaux**

Ce modèle à cinq niveaux d'énergie comprend des états singulets et des états triplets. L'état excité 4 est en général un état triplet ou un état à longue durée de vie et, pour des impulsions longues, il peut se comporter comme un niveau métastable qui accumule les populations d'électrons durant l'impulsion. La durée de vie du niveau 4 donne une indication de la durée d'impulsion maximale pour laquelle le matériau est efficace pour être employé comme un limiteur optique. Lorsque l'intensité du rayonnement arrivant sur un matériau présentant une absorption réversible saturable augmente, des changements électroniques apparaissent et le matériau devient encore plus absorbant. C'est un procédé similaire à celui présent lors de l'absorption multiphotonique à deux photons, cependant les deux photons absorbés ne sont pas nécessairement absorbés simultanément car il existe un état intermédiaire résonnant avec une durée de vie finie. Cette durée de vie de l'état intermédiaire est importante car elle détermine la durée maximale de d'impulsion laser pour laquelle un dispositif de limitation optique sera encore efficace. Si le temps de vie de l'état intermédiaire est plus court que la durée de l'impulsion, alors il y aura une relaxation significative des électrons de l'état intermédiaire le plus absorbant vers l'état fondamental, avant la fin de l'impulsion, réduisant ainsi l'efficacité du système. Pour des performances optimales en limitation optique, certains paramètres doivent être optimisés. Le ratio des sections d'absorption entre l'état excité et l'état fondamental doit être important afin de minimiser la transmission du limiteur pour des intensités incidentes importantes. Pour une efficacité maximale, la durée de vie de l'état triplet et le taux de dépeuplement du niveau 2 vers le niveau 4 doit être faible afin de peupler l'état triplet et de maintenir le peuplement durant toute la durée de l'impulsion.

#### Absorption des porteurs de charges libres

Ce phénomène concerne les semi-conducteurs et est initié par l'absorption de un ou plusieurs photons. Une fois que les porteurs de charge sont générés optiquement dans un semi-conducteur, soit par un photon unique soit par l'absorption à deux photons, ces électrons peuvent

être portés à des niveaux d'énergies plus élevés dans la bande de conduction par absorption de photons additionnels alors que les trous sont recombinaisonnés à des niveaux d'énergies moins élevés dans la bande de valence. Le processus peut être assisté par des phonons et est dans ce cas référencé comme absorption par porteurs libres et est analogue à l'absorption par état excité dans un système moléculaire. C'est une non linéarité cumulative puisqu'elle dépend de la formation de la population de porteurs dans les bandes d'énergie au cours de l'absorption de l'énergie de l'impulsion incidente.

Cependant, les phénomènes de limitation par absorption de porteurs libres sont en général faibles en comparaison avec les effets de la réfraction non linéaire.

### I. B. 3. b. Réfraction non linéaire

Certains matériaux, sous l'effet d'un rayonnement intense, voient leur indice de réfraction modifié. Suivant le signe de la non-linéarité, le milieu se transforme en lentille convergente ou divergente. Le phénomène de réfraction non linéaire peut être observé lorsque le matériau est placé hors du point focal. Les mécanismes pour les systèmes de limitation peuvent provenir de phénomènes affectant la partie réelle de  $\chi^{(3)}$ , ou bien de réfraction non linéaire associée à une génération de porteurs soit par absorption linéaire soit par absorption de deux photons dans un semi-conducteur. La réfraction non linéaire peut se produire également dans des liquides <sup>25</sup>.

Considérons un faisceau Gaussien (défini au paragraphe I. B. 4) se propageant à travers un milieu non linéaire. Dans le cas le plus simple, le changement de l'indice de réfraction dû au faisceau incident est proportionnel à la fluence incidente. Dans ce cas, le profil spatial radial de l'intensité du laser donne lieu à une distribution également radiale du changement de l'indice de réfraction à proximité de l'axe du laser.

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{\frac{-2r^2}{a\omega_0^2}} \cong \Delta n_0 (1 - 2r/a\omega_0^2) \quad (6)$$

$\Delta n_0$  : changement de l'indice de réfraction dans l'axe

$r$  : distance radiale

$\omega_0$  : rayon du faisceau dans le milieu

$a$  : terme correctif

Pour les milieux non linéaires d'épaisseur  $L$ , l'approximation parabolique conduit à la formation d'une lentille mince sphérique avec une focale de longueur telle que :

$$f = a\omega_0^2 / 4\Delta nL \quad (7)$$

Cette équation montre que la focale effective de la lentille diminue lorsque l'intensité de la non linéarité  $\Delta n$  augmente. Si la non linéarité du milieu est négative, la focale résultante est négative et une auto-défocalisation se produit (Figure 16).

---

<sup>25</sup> Nonlinear refraction in CS<sub>2</sub>, A. R. A. Ganeev, R. Rysanyansky, M. Baba, M. Suzuki, N. Ishizawa, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, Applied Physics B, 2004, 78

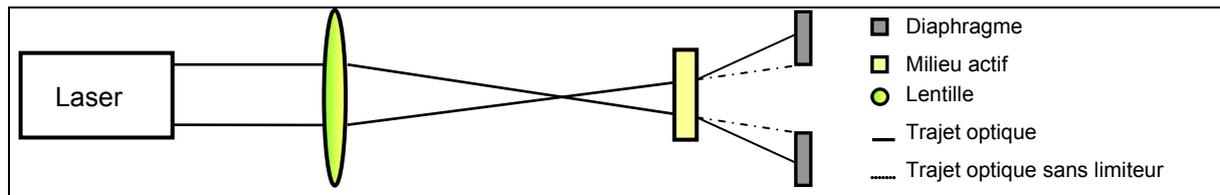


Figure 16 : limiteur auto-défocalisant

Dans le cas contraire, si la non linéarité est positive, la focale de la lentille induite est positive et de l'auto-focalisation apparaît (Figure 17).

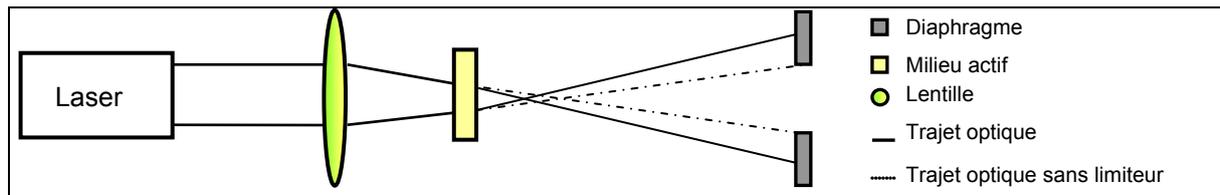


Figure 17 : limiteur auto-focalisant

Dans les deux cas, l'accroissement du faisceau conduit à une diminution de l'intensité transmise à travers un diaphragme et protège le capteur.

#### Effet instantané : effet Kerr

L'effet Kerr optique est l'un des effets les plus importants de l'optique non linéaire pour ses applications. Il correspond à la propriété de certains matériaux de posséder un indice de réfraction dépendant linéairement de l'intensité du laser les traversant. L'effet Kerr intervient dans l'auto-focalisation, l'auto-modulation de phase et de fréquence et dans les dispositifs de commutation et de traitement du signal optique. Dans le formalisme de l'optique non linéaire, l'effet Kerr optique correspond à l'existence d'une susceptibilité non linéaire de troisième ordre purement réelle, qui se traduit par une modification de l'indice de réfraction  $n$  du type <sup>19</sup> :

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 = n_0 + n_2 I \quad (8)$$

Avec :

$n$  : indice de réfraction du milieu

$n_0$  : indice de réfraction linéaire

$n_2$  : indice de réfraction non linéaire apparaissant lors de sollicitations importantes

$|E|$  : amplitude du champ électrique

$I$  : intensité du champ électrique

La relation qui relie les différents indices non linéaires et susceptibilité du troisième ordre est la suivante :

$$n_2 = \frac{1}{\epsilon_0 c n_0} \frac{1}{n_2} = \frac{1}{n_0^2 c \epsilon_0} \chi^{(3)} \quad (9)$$

$n_2$  : indice non linéaire dépendant de l'intensité  $m^2 \cdot W^{-1}$

<sup>19</sup> Cours « Optique non linéaire », extrait de « Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, EDP Sciences », J-Y. Courtois, 2002

$n_2$  : indice non linéaire dépendant du champ  $m^2.W^{-2}$

$\chi^{(3)}$  : susceptibilité du troisième ordre  $m^2.W^{-2}$

Mécanisme physique	$n_2$ ( $cm^2/W$ )	$\tau$ (s)
Polarisation électronique	$10^{-16}$	$10^{-15}$
Orientation moléculaire	$10^{-14}$	$10^{-12}$
Electrostriction	$10^{-14}$	$10^{-9}$
Saturation d'une transition atomique	$10^{-10}$	$10^{-8}$
Effets thermiques	$10^{-6}$	$10^{-3}$

**Tableau 1 : caractéristiques typiques des non linéarités Kerr selon leur origine**

Le Tableau 1 présente un certain nombre de phénomènes physiques pouvant être responsables de l'effet Kerr avec la valeur typique de  $n_2$  associée, ainsi que le temps de réponse  $\tau$  du processus non linéaire, qui est la durée caractéristique d'interaction laser-matière nécessaire à l'instauration de la réponse non linéaire du milieu.

Une dépendance linéaire de l'indice de réfraction avec l'intensité du champ incident se rencontre pour des molécules anisotropes telles que l'acétone, le benzène, ou encore le disulfure de carbone. De telles molécules ont tendance à s'orienter le long de la direction du champ électrique d'une onde laser, conduisant à une modification de l'indice de réfraction du milieu. Du fait de leur structure (allongée pour le disulfure de carbone), ces molécules se comportent comme des dipôles et tendent à s'aligner le long d'une direction privilégiée du champ électrique. Cependant, cette tendance à l'alignement est atténuée par l'agitation thermique qui rend aléatoire l'orientation préférentielle des molécules.

Un milieu où se produit l'effet Kerr optique est caractérisé par une propagation plus lente de la lumière de forte intensité que celle de la lumière de faible intensité et agit comme une lentille convergente sur un faisceau de forte intensité. Ceci conduit à une autofocalisation du faisceau dans le plan focal intermédiaire du système de formation d'image. L'autofocalisation d'un faisceau de forte puissance permet de déplacer le plan focal : le faisceau incident n'est plus focalisé sur le détecteur et la fluence est localement diminuée. Le dispositif de visualisation n'est temporairement plus opérationnel et le détecteur est protégé.

#### Effet cumulatif : lentille thermique

Le phénomène de lentille thermique apparaît lorsqu'un milieu absorbant est traversé par un faisceau laser Gaussien ayant pour conséquence un échauffement local dans le milieu, ce qui modifie ses propriétés thermodynamiques et en particulier le facteur  $dn/dT$ , le changement d'indice de réfraction en fonction de la température. Cet effet a été cité pour la première fois en 1964 par Gordon et al<sup>26</sup>. Dans la plupart des milieux liquides l'indice de réfraction change du fait de la diminution de densité du milieu lorsque la température augmente. La durée de formation de

---

<sup>26</sup> Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples, J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, J. Appl. Phys., 1965, 36

la lentille thermique est déterminé par le temps de relaxation moléculaire (de l'ordre de la picoseconde) et par le changement de densité acoustique du fluide (de l'ordre de la nanoseconde). Dans ce cas,  $dn/dT$  est négatif et la lentille thermique est négative et se comporte comme une lentille mince divergente n'ayant pas d'aberrations<sup>27</sup>. La dilatation du matériau conduit à la formation d'une lentille thermique. Le temps de formation de cette lentille thermique est connu, il dépend de la nature du solvant et de la taille du waist, qui est le diamètre du faisceau au point focal (au niveau de l'impact, défini au paragraphe I. B. 4). Ses effets disparaissent par dissipation thermique. Le phénomène de lentille thermique est qualifié de cumulatif car plus l'énergie reçue est importante et plus l'effet de divergence du faisceau est important. Cependant, si l'impulsion est trop longue ou répétée, un équilibre thermique s'établit dans le milieu et l'effet est moins important.

La conséquence de l'apparition d'une lentille thermique est l'élargissement du faisceau et également une chute de l'intensité transmise. La lentille thermique est donc un phénomène non linéaire intéressant pour la protection de capteur, cependant il est plus efficace pour les milieux liquides car il peut conduire à une destruction du matériau dans les milieux solides<sup>28, 29</sup>. Le phénomène de lentille thermique est efficace pour des effets de limitations même pour des impulsions de quelques centaines de nanosecondes, cependant la durée de l'impulsion doit satisfaire certaines conditions<sup>30</sup> :

$$\tau_{son} < \tau_p < \tau_D \quad (10)$$

$\tau_{son}$  : durée de formation de la non linéarité défini par la durée de propagation d'une onde sonore à travers un faisceau laser.  $\tau_{son} \approx \omega_0 / \nu_x$ ,  $\nu_x$  étant la vitesse du son dans le milieu.

$$\nu_x = \sqrt{\gamma RT / M}$$

$\tau_p$  : durée de l'impulsion

$\tau_D$  : durée de relaxation relié au coefficient de diffusion D.  $\tau_D \approx \omega_0^2 / 4D$

Avec ces conditions, la variation moyenne de l'indice de réfraction dans l'axe de propagation du laser est donnée par :

$$\Delta n_{th} = - \frac{F_0 \alpha}{2\rho C_p} \frac{dn}{dT} \quad (11)$$

$\rho$  : densité du liquide

$\alpha$  : absorption linéaire du milieu

$F_0$  : densité d'énergie incidente dans l'axe

$C_p$  : chaleur spécifique à pression constante

---

<sup>27</sup> Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model, S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, Applied Optics, 1982, 21

<sup>28</sup> Time-dependent thermal lensing and Kerr nonlinearity in CS<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub>-laser radiation, M. O. Baumgartner, D. P. Scherrer, F. K. Kneubühl, Applied Physics B: Lasers and Optics, 1996, 62

<sup>29</sup> Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects, A. Gnoli, L. Razzari, M. Righini, Optics Express, 2005, 13

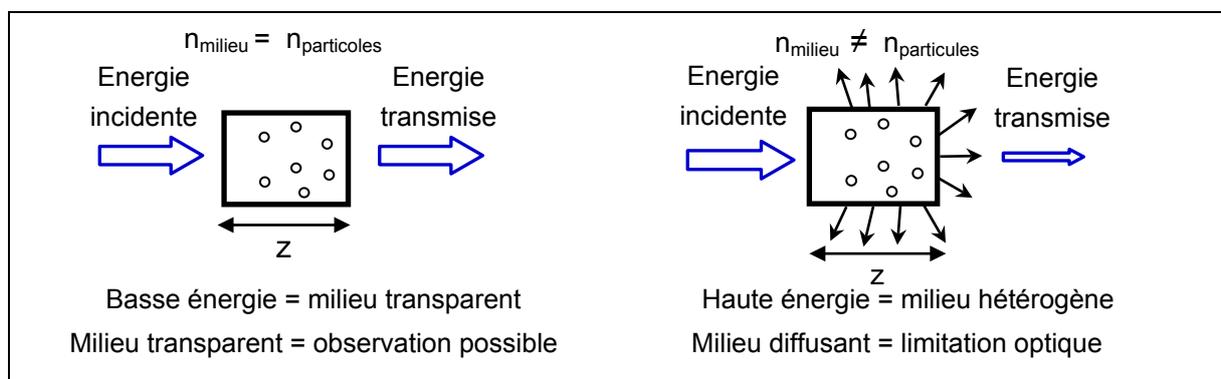
<sup>30</sup> Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime, P. Brochard, V. Grolier-Mazza, R. Cabanel, J. Opt. Soc. Am. B, 1997, 14

I. B. 3. c. Diffusion non linéaire

Filtres de Christiansen

Un filtre de Christiansen est constitué d'une cuve à faces parallèles contenant une suspension formée d'un liquide et de grains assez fins (quelques dizaines de micromètres). Lorsque les indices de réfraction du liquide et du solide sont égaux, une bande de transmission est observée, alors que la transmission reste faible dans le reste du spectre lorsqu'ils sont différents<sup>17, 31</sup>.

Pour une longueur d'onde donnée, le filtre est donc transparent. En revanche, lorsqu'un rayonnement d'intensité élevée arrive sur le filtre, l'indice de réfraction du liquide varie et le milieu devient fortement diffusant, limitant ainsi la part du flux se propageant rectilignement (Figure 18)<sup>32, 33</sup>.



**Figure 18 : principe des filtres de Christiansen**

Dans le cas de l'utilisation de grains de verre, pour lequel l'indice de réfraction du liquide a été ajusté de telle sorte que les indices de réfraction du verre et du liquide soient identiques, un mélange en proportions égales d'acétone et de disulfure de carbone a été réalisé<sup>17</sup>. Ce système a été étudié pour limiter l'énergie d'impulsion de 30 ps provenant d'un laser Nd :YAG et se révèle être un bon limiteur pour ce type d'impulsions. Il est possible de simuler numériquement le facteur d'atténuation résultant des pertes du rayonnement incident par diffusion.

L'équation correspondante est :

$$\alpha = f(1 - f) \frac{4\pi^2 d}{\lambda_0^2} [n_2 I]^2 \quad (12)$$

Avec :

$\alpha$  : coefficient d'atténuation

$f$  : fraction arbitraire de remplissage

$\lambda_0$  : longueur d'onde de la radiation incidente

$d$  : taille caractéristique des particules de verre

<sup>17</sup> Nonlinear-optical Christiansen filter as an optical power limiter, G. L. Fischer, R. W. Boyd, T. R. Moore, J.E Sipe, Opt. Lett., 1996, 21

<sup>31</sup> Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions, L. W. Tutt, A. Kost, Nature, 1992, 365

<sup>32</sup> Nonlinear absorption study of a C<sub>60</sub>-toluene solution, D.G. Mclean, R. L. Sutherland, M.C. Brant, D.M. Brandelike, P.A. Fleitz and T. Pottengen, Opt. Lett., 1993, 18

<sup>33</sup> Nonlinear light scattering in a two-component medium: optical limiting application, V. Joudrier, P. Bourdon, F. Hache, C. Flytzanis, Applied Physics B: Lasers and Optics, 1998, 67

$n_2$  : indice de réfraction non linéaire du liquide

$I$  : intensité du faisceau incident

Cependant le système est transparent pour une plage de longueur d'onde donnée et se révèle inutilisable pour d'autres longueurs d'ondes, ce qui limite son domaine d'utilisation.

#### Diffusion non linéaire par changement de phase

La diffusion non linéaire par changement de phase se produit lorsqu'un milieu liquide (ou solide) se vaporise (ou sublime) par absorption d'énergie. Dans ce cas, des microbulles de solvant apparaissent et contribuent à diffuser le faisceau incident. La croissance des microbulles de vapeur durant l'impulsion laser, leur coalescence et la formation d'une onde de choc au sein du milieu participent à la diffusion du rayonnement. Ce phénomène de formation et de croissance de bulle, connu sous le nom de cavitation, est dû à la coalescence des micro-bulles initiées par le laser, conduisant à une bulle macroscopique unique <sup>34</sup>.

#### Diffusion non linéaire par suspensions de particules

Les phénomènes non linéaires se produisant dans les milieux hétérogènes tels que les suspensions sont expliqués par l'apparition de microbulles de vapeur dues au transfert de chaleur des nanoparticules au milieu environnant. Ce mécanisme peut se produire également par la sublimation de matériaux présents en suspension <sup>35, 36, 37</sup>. Il y a alors absorption de chaleur par les nanoparticules et transfert de chaleur au solvant, créant ainsi des « points chauds ». Ce phénomène de changement de phase peut également se produire pour des matériaux carbonés et la diffusion est alors attribuée à du carbone à l'état gazeux.

Pour les impulsions supérieures à une micro-seconde, les centres diffusifs sont associés à la présence de bulles de solvants. Pour des impulsions courtes (inférieures à 20 ns), ces centres sont associés à la sublimation de nanoparticules. Pour des impulsions de l'ordre de 30 ps, des effets plasmas ont été observés, cependant leur contribution comme limiteur optique est relativement faible <sup>38</sup>. Les solides placés en suspension présentant un comportement intéressant sont les fullerènes, des organométalliques, les nanotubes de carbone monofeuillets et multifeuillets.

---

<sup>34</sup> Materials for optical limiters, R. C. Hollins, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, 4

<sup>35</sup> Investigation of limiting mechanisms in carbon-black suspensions, F. Fougeanet, D. Riehl, Nonlinear Optics, 1999, 21

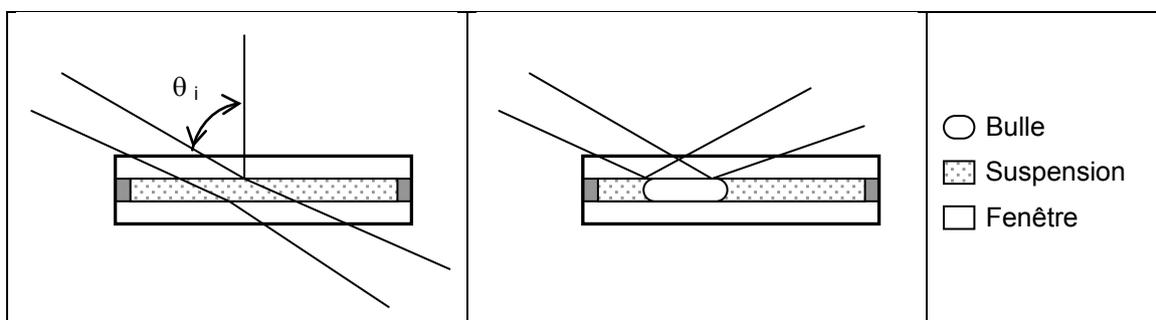
<sup>36</sup> Scattering induced optical limiting in Si/SiO<sub>2</sub> nanostructure dispersions, S. M. King, S. Chauré, J. Doyle, A. Colli, A. C. Ferrari, and W. J. Blau, Optics Communications, 2007, 276

<sup>37</sup> Synthesis and nonlinear light scattering of microemulsions and nanoparticle suspensions, G. Salazar-Alvarez, E. Björkman, C. Lopes, A. Eriksson, S. Svensson, M. Muhammed, Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9

<sup>38</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut, Chemical Physics Letters, 2003, 369

## I. B. 3. d. Réflexion non linéaire

Le phénomène de réflexion non linéaire est observé lorsqu'un changement de phase dans le milieu apparaît, tel que la vaporisation d'un solvant et l'apparition de bulles de gaz dans un dispositif étanche. La formation d'une bulle crée des hétérogénéités diffusives dans le milieu pour le rayonnement incident, la cavitation ou la coalescence de petites bulles entre elles peut conduire au phénomène de réflexion interne totale si la bulle a un diamètre du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du faisceau laser incident. De plus, si l'épaisseur du milieu est suffisamment faible pour que la bulle forme une nouvelle interface avec la paroi du système, alors un nouveau dioptre (interface entre deux milieux) est créé, contribuant à multiplier le phénomène de réflexion. Un exemple de réalisation d'un système utilisant la réflexion interne totale est présenté en Figure 19<sup>39</sup>.



**Figure 19 : procédé de cavitation et de réflexion interne totale**

Dans ce cas, Lorsque l'énergie du faisceau incident augmente, le faisceau subit une réflexion interne totale à l'interface fenêtre-vapeur qui résulte d'une cavitation induite par laser. La réflexion du faisceau incident augmentant, la transmission à travers le système diminue, c'est donc une application intéressante pour la limitation optique.

## I. B. 3. e. Résonance plasmonique

La résonance plasmonique est obtenue dans un métal noble lorsque des oscillations d'électrons libres apparaissent à une fréquence donnée : elle est accompagnée d'une augmentation des sections efficaces d'absorption et de diffusion des nanoparticules et d'une augmentation locale du champ électromagnétique à l'intérieur et à proximité de la particule. Ce phénomène non linéaire est notamment observé dans les particules hybrides formées d'un cœur composé d'un métal de transition et d'une couche métallique de métal noble<sup>40</sup>. On pourrait penser qu'il serait intéressant comme mécanisme de limitation optique pour les impulsions laser ultracourtes. Ce mécanisme est mis en évidence pour les impulsions femtosecondes par des mesures pompe-sonde. La taille des particules et leur agencement semble jouer un rôle prépondérant : le confinement quantique présent dans les plus petites particules change à la fois leurs propriétés

<sup>39</sup> Nanosecond switching in carbon microparticles suspensions, R. R. Michael, C. M. Lawson, G. W. Euliss, M. Mohebi, SPIE Nonlinear Optics III, 1992, Vol. 1626

<sup>40</sup> Electron dynamics in metallic nanoparticles, J.-Y. Bigot, V. Halte, J.-C. Merle, A. Daunois, Chem. Phys., 2000, 251

optiques statiques et dynamiques. L'effet plasmonique est ainsi inversement proportionnel à la taille des nanoparticules <sup>41</sup>.

Une augmentation de transmission dans certaines régions spectrales peut être observée pour certains métaux structurés en réseau à l'échelle nanométrique.

#### I. B. 4. Généralités sur les faisceaux Gaussiens

L'équation de propagation de l'onde électromagnétique est la suivante :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad (13)$$

L'onde doit vérifier l'équation de Helmholtz :

$$\Delta E(x, y, z) + k^2 E(x, y, z) = 0 \quad (14)$$

Avec :

$k = \omega/c$  : vecteur d'onde

$E(x, y, z)$  : champ électrique au point de coordonnées  $(x, y, z)$

En considérant un faisceau se propageant globalement selon l'axe  $Oz$ , la solution de l'équation générale est :

$$E(x, y, z) = \frac{E_0}{r} \exp(-ikr) = 0 \quad (15)$$

En se plaçant dans l'approximation de Gauss, qui stipule que lorsque les angles d'incidence des rayons sont faibles et que le point d'incidence est proche de l'axe optique, il est possible d'appliquer l'approximation linéaire de l'optique géométrique. La divergence du faisceau par rapport à son axe de propagation est considérée comme faible. L'approximation de Gauss est également appelée approximation paraxiale et la solution de l'équation paraxiale est :

$$E(x, y, z) = \psi(x, y, z) \exp(-ikz) \quad (16)$$

$\psi(x, y, z)$  est une fonction complexe variable qui représente les différences entre un faisceau laser et une onde plane homogène.

$\exp(-ikz)$  est le terme de propagation.

En faisant l'hypothèse que les variations de  $\psi(x, y, z)$  dans la direction  $Oz$  sont négligeables sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde, on a :

$$\lambda \left| \frac{\partial \psi}{\partial z} \right| \ll |\psi| \quad \text{et} \quad \lambda \left| \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right| \ll \left| \frac{\partial \psi}{\partial z} \right| \quad (17)$$

Ce qui permet de réécrire l'équation d'onde paraxiale sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad (18)$$

Les solutions de l'équation d'onde paraxiale sont connues, une équation de la forme suivante est solution :

---

<sup>41</sup> Size-Dependent Surface Plasmon Dynamics in Metal Nanoparticles, T. V. Shahbazyan, I. E. Perakis, J.-Y. Bigot, Phys. Rev. Lett., 1998, 81

$$\psi(x, y, z) = \exp\left(-i\left[\Delta\phi(z) + \frac{k}{2q(z)}(x^2 + y^2)\right]\right) \quad (19)$$

$\Delta\phi(z)$  est un déphasage complexe (déphasage réel et changement d'amplitude avec  $z$ )

$q(z)$  est un rayon de courbure complexe, ou encore la variation transverse de l'amplitude et de la courbure du front d'onde.

Conditions sur  $\Delta\phi(z)$  et  $q(z)$  :

$$q(z) = q_0 + z \text{ avec } q_0 = q(0) \text{ et } \Delta\phi(z) = -i \ln\left(\frac{q_0 + z}{q_0}\right) \text{ si } \Delta\phi(0) = 0 \quad (20)$$

$w_0$  est la taille du faisceau à l'origine. C'est la taille minimale du faisceau qui diverge à partir de ce point. On appelle « waist » ou encore « col » ou « taille » cette dimension minimale.

Au waist, le front d'onde est localement plan, ce qui signifie que son rayon de courbure est infini.

Si l'on choisit à l'origine un rayon de courbure infini, c'est-à-dire une surface d'onde plane, on a :

$$q_0 = i \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (21)$$

$Z_R$  est appelé longueur de Rayleigh et décrit la divergence du faisceau. On pose :

$$Z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (22)$$

$R(z)$  est le rayon de courbure du front d'onde qui coupe l'axe en  $z$  :

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (23)$$

$w(z)$  est une mesure de la décroissance gaussienne de l'amplitude du champ avec la distance à l'axe  $z$ . C'est également la dimension de la tache laser dans un plan perpendiculaire à la propagation à une distance  $z$  de l'origine. Plus précisément, c'est le rayon à  $1/e$  du profil gaussien d'amplitude transverse dans le plan d'abscisse  $z$  (à  $1/e^2$  si l'on considère le profil d'intensité : dans la relation ci-dessous  $I = I_0/e^2$  pour  $r = w$ ) :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2} = w_0 \sqrt{1 + \left( \frac{z}{Z_R} \right)^2} \quad (24)$$

La longueur de Rayleigh  $Z_R$  est la distance comptée à partir du waist au bout de laquelle la taille du faisceau a augmenté d'un facteur  $\sqrt{2}$  (ou encore que la surface a doublé). Ce paramètre définit la distance sur laquelle le faisceau laser garde une taille relativement constante ( $w_0 < w < w_0\sqrt{2}$ )

$$\frac{w^2}{w_0^2} - \frac{z^2}{Z_R^2} = 1 \quad (25)$$

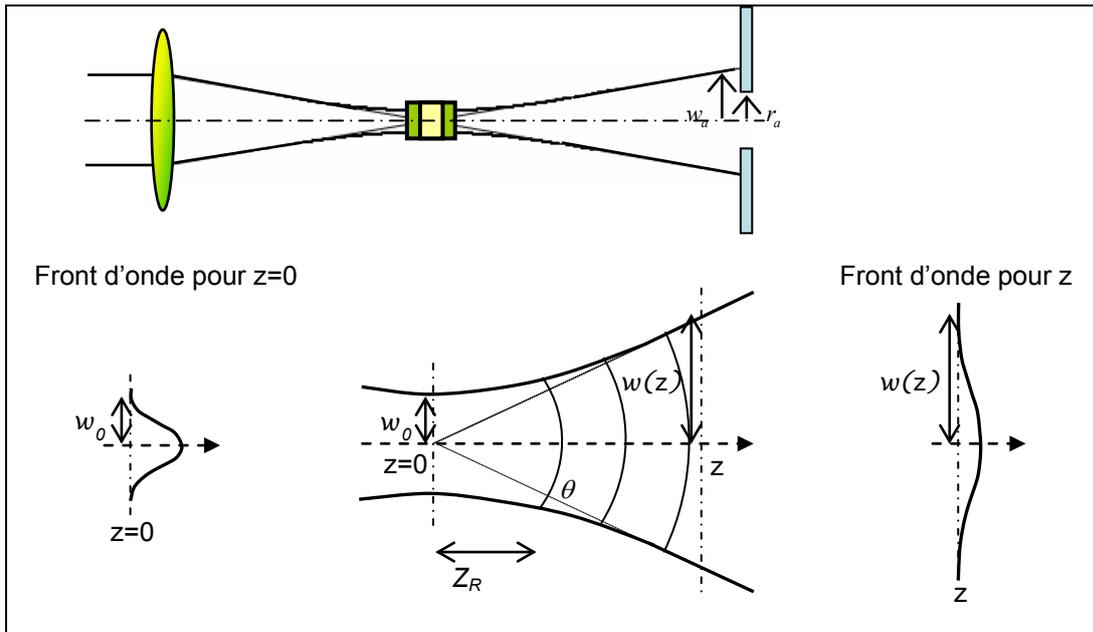
$$I(r, z) = I_0(z) \exp\left(-2 \frac{r^2}{w^2(z)}\right) \quad (26)$$

Le faisceau s'étale transversalement au cours de la propagation, tandis que son amplitude diminue (principe de conservation de l'énergie). Le profil reste toujours Gaussien.

Les relations qui permettent de trouver la taille et la position du waist sont les suivantes:

$$w_0^2 = \frac{w^2}{1 + \left(\frac{\pi w^2}{\lambda R}\right)^2} \text{ et } z = \frac{R}{1 + \left(\frac{\lambda R}{\pi w^2}\right)^2} \quad (27)$$

Ci-dessous (Figure 20) la géométrie du faisceau laser au niveau du waist de la lentille :



**Figure 20 : géométrie du faisceau au niveau du waist de la lentille**

Le faisceau est focalisé au moyen d'une lentille. Les paramètres tels que le mode du faisceau, sa section, sa divergence ainsi que la taille du waist sont essentiels afin de connaître le faisceau et de permettre des calculs ultérieurs, comme par exemple la quantité d'énergie absorbée par un matériau se trouvant sur l'axe du rayon.

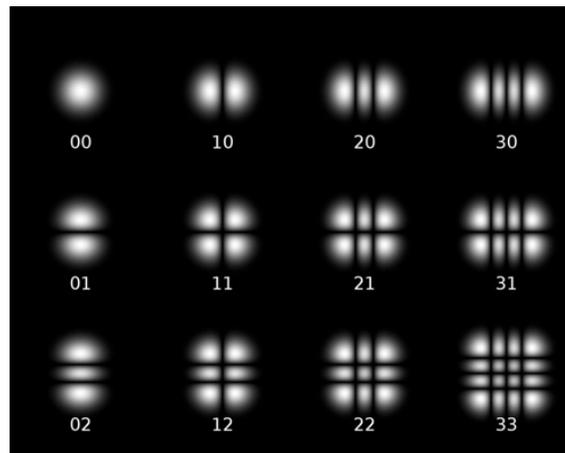
Pour résumer, un faisceau laser focalisé est caractérisé par :

- sa longueur d'onde :  $\lambda$
- son vecteur d'onde :  $k = 2\pi/\lambda$
- la longueur de diffraction du faisceau  $z_0 = kw_0^2/\lambda$
- sa divergence
- sa polarisation
- son profil temporel
- son profil spatial (mode)

Les Figures 21 et 22 présentent différents modes possibles d'un laser ainsi que ses profils d'énergie. Les modes des lasers sont directement liés à la géométrie de la cavité du laser.

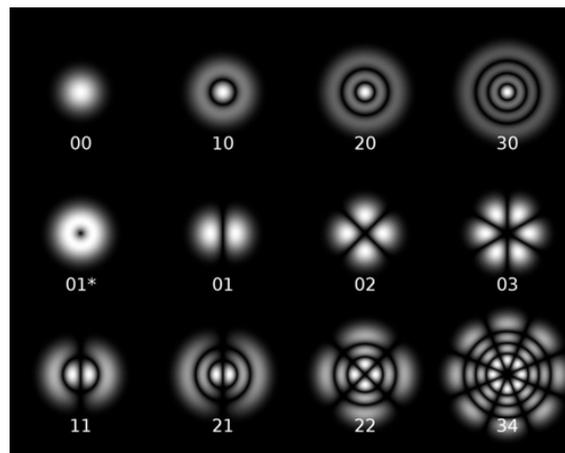
Dans le reste de ce manuscrit, nous considérons uniquement le mode principal, le mode dit TEM<sub>00</sub> qui est le mode Gaussien observé pour les lasers employés au cours de cette thèse. Les

parties blanches correspondent aux zones de haute énergie. Les parties noires correspondent aux zones d'absence d'énergie (Figure 21).



**Figure 21 : répartition spatiale de l'énergie dans les modes principaux d'un laser**<sup>42</sup>

Cependant, il existe d'autres profils spatiaux de lasers (Figure 22). Si la symétrie de la cavité laser est plutôt cylindrique, des modes à symétrie circulaire décrits par des polynômes dits «de Laguerre » sont obtenus.



**Figure 22 : Répartition spatiale de l'énergie dans les modes d'ordre supérieur à symétrie circulaire**

### I. B. 5. Technique du Z-scan et théorie

La technique du Z-scan a été mise au point par Sheik Bahae en 1989<sup>43, 44</sup>. Cette technique, relativement simple à mettre en œuvre, permet de mesurer avec une grande sensibilité de nombreux phénomènes non linéaires tels que les non linéarités du troisième ordre avec la caractérisation de l'effet Kerr, l'absorption à deux photons, mais elle permet également de mesurer les non linéarités d'ordres supérieurs, comme les non linéarités du cinquième ordre. Elle repose sur la mesure de la distorsion du front d'une onde traversant un échantillon. Le matériau à étudier, solide ou liquide, est inséré sur le trajet optique d'un faisceau focalisé et translaté autour

<sup>42</sup> Ressources numériques, optique pour l'instrumentation, Université du Maine

<sup>43</sup> High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, Opt. Lett., 1989 14

<sup>44</sup> Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, Sheik-Bahae, A. A. Said T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, Journal of Quantum Electronic, 1989, 26

du point focal. Du fait de la distorsion du front d'onde provenant de l'autofocalisation ou défocalisation due à la non linéarité Kerr, la puissance du faisceau se propageant à travers une petite ouverture placée en champ lointain varie avec la position de l'échantillon. Une mesure de l'énergie reçue en fonction de la position de l'échantillon permet alors une détermination de la non linéarité<sup>45, 46, 47</sup>.

La mesure de l'indice de réfraction non linéaire peut également se faire par interférométrie non linéaire, par mélange de quatre ondes dégénérées, par mélange de trois ondes quasi dégénérées et par rotation elliptique, mais ces techniques sont beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre que la technique du Z-scan détaillée dans le Chapitre II. La technique du Z-scan peut être décomposée en deux parties en fonction de la présence ou non d'un diaphragme devant le détecteur : l'open Z-scan et le close Z-scan<sup>38, 48, 49</sup>.

---

<sup>45</sup> Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption, X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou, *Optics Communications*, 2001, 197

<sup>46</sup> Z-scan technique through beam radius measurements, G. Tsigaridas, M. Fakis, I. Polyzos, P. Persephonis, V. Giannetas, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2003, 76

<sup>47</sup> A novel approach for analyzing open Z-scan experiments, G. Tsigaridas, I. Polyzos, P. Persephonis, V. Giannetas, *Optics communications*, 2006, 266

<sup>38</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut, *Chemical Physics Letters*, 2003, 369

<sup>48</sup> Single-beam differential z-scan technique, J-M. Ménard, M. Betz, I. Sigal, H. M. van Driel, *Appl. Opt. Applied Optics*, 2007, 46

<sup>49</sup> Nonlinear optical properties of liquid crystals probed by Z-scan technique, S.L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, *Brazilian Journal of Physics*, 2003, 33

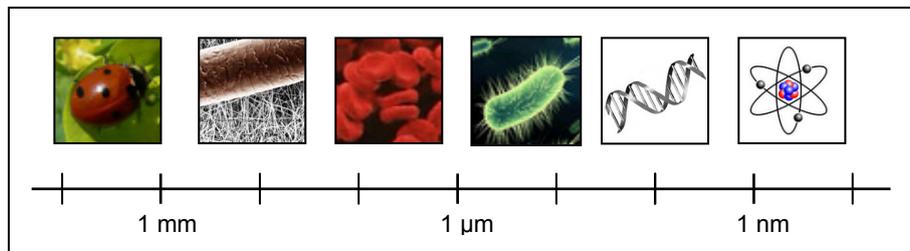
## II. Les nanomatériaux et la limitation optique

### II. A. Les nanomatériaux

#### II. A. 1. Généralités / Définitions

Pour être qualifié de nanométrique, un matériau doit avoir au moins une de ses trois dimensions de taille nanométrique. Le développement des nanosciences et nanotechnologies avait été prédit par Richard Phillips Feynman dans les années 1960. Au cours d'une réunion annuelle de la Société Américaine de Physique, il avait soulevé la faisabilité de faire tenir sur une tête d'épingle le contenu des 24 volumes de l'encyclopédie Britannica en miniaturisant à l'infini l'impression et en développant parallèlement des microscopes assez puissants pour pouvoir lire l'infiniment petit<sup>50</sup>. L'essor des nanosciences est étroitement lié à l'apparition de techniques permettant d'observer et d'interagir avec la matière à une échelle atomique. Ceci a été rendu possible par l'invention en 1981 du microscope à effet tunnel (STM)<sup>51, 52</sup> par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, puis par la mise au point du microscope à force atomique (AFM)<sup>53</sup>, récompensés d'un prix Nobel en 1986. Ces deux inventions majeures ont créé un tournant dans le monde scientifique et correspondent au démarrage de l'étude de nanomatériaux. Un demi-siècle s'est écoulé depuis la prophétie de Feynman et les nanotechnologies sont devenues une réalité concrète, non seulement à l'échelle du laboratoire, mais aussi dans l'industrie où des nanomatériaux sont désormais commercialisés et utilisés.

Divers objets présents dans l'environnement qui nous entoure sont présentés en Figure 23 et permettent de mieux apprécier la taille nanométrique. L'échelle des dimensions varie ainsi du centimètre au nanomètre, correspondant à la taille d'une coccinelle et à celle de petites molécules comme l'eau, respectivement, en passant par le diamètre des cheveux (80  $\mu\text{m}$ ), celui des globules rouges (8  $\mu\text{m}$ ), des bactéries (1  $\mu\text{m}$ ) et la largeur d'un brin d'ADN (2 nm).



**Figure 23 : exemples d'objets présents dans la nature dans différentes échelles de taille**

L'ensemble des nanomatériaux peut être décrit en fonction de différents paramètres :

- leurs dimensions, leurs formes et leur morphologie : objets à une, deux ou trois dimensions nanométriques
- leurs sources : d'origine naturelle, anthropique ou bien synthétique
- leur composition chimique : particules organiques, particules inorganiques, particules métalliques ou céramiques, polymères, matériaux hybrides, composites, etc.

<sup>50</sup> Discours "There is Plenty of Room at the Bottom" annual meeting of the American Physical Society, 29 Décembre 1959

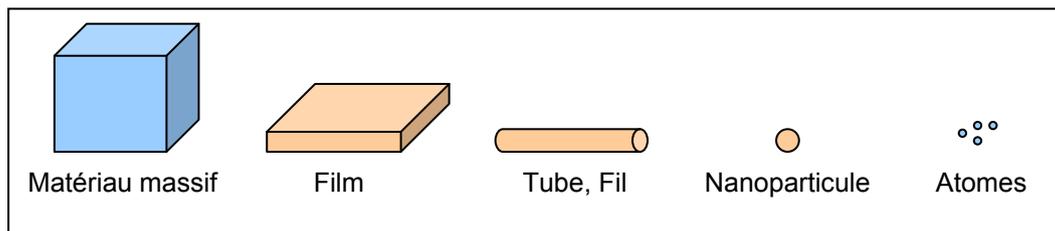
<sup>51</sup> Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett., 1982, 49

<sup>52</sup> Scanning tunneling microscopy, G. Binnig and H. Rohrer, Surface Science, 1985, 152-153

<sup>53</sup> Atomic Force Microscope, G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Physical Review Letters, 1986, 56

### Objets à une, deux ou trois dimensions nanométriques

Les nanomatériaux peuvent ainsi être classés en fonction de leur dimension, de leur morphologie ou bien de leur état de confinement. On parle de nanoparticules ou de colloïdes lorsque l'on a à faire à un état nanométrique de ses trois dimensions (ou encore de dimension zéro, le matériau étant nanométrique dans les trois directions de l'espace), de nanotubes, nanofils, nanobaguettes... lorsque deux dimensions sont nanométriques (longueur ou diamètre et épaisseur), tandis qu'un film nanométrique a uniquement une dimension de taille nanométrique, l'épaisseur (Figure 24). Un matériau massif peut également être qualifié de nanométrique dès lors qu'il s'agit d'un matériau composite constitué de nano-objets, ou bien lorsqu'il s'agit d'un solide nanocristallin, solide macroscopique constitué de nanocristaux. On peut aussi parler d'assemblage ou de mise en forme macroscopique de nanomatériaux.



**Figure 24 : différentes dimensions nanométriques**

### Sources de nanoparticules

Les sources de nanoparticules sont divisées en trois catégories.

- les nanoparticules ayant une origine naturelle, retrouvées sous forme de poussières apparaissant dans l'environnement lors d'éruptions volcaniques, lors de feux de forêts, dans les sables sahariens et au cours du phénomène naturel d'érosion des sols, par exemple.
- les nanoparticules non manufacturées d'origine anthropiques, également surnommées nanoparticules déchets de l'activité humaine, issues de combustions diverses, dans les moteurs diesels, lors de réactions entre composés gazeux, dans la fumée de cigarette...
- les nanoparticules manufacturées, produites ou transformées par l'Homme dans un but industriel ou de recherche, comme par exemple le dioxyde de titane<sup>54</sup> qui est présent dans les peintures blanches, les crèmes solaires, les dentifrices, les surfaces auto-nettoyantes, le noir de carbone qui est présent dans les pneus et semelles de chaussures, les nanoparticules de silice, ou encore les nanoparticules utilisées dans le domaine de la catalyse (or, nickel, palladium)<sup>55</sup>...

### Propriétés des nanomatériaux

La division de la matière depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à l'obtention de propriétés drastiquement différentes<sup>56</sup>. A de telles dimensions, la matière acquiert des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique. A ces tailles, deux grands types d'effets sont susceptibles de se manifester :

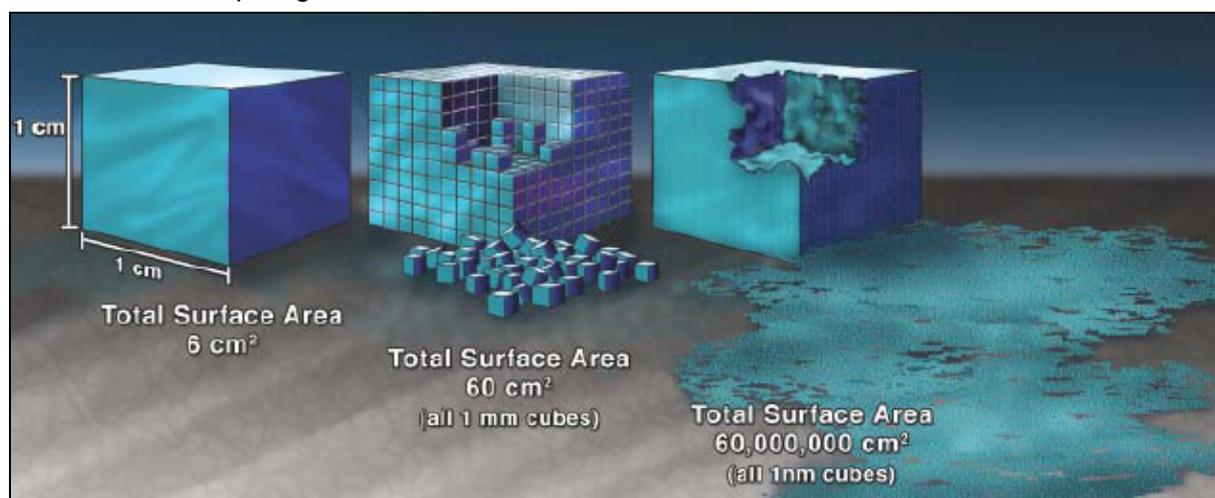
<sup>54</sup> Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, Journal of Catalysis, 2003, 215

<sup>55</sup> Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support, N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa, V. Keller, Catal. Today, 2005, 101

<sup>56</sup> [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20Nano/\\$File/Visu.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20Nano/$File/Visu.html)

- des effets de confinement, parmi lesquels le confinement quantique, le confinement spatial ou encore le confinement dû à la morphologie des nanomatériaux

- des effets de surface, qui font que les phénomènes et excitations vont être largement plus sensibles à la surface de la particule. Ces effets vont avoir des conséquences radicales au niveau des propriétés des matériaux, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique et de surface, de conductivité électrique, de fluorescence, de propriété optique et généralement au niveau de certaines de leurs propriétés physico-chimiques<sup>57</sup>. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, physiques, thermiques, optiques, biologiques, mécaniques, magnétiques, etc.) peuvent être modifiées voir modulées : il convient de les considérer comme de nouvelles substances chimiques. Ces propriétés s'expliquent en partie par le fractionnement de la matière. La Figure 25 illustre bien ce propos<sup>58</sup> : si l'on considère un cube de 1cm de côté, sa surface totale sera alors de 6 cm<sup>2</sup>. Si l'on divise ce cube en petits cubes de 1mm de côté, la surface totale sera alors de 60 cm<sup>2</sup>. On peut également noter qu'avec la diminution de la taille de la matière, on assiste à une discrétisation des niveaux énergétiques, ces niveaux étant continus à des dimensions plus grandes.



**Figure 25 : divisions de la matière**

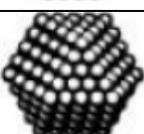
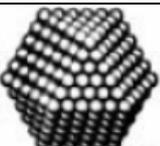
Si l'on divise encore ce cube en petits cubes de 1 nm de côté, la surface totale est alors de 60 000 000 cm<sup>2</sup>. On « touche » alors quasiment les atomes.

Lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre d'atomes présents en surface augmente de manière spectaculaire (Figure 26) par rapport au nombre d'atomes dans le volume, ce qui leur confère également au niveau de la discrétisation de leurs niveaux énergétiques une très grande interface et une très grande réactivité avec leur environnement. Cette réactivité recherchée pour diverses applications peut toutefois présenter un danger pour le corps humain (Annexe II).

Nombre de motifs		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92

<sup>57</sup> Preparation of explosive nanoparticles in a porous chromium(III) oxide matrix: a first attempt to control the reactivity of explosives, M. Comet, B. Siegert, V. Pichot, P. Gibot, D. Spitzer, Nanotechnology, 2008, 19

<sup>58</sup> Understanding Risk Assessment of Nanotechnology, T. E. Bell, National Nanotechnology Initiative, US, 2007

Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

**Figure 26 : évolution du pourcentage d'atomes situés à la surface par rapport au nombre d'atomes présents dans le volume**<sup>59</sup>

Dans les parties suivantes seront discutées les modifications apparaissant au niveau des effets de surface, ainsi que la discrétisation des niveaux énergétiques, le confinement quantique, le confinement spatial, le confinement amené par la morphologie, tous ces points résultant de la diminution de la taille de la matière.

#### Atomes et énergies de surface

Les matériaux assemblés à partir de nanoparticules se révèlent souvent plus résistants et plus ductiles que les matériaux ordinaires et présentent des propriétés cristallographiques particulières : la diminution de la taille des particules peut s'accompagner d'une augmentation de la dureté du matériau<sup>60</sup>, par exemple. L'hypothèse avancée est que la diminution de la taille des particules entraîne une augmentation du rapport surface/volume, des états de surface différents, et par conséquent des interactions différentes avec l'environnement et des phénomènes de surface plus sensibles. Une autre caractéristique qui découle de l'augmentation du rapport surface sur volume concerne les interactions à l'interface qui deviennent prédominantes : ceci est particulièrement intéressant pour la réactivité chimique et est largement exploité dans le domaine de la catalyse. La diminution de la taille des matériaux à l'échelle moléculaire conduit également à une augmentation de la faculté des nanoparticules à rester en suspension dans les liquides. Ceci conduit à la modification de certaines propriétés physico-chimiques et mécaniques de la matière confinée à l'échelle nanométrique. L'énergie de surface des nanoparticules étant élevée, les atomes en surface peuvent aussi se déplacer afin de réduire l'énergie globale du système, conduisant à une relaxation ayant pour conséquence une modification des paramètres cristallins, observable uniquement pour les particules de petite taille. La diminution de la taille de la matière

<sup>59</sup> Nanotechnologies et nanoparticules, J-L. Lacout, ORDIMIP, Mars 2008 (tiré de Schmidt 2001)

<sup>60</sup> Thèse Nelson Ibaseta, Université de Toulouse 2007, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées

peut aussi engendrer une modification des liaisons interatomiques. Les atomes en surface peuvent se recombinaer entre eux lorsqu'ils ont des liaisons en défaut par rapport aux atomes du volume. La proportion d'atomes situés à la surface des grains étant beaucoup plus importante que dans un grain plus gros, les propriétés cinétiques et thermodynamiques sont alors gouvernées par les joints de grains. La limite élastique, les propriétés de rupture ou bien le comportement ferromagnétique sont améliorés. L'augmentation de la ductilité s'explique quant à elle par un meilleur glissement des particules lorsque survient un début de fracture <sup>61</sup>.

Les modifications du comportement magnétique des nanoparticules ferromagnétiques s'expliquent par le changement spontané des directions de polarisation, dû à l'énergie importante de surface. Les moments magnétiques de ces nanomatériaux sont bien plus importants que pour les matériaux paramagnétiques traditionnels <sup>62</sup>.

### Effets quantiques et confinement spatial

Les tailles nanométriques des nanomatériaux leur confèrent également des propriétés électroniques (par confinement des électrons), magnétiques et optiques très différentes de celles des mêmes matériaux à l'état massif. Les nanomatériaux, dont les dimensions sont inférieures aux longueurs d'ondes lumineuses, sont le siège de phénomènes colorés spectaculaires. C'est le cas des particules d'or ou encore des quantum dots (certains semi-conducteurs, par exemple le sélénure de cadmium) qui présentent une palette de couleurs différentes en fonction de la taille des particules. Dans certains cas, diminuer les dimensions de la matière à l'échelle nanométrique, proche de l'échelle atomique induit des phénomènes quantiques dus à la discrétisation des niveaux électroniques qui nous éloignent des propriétés de la matière à l'état continu.

L'explication trouve son origine dans la théorie des bandes. Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent avoir pour énergie que certaines valeurs discrètes et bien définies. Le spectre en énergie des électrons est donc constitué de niveaux très fins. En revanche, dans un solide ou dans un assemblage plus étendu d'atomes, les atomes sont rapprochés les uns des autres, et les interactions entre niveaux démultiplient chacun des niveaux du spectre initial en un grand nombre de niveaux très proches en énergie les uns des autres, formant un spectre « de bandes ». Suivant la nature du matériau, isolant, semi-conducteur ou conducteur, la valeur de cette bande est totalement différente, très élevée dans le cas d'un isolant et nulle dans le cas d'un conducteur.

Le remplissage des électrons à l'intérieur de ces bandes respecte les règles de la mécanique quantique. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique et donc ne peuvent pas occuper le même niveau d'énergie, aussi les électrons remplissent les différents niveaux autorisés par ordre croissant d'énergie, en commençant par l'état fondamental qui est l'état de plus basse énergie. L'énergie du niveau le plus élevé atteint est appelée énergie de Fermi. La bande totalement remplie la plus élevée en énergie porte le nom de bande de valence. La bande autorisée située juste au-dessus d'elle s'appelle la bande de conduction. Elle est séparée de la bande de valence par une bande interdite <sup>63</sup>.

---

<sup>61</sup> Nanomatériaux, Structures et élaboration, Techniques de l'ingénieur, P. Costa

<sup>62</sup> Nanomatériaux, Propriétés et applications, Techniques de l'ingénieur, P. Costa

<sup>63</sup> Introduction to Solid State Physics, 6<sup>th</sup> edition, C. Kittel, Wiley, 1986

Ainsi, plus la particule est petite et plus son comportement se rapproche du comportement d'une molécule. En conséquence, moins de niveaux d'énergie sont disponibles et la distance séparant la bande de valence et la bande de conduction augmente. Le phénomène apparaît dans les semi-conducteurs et dans les métaux lorsque les dimensions sont voisines de la longueur d'onde de Fermi qui décroît avec la densité des porteurs de charge.

Lorsque des particules de taille nanométrique (environ 2 nm) sont mises en suspension, une couleur bleutée est observée. Ce phénomène est appelé « blue shift ». Ceci est dû au déplacement vers le bleu des spectres d'absorption et de photoluminescence des particules, la couleur bleue correspondant à une onde visible plus énergétique. Plus précisément, on peut également évoquer le cas du changement de résonance plasmonique, phénomène qui n'apparaît que dans les métaux et qui est dû à une oscillation collective des électrons par rapport au réseau. Parmi les confinements mis en évidence lorsqu'on diminue la taille des particules, on relève également le confinement spatial, qui se traduit par une diminution de la probabilité de rencontrer un défaut lorsque la taille de la particule diminue. Par conséquent, lorsqu'il y a compétition entre un processus faisant intervenir les défauts de volume et un processus intrinsèque au matériau, ce dernier devient prépondérant aux petites tailles. Conformément aux lois de la mécanique quantique, une particule adoptera au niveau nanométrique un comportement ondulatoire au dépend du comportement corpusculaire existant au niveau macroscopique.

#### Influence morphologique

Du fait de leur morphologie unique ou de leur auto-assemblage sous forme de morphologie particulière, les nanotubes de carbone monofeuillets et multifeuillets, les fullerènes, certaines nanoparticules métalliques, et nano-oxydes représentent un énorme potentiel pour la synthèse d'objets ayant des propriétés spécifiques, dues principalement à un confinement morphologique.

#### Exemples d'utilisation des nanotechnologies

Les nanomatériaux et les nanotechnologies sont présents dans de nombreux domaines et il est impossible de faire une liste exhaustive de toutes les applications. Cependant on peut noter leur utilisation dans le domaine de la catalyse<sup>64</sup>, dans les produits cosmétiques, dans le domaine biologique et médical, dans l'encapsulation et la fixation réversible de molécules, dans les télécommunications basées sur les méthodes optiques, dans les peintures et couches protectrices (fenêtres auto-nettoyantes par utilisation de nanoparticules de polymère superhydrophile formant une couche antibuée et antireflet sur les vitres et les miroirs), ou encore en tant qu'additifs pour les carburants<sup>65</sup>.

### **II. A. 2. Les principales voies d'élaboration des nanomatériaux**

Les différents procédés d'élaboration de nanostructures sont nombreux et peuvent être classés de plusieurs façons<sup>66</sup> :

---

<sup>64</sup> Macronized aligned carbon nanotubes for use as catalyst support and ceramic nanoporous membrane template, I. Janowska, S. Hajiesmaili, D. Bégin, V. Keller, N. Keller, M-J. Ledoux, C. Pham-Huu Catal. Today, 2009, 145

<sup>65</sup> Nanotechnologies nanoparticules, comité de la prévention et de la précaution, Ministère de l'écologie et du développement durable, Paris Mai 2006

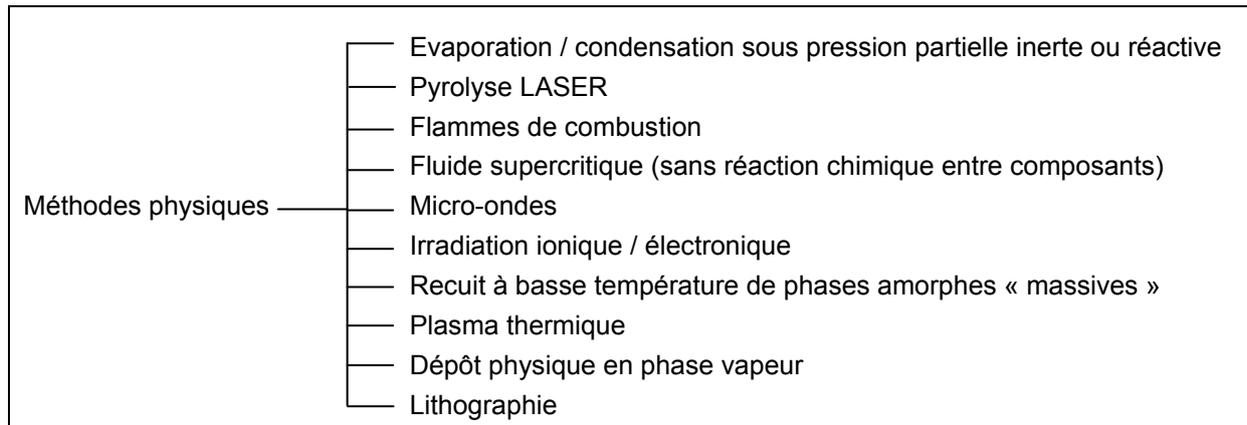
<sup>66</sup> <http://lesrapports.ladocumentationfrancaise.fr/BRP/074000286/0000.pdf>

- en fonction de la dimension du produit obtenu
- en fonction du type d'approche : ascendante « bottom up » ou descendante « top down »
- en fonction de la phase dans laquelle la synthèse est réalisée (solide, liquide ou vapeur)

La méthode «top down» consiste à réduire la taille de microsystèmes existants pour arriver à des dimensions nanométriques tandis que la méthode «bottom up» consiste à créer des structures à l'échelle atomique ou moléculaire pouvant éventuellement être élargis à des échelles plus macroscopiques.

Très généralement, les différents procédés d'obtention des nanomatériaux sont classés en fonction de la voie de synthèse employée, physique, chimique ou mécanique.

Les Tableaux 2, 3 et 4 listent quelques méthodes de synthèse par voie physique, chimique et mécanique.

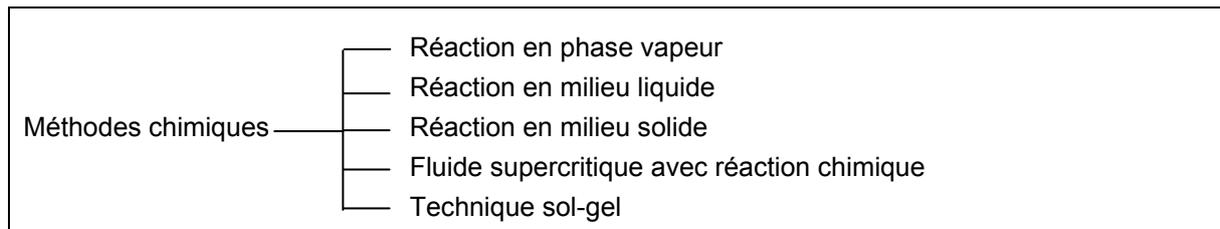


**Tableau 2 : quelques procédés physiques de synthèses de nanomatériaux <sup>67</sup>**

Ces méthodes physiques de préparation des nanomatériaux présentent souvent un inconvénient important dû au faible contrôle des caractéristiques dimensionnelles et structurales des nanomatériaux obtenus. De plus des réactions interfaciales non souhaitées peuvent se produire (précipitations des matériaux ou transformations de phase).

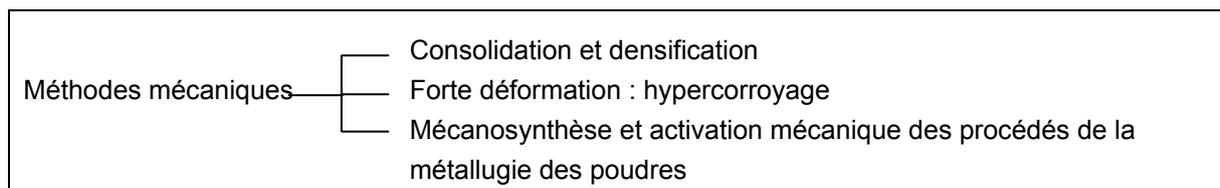
L'approche chimique est de partir de l'échelle atomique pour concevoir des matériaux nouveaux, et ceci peut être par des réactions de chimie « douce ». Les objets sont ainsi réalisés brique par brique. Cette maîtrise de la synthèse des matériaux permet également de contrôler la structure afin de l'ajuster à des propriétés en vue d'applications bien spécifiques pour l'optique, la catalyse, le domaine médical, le magnétisme. On peut ainsi citer la synthèse de nanomatériaux pour la réalisation de cristaux photoniques utilisés dans les lasers, de capteurs, d'afficheurs à cristaux liquides ; en catalyse l'obtention de particules d'or de taille nanométrique leur confère des propriétés catalytiques, inexistantes pour des particules de tailles supérieures ; dans le domaine médical, la synthèse de nanoparticules de latex permet de stocker des substances actives pouvant être relarguées dans le corps humain sous certains stimulus comme une variation de température, la réalisation de films biocompatibles par la méthode layer-by-layer permet une réparation des tissus, etc...

<sup>67</sup> Rapport de l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Les nanomatériaux, 2006



**Tableau 3 : quelques procédés chimiques de synthèses de nanomatériaux**<sup>67</sup>

Les méthodes mécaniques consistent la plupart du temps à partir de matériaux de taille micrométrique et à les broyer jusqu'à l'obtention de particules de taille nanométrique.



**Tableau 4 : quelques procédés mécaniques d'obtention de nanomatériaux**<sup>67</sup>

## II. B. Les nanomatériaux pour la limitation optique

Les matériaux actuellement étudiés comme limiteurs optiques potentiels sont nombreux, de même que la manière dont ils sont mis en forme. A notre connaissance, ils ont fait l'objet d'études au Canada (Institut de Recherche et développement pour la défense Canada-Valcartier)<sup>68, 69</sup>, en France à l'Onéra (Office national d'études et de recherches aérospatiales), à la DGA (Direction Générale à l'Armement)<sup>70</sup>, à ISL (Institut de recherche franco-allemand de Saint-Louis), en Grande Bretagne (Defence Evaluation Research Agency)<sup>34</sup>. Leur efficacité en tant que limiteur optique varie à la fois en fonction de la longueur d'onde ainsi que de la durée de l'impulsion du laser. Il n'existe cependant pas de matériau à ce jour qui soit efficace à la fois pour toutes les longueurs d'onde et pour toutes les durées d'impulsion.

### II. B. 1. Candidats pour la limitation optique

Les limiteurs optiques potentiels peuvent se présenter sous forme de films, sous forme de suspensions de particules dans un solvant, ou encore sous forme de particules piégées dans une matrice (Tableau 5).

Les limiteurs liquides sont particulièrement intéressants du fait de leur grande tenue au flux : les hautes intensités sont dissipées par le solvant qui s'échauffe et se vaporise ce qui, pour des impulsions suffisamment longues, apporte une efficacité supplémentaire à la protection à travers les phénomènes de diffusion du rayonnement. Les limiteurs solides présentent l'inconvénient d'être endommagés irréversiblement si l'intensité laser est trop importante.

<sup>68</sup> Optical limiting threshold in carbon suspensions and reverse saturable absorber materials, D. Vincent, Appl. Optics. 2001, 40

<sup>69</sup> Optical limiting studies in a carbon-black suspension for subnanosecond and subpicosecond laser pulses, D. Vincent, S. Petit, S. Leang Chin, Appl. Optics. 200, Vol. 41, No. 15

<sup>70</sup> Single-wall carbon nanotubes for optical limiting, L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, Chemical Physics Letters, 1999, 307

<sup>34</sup> Materials for optical limiters, R. C. Hollins, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, 4

Nature	Avantages	Inconvénients
Film	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mode d'utilisation simple</li> <li>- Stabilité dans le temps</li> <li>- Epaisseur ajustable</li> <li>- Rapidité de commutation</li> <li>- Possibilité d'améliorer les performances (anti-reflet, durcissement)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Endommagement irréversible</li> </ul>
Suspension	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Renouvellement permanent du fait de la conduction thermique</li> <li>- Mécanismes diffusifs</li> <li>- Efficace pour les impulsions longues</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sédimentation des particules</li> <li>- Nécessite un système étanche</li> <li>- Sensible à la température extérieure</li> </ul>
Particules dans une matrice	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mode d'utilisation simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Endommagement irréversible</li> <li>- Transparence de la matrice</li> </ul>

**Tableau 5 : avantages et inconvénients de la forme des limiteurs**

Les principaux matériaux candidats pour la limitation optique sont les suivants (Tableau 6) :

- les fullerènes
- les nanotubes de carbone monofeuillets ou multifeuillets
- les suspensions colloïdales, comme par exemple les suspensions de noir de carbone (encre de chine, « carbon black suspensions »)
- les composés organométalliques, tels que les pigments ou colorants
- les semiconducteurs, comme par exemple les matériaux en silicium ou sélénure de zinc ZnSe
- les cristaux liquides
- les nanoparticules métalliques comme par exemple les particules à base d'or ou d'argent
- les matériaux thermochromes, le plus connu étant le dioxyde de vanadium VO<sub>2</sub>
- les filtres commerciaux (KiloLambda, Tel-Aviv Israël <sup>71</sup>, Tietronix Optics Lannion, France <sup>72</sup>).

Les phénomènes physiques mis en avant sont très divers et dépendent souvent de la nature, de la forme d'utilisation et de la taille des matériaux utilisés (Tableau 6).

Matériau	Phénomène non linéaire	Bande de transmission
Suspensions	Diffusion	UV Visible Infrarouge proche
Pigments	Absorption Réfraction	Visible (bandes)
Cristaux liquides	Absorption à deux photons Réfraction	Visible Infrarouge moyen
Semi-conducteurs	Absorption multiphotonique	Infrarouge
Plasmas de gaz	Absorption Réfraction Réflexion	UV Infrarouge lointain
Films de VO <sub>x</sub>	Transition de phase Réflexion	Infrarouge

**Tableau 6 : limiteurs optiques, procédés non linéaires associés et bande de transmission <sup>34</sup>**

<sup>71</sup> <http://www.kilolambda.com/>

<sup>72</sup> <http://www.tietronix-optics.com>

La protection pourrait être envisagée sous la forme d'un matériau qui permettrait au système optique de fonctionner normalement jusqu'à une certaine valeur critique de flux optique et qui en bloquerait la transmission dès lors que cette valeur seuil serait dépassée.

Dans la partie suivante sont présentés différents types de matériaux testés en suspension ou bien sous forme de dépôt. Si les études dans le visible à 532 nm et dans l'infrarouge proche à 1,06  $\mu\text{m}$  sont nombreuses, ce n'est pas le cas des études dans l'infrarouge moyen à 10,6  $\mu\text{m}$  pour lesquelles il n'existe quasiment pas de données dans la littérature ouverte. Dans le visible et l'infrarouge proche, les matériaux candidats pour la limitation optique sont nombreux. Plusieurs effets optiques non linéaires peuvent être employés pour la limitation d'une onde électromagnétique, comme présentés dans la partie limitation optique de ce chapitre. Dans l'infrarouge moyen en revanche, le nombre d'effets, le nombre d'études et les matériaux adaptés pour la limitation optiques diminuent de manière considérable (ZnSe, ZnS, KCl, NaCl, Ge). Ceci provient notamment du faible nombre de matériaux transparents à ces longueurs d'onde. Une autre raison est que l'énergie des photons dans le domaine spectral compris entre 8 et 12  $\mu\text{m}$  est faible et n'est pas suffisante pour induire la plupart des phénomènes non linéaires.

## **II. B. 2. Les nanomatériaux testés en limitation optique en suspension : limiteurs liquides**

### **II. B. 2. a. Effet des solvants**

Certains solvants possèdent des propriétés thermodynamiques conduisant à des réponses non linéaires élevées sous irradiation laser. On peut ainsi citer la capacité calorifique  $C_p$ , la conductivité thermique  $\kappa$ , la température de vaporisation  $T_{vap}$ , la tension de surface  $\sigma$ , la viscosité  $\mu$  ou encore la densité  $\rho$ .

Pour les impulsions d'une durée supérieure à la nanoseconde, les mécanismes non linéaires utiles en limitation optique sont l'apparition d'une lentille thermique et pour les impulsions encore plus longues (dizaines voire centaines de nanosecondes), l'apparition de bulles diffusantes suite à l'échauffement du liquide<sup>15</sup>. Dans le domaine du visible, les solvants tels que l'éthanol, le chloroforme, le disulfure de carbone, le toluène ou encore l'eau sont fréquemment étudiés<sup>30, 73, 74, 38</sup>.

Le Tableau 7 récapitule les paramètres thermodynamiques de divers solvants.

---

<sup>34</sup> Materials for optical limiters, R. C. Hollins, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, 4

<sup>15</sup> A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, L. W. Tutt, T. F. Boggess, Progress in Quantum Electronics, 1993, 17

<sup>30</sup> Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime, P. Brochard, V. Grolier-Mazza, R. Cabanel, J. Opt. Soc. Am. B, 1997, 14

<sup>73</sup> Optical Kerr effect in liquids, P. P. Ho, R. R. Alfano, Physical Review A, 1979, 20

<sup>74</sup> Study of the refractive properties of laser dye solvents: toluene, carbon disulfide, chloroform, and benzene, Optical Materials, 2002, 20

<sup>38</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut, Chemical Physics Letters, 2003, 369

<b>Solvant</b>	<b><math>C_p</math> (<math>J.cm^{-3}.K^{-1}</math>)</b>	<b><math>-dn/dT</math> <math>10^4</math> (<math>K^{-1}</math>)</b>	<b><math>v_s</math> (<math>m.s^{-1}</math>)</b>	<b><math>\gamma</math></b>
Acétone	1,69 – 1,76	4,9 – 5,4	1050 – 1190	1,40 – 1,45
Acétonitrile	1,67	4,6	1300	
Benzène	1,51 – 1,53	5,6 – 6,4	1170 – 1300	1,40 – 1,45
Disulfure de carbone	1,27 – 1,32	7,8 – 7,9	1150 – 1170	1,59
Chloroforme	1,41 – 1,45	5,8 – 5,9	990	1,52
Cyclohexane	1,43 – 1,45	5,3 – 5,4	1280	1,33
Dichlorométhane	1,56 – 1,69	5,4 – 5,5	1090	
Ethanol	1,88 – 1,94	3,6 – 4,0	1010 – 1210	1,16 – 1,20
Ethylène glycol	2,69	4,8	1600 – 1660	
Glycérol	3,01 – 3,05	1,74	1900	
Méthanol	2,00 – 2,01	3,9-4,3	1000 – 1210	1,20
Tétrachlorométhane	1,35 – 1,37	5,5 – 5,8	930 – 350	1,47
Toluène	1,42 – 1,46	5,6 – 5,8	1170	1,35
Eau	4,17 – 4,79	0,8 – 1,0	1460 -1500	1,01

**Tableau 7 : paramètres physiques de solvants usuels** <sup>30</sup>

Avec :

$dn/dT$  : variation de l'indice de réfraction en fonction de la température

$$\gamma = C_p / C_v$$

$v_s$  : vitesse du son

La géométrie du système étudié ainsi que la durée d'impulsion des lasers sont donc des paramètres importants pour l'étude des non linéarités d'un liquide.

S'il existe plusieurs études concernant les solvants dans le domaine du visible, ce n'est pas le cas pour l'infrarouge. Ces études montrent que le solvant a un rôle prépondérant dans l'efficacité non linéaire et que le disulfure de carbone, bien que très toxique, se révèle être le meilleur candidat comme solvant pour la limitation optique. Le choix du dispersant ou solvant est donc primordial pour réaliser les suspensions de nanoparticules qui serviront de limiteur optique en phase liquide.

Les parties suivantes sont une synthèse des études de suspensions de nanoparticules que l'on retrouve le plus couramment dans la littérature.

## II. B. 2. b. Les suspensions de noir de carbone

Le noir de carbone se présente sous la forme de poudre noire composée de particules de carbone très fortement dispersée, amorphe, extrêmement fine et inodore. Il est produit par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur. Les noms industriels du noir de carbone sont « noir d'acétylène », « noir tunnel », « noir de fourneau », « noir de lampe » et « noir thermique ». Le diamètre moyen des particules de noir de carbone est compris entre 10 et 400 nm tandis que le diamètre des agrégats varie entre 100 et 800 nm. Le noir de carbone est très largement utilisé dans l'industrie comme agent de renforcement dans les produits de caoutchouc tels que les pneus, mais il sert également de pigment noir dans les encres, dans les peintures ou encore entre dans la composition des matériaux réfractaires. Lorsqu'il est placé en suspension, le noir de carbone présente la même absorbance tout au long du spectre

électromagnétique et possède une colorimétrie neutre, ce qui est très important pour une application comme limiteur optique dans le domaine visible <sup>68</sup>.

Des tests de limitation optique à 532 nm et 1,06  $\mu\text{m}$  sur des suspensions de noir de carbone dans de l'eau ou bien dans de l'éthylène glycol ont mis en évidence des propriétés non linéaires très intéressantes. Les particules de carbone absorbent fortement le rayonnement laser, elles chauffent, se vaporisent et s'ionisent, créant des microplasmas qui s'étendent rapidement au liquide environnant, conduisant à une diffusion importante du rayonnement incident, durant toute la durée d'existence du plasma (environ 100 ns) <sup>49</sup>. Ce type de suspension se révèle intéressant pour les impulsions supérieures à 10 ns mais est beaucoup moins efficace pour les impulsions de l'ordre de la picoseconde. Une fois les particules de carbone vaporisées, elles ne participent plus au mécanisme de diffusion, et donc de limitation, cependant la convection thermique contribue à homogénéiser la distribution spatiale des particules présentes dans le volume <sup>75</sup>, par conséquent le milieu peut être considéré comme perpétuellement régénéré. Une adaptation de la viscosité du dispersant par mélange de différents solvants pourrait être une solution pour accélérer cette conversion thermique <sup>76</sup>. De plus, une étude a montré qu'il était impossible d'utiliser des suspensions de noir de carbone dans l'eau ou l'éthanol comme limiteur optique à 1,06  $\mu\text{m}$  pour des impulsions de 30 ps, les phénomènes de limitations apparaissant au bout de 400 ps pour des densités d'énergie de 5 J/cm<sup>2</sup>. Dans les premiers temps, la nature du solvant semble n'avoir aucun effet sur la limitation, les phénomènes diffusifs observés étant dus à la sublimation des nanoparticules et à la formation de microplasmas associés à un claquage acoustique, alors que pour des durées plus longues, le milieu environnant joue un rôle primordial dans les phénomènes de limitation <sup>39</sup>. Un phénomène de réflexion interne totale peut se produire lorsque les bulles sont de la taille du faisceau laser. Une interface gaz-liquide est créée et si les bulles sont attirées par la surface de verre de la cellule, cela peut conduire à une interface verre-gaz. L'intérêt de la réflexion interne totale consiste en la variation extrêmement rapide de l'indice de réfraction (de l'ordre de la nanoseconde). Une combinaison de l'effet plasma, de l'absorption par des particules, et une diffusion suite à l'apparition de bulles et de réflexion au sein de ces bulles se révèle être efficace pour les impulsions de 5 ns à 532 nm et conduit à une réflexion allant jusqu'à 70% pour les exemples présentés, ce qui signifie que la transmission de l'échantillon est au maximum de 30%.

## II. B. 2. c. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été mis en évidence pour la première fois en 1991 par Ijima <sup>77</sup>. Les nanotubes de carbone sont composés d'atomes de carbone, ils sont inertes chimiquement et possèdent une structure unidimensionnelle super élastique, des propriétés électrochimiques,

---

<sup>68</sup> Optical limiting threshold in carbon suspensions and reverse saturable absorber materials, D. Vincent, Appl. Optics. 2001, 40

<sup>49</sup> Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink), K. Mansour, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland, J. Opt. Soc. Am. B, 1992, 9

<sup>75</sup> Picosecond-resolution study of nonlinear scattering in carbon black suspensions in water and ethanol, O. Durand, V. Grolier-Mazza, Optics Letters, 1998, 23

<sup>76</sup> Viscosity dependence of optical limiting in carbon black suspensions, F. E. Hernandez, W. Shensky III, I. Cohanoschi, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, Applied. Optics, 2002, Vol. 41

<sup>39</sup> Nanosecond switching in carbon microparticles suspensions, R. R. Michael, C. M. Lawson, G. W. Euliss, M. Mohebi, SPIE Nonlinear Optics III, 1992, Vol. 1626

<sup>77</sup> Helical microtubules of graphitic carbon, S. Ijima, Nature, 1991, 354

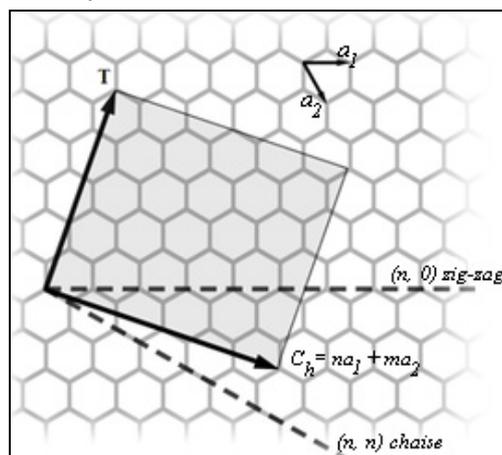
piézoélectriques et une conductivité thermique élevée. Les nanotubes de carbone sont synthétisés principalement soit par ablation par arc électrique<sup>77</sup> qui est une technique fiable mais complexe et qui est réalisée à 6000°C, soit par ablation laser par vaporisation de graphite, la synthèse est alors réalisée à 1200°C, ou encore par CCVD (chemical catalytic vapor deposition)<sup>78</sup>. Cette dernière méthode, la plus chimique, consiste à faire croître des nanotubes par décomposition catalytique d'un hydrocarbure, en général l'éthane ou l'éthylène sur un catalyseur à base de fer supporté, ceci à des températures d'environ 700°C et en milieu réducteur. Cette méthode peut conduire à des rendements importants en nanotubes, mais nécessite une étape de purification ultérieure pour le débarrasser du catalyseur métallique résiduel.

Les nanotubes de carbone se divisent en deux catégories : les nanotubes de carbone monofeuillets : « singlewall nanotubes » SWNT (Figure 28) ou multifeuillets : « multiwall nanotubes » MWNT (Figure 29). Dans le premier cas, le tube est constitué d'une paroi unique, dans le second cas le tube comporte plusieurs parois, soit parce qu'il est constitué d'une feuille unique enroulée sur elle-même, soit parce qu'il est constitué de plusieurs cylindres concentriques.

La plupart des résultats optiques présentés dans les paragraphes ci-après sur les nanotubes ont été obtenus sur des suspensions de nanotubes de carbone mono- ou multifeuillets dans l'eau, l'éthanol ou le chloroforme, en présence ou non de tensioactif. Certains nanotubes ont également été chimiquement modifiés (fonctionnalisés) par le greffage de molécules organiques afin d'augmenter, d'une part leur stabilité en suspension en les solubilisant, ou bien de multiplier les phénomènes non linéaires pouvant se produire sur ces systèmes, d'autre part<sup>79</sup>.

#### Les nanotubes de carbone monofeuillets

La structure d'un nanotube monofeuillet est représentée par un feuillet de graphène en structure de type nid-d'abeille enroulé sur lui-même (Figure 27). Les points de jonction du cylindre déterminent l'hélicité du nanotube qui conduit à une structure chirale, zig-zag ou chaise.



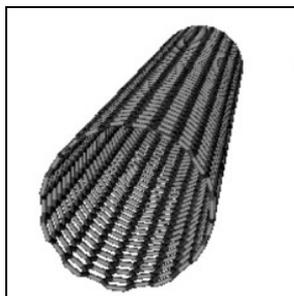
**Figure 27 : plan de graphène**

Ces différences d'hélicité influencent les propriétés électriques des nanotubes. Ainsi les nanotubes de type « chaise » se comportent comme des semi-conducteurs alors que les

<sup>78</sup> Catalytic production and purification of nanotubes fullerene-scale diameters, V. Ivanov, A. Fonseca, J.B. Nagy, A.A. Lucas, D. Bernaerts, X.B. Zhang, Carbon, 1995, 33

<sup>79</sup> Optical Limiting Properties of Suspended and Solubilized Carbon Nanotubes, J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll, Y-P. Sun, J. Phys. Chem. B, 2000, 104

nanotubes de type « zig-zag » se comportent comme des métaux. Un nanotube de carbone monofeuillet a en général un diamètre compris entre 1 et 10 nm et sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres.



**Figure 28 : nanotubes de carbone monofeuillets**

Des nanotubes monofeuillets possédant un diamètre interne de 1,4 nm ont été mis en suspension dans de l'eau. Des fagots de 10 à 30 nm sont ainsi obtenus. A 1,06  $\mu\text{m}$ , ce type de suspension présente de meilleures performances en limitation optique, ce qui en fait un meilleur candidat que les suspensions de noir de carbone et de fullerènes  $\text{C}_{60}$ <sup>80</sup>. Le seuil d'apparition des phénomènes non linéaires est plus bas en énergie. A 532 nm en revanche, à transmissions linéaires égales, les performances sont un peu moins bonnes que celles obtenues sur des suspensions de noir de carbone. Les phénomènes de limitation mis en jeu sont la somme de nombreuses contributions : absorption réversible saturable, formation de bulles de solvant et fusion de matière conduisant à une diffusion non linéaire, effets de lentille thermique<sup>70, 81</sup>. Le solvant semble jouer un rôle prépondérant dans la formation de la lentille : des comparaisons entre le chloroforme et l'eau abondent dans ce sens et ceci est justifié par les constantes physico-chimiques : la période initiale de la croissance de la bulle est gouvernée par la conduction thermique, par la tension de surface et la viscosité du solvant, les deux derniers contribuant à ralentir la croissance de la bulle. Dans le cas du chloroforme, la température de vaporisation, la tension de surface et la viscosité sont très basses, ce qui permet d'avoir une croissance de bulle beaucoup plus rapide<sup>82, 83</sup>. Pour un même solvant, la valeur de la surface spécifique du matériau mis en suspension semble également jouer un rôle important (comparaison entre le noir de carbone et les nanotubes mono-feuillets) : une plus grande surface spécifique permettra de meilleurs échanges thermiques entre le solvant et les particules. C'est pour cela que des combinaisons de différents types de matériaux sont réalisées afin de combiner plusieurs effets tels que ceux observés pour les particules carbonées et pour les molécules organiques (diffusion non linéaire, lentille thermique et absorption à deux photons)<sup>84</sup>.

<sup>80</sup> Utilisation des fullerènes et des nanotubes de carbone pour la réalisation de limiteurs optiques, S. Lefrant, E. Anglaret, L. Vivien, D. Riehl, Le vide, 2001, No. 300

<sup>70</sup> Single-wall carbon nanotubes for optical limiting, L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, Chemical Physics Letters, 1999, 307

<sup>81</sup> Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions, S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale, K. C. Rustagi, A. K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Chemical Physics Letters, 2000, Vol. 317

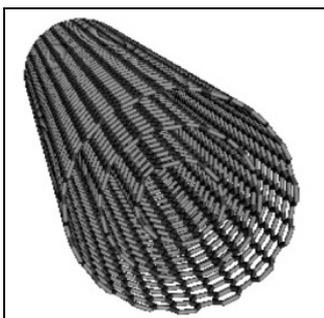
<sup>82</sup> Pump-probe Experiments at 1064nm in Singlewall Carbon Nanotube Suspensions, L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, IEEE Journal of Quantum Electronics, 2000, Vol. 36

<sup>83</sup> Carbon nanotubes for optical limiting, L. Vivien, P. Lancon, D. Riehl, F. Hache, E. Anglaret, Carbon, 2002, Vol. 40

<sup>84</sup> N. Izard, C. Ménard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski, E. Anglaret, Chemical Physics Letters, 2004, 391

### Les nanotubes de carbone multifeuillets

Les nanotubes de carbone multifeuillets sont déclinés sous deux structures différentes. La première consiste en un enchevêtrement concentrique de nanotubes monofeuillets de diamètres croissants à l'image des empilements de poupées russes (Figure 29). La seconde consiste en un enroulement d'une feuille de graphène, ce qui en coupe donne une spirale ou encore un rouleau de parchemin. Un nanotube de carbone multifeuillets peut avoir un diamètre atteignant une centaine de nanomètres. Leur conductivité électrique est très élevée ( $6 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1} < \sigma < 20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) mais inférieure à celle des nanotubes de carbone monofeuillets du fait des interactions de type Van der Waals entre les différents feuillets.



**Figure 29 : nanotubes de carbone multifeuillets (exemple avec cylindres concentriques)**

Des tests en limitation optique ont été réalisés dans l'eau, l'éthanol, le chloroforme. L'environnement liquide ou solide a également été testé. Une comparaison entre différents systèmes constitués de nanotubes de carbone multifeuillets placés soit en suspension dans de l'eau distillée, soit emprisonnés dans un film solide polymérique (PMMA polyméthacrylate de méthyle) a été menée. Ces mêmes nanotubes ont également été mélangés à du noir de carbone et emprisonnés dans un autre film de PMMA et ces trois systèmes ont été comparés à une suspension de fullerène dans le toluène. Leur concentration en particules a été ajustée afin que la transmission de départ soit égale à 50%<sup>85, 86</sup>. Des tests de limitation optique à 532 nm et 1,06  $\mu\text{m}$  ont été réalisés pour des impulsions nanosecondes. La suspension aqueuse de nanotubes de carbone est celle qui présente la meilleure réponse optique : la limitation apparaît pour des fluences faibles, ce qui signifie que le milieu est très réactif et coupe de manière efficace le rayonnement laser. Les nanotubes de carbone piégés dans la matrice polymérique ont un seuil comparable à celui de la suspension contenant les fullerènes, ce qui est moins intéressant. Les différences entre ces différents matériaux sont cependant relativement faibles, ce qui pourrait signifier que les comportements optiques des suspensions de noir de carbone et de fullerènes sont équivalents<sup>87, 88</sup>.

<sup>85</sup> Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes, X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, W. Ji, Appl. Phys. Lett., 1998, 73

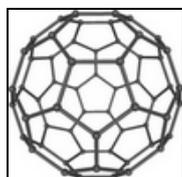
<sup>86</sup> Investigation of an optical limiting mechanism in multiwalled carbon nanotubes, X. Sun, Y. Xiong, P. Chen, J. Lin, W. Ji, J. H. Lim, S. S. Yang, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, Applied Optics, 2000, 39

<sup>87</sup> Optical limiting with C<sub>60</sub> and other fullerenes, Denis Vincent and James Cruickshank, Applied Optics, 36

<sup>88</sup> Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes, L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Hache, F. Bacou, M. Andrieux, F. Lafonta, C. Journet, C. Goze, M. Brunet, P. Bernier, Optics Communications, 2000, 174

## II. B. 2. d. Les fullerènes

Les fullerènes sont des cages sphériques contenant entre 28 et 100 atomes de carbone. La forme la plus étudiée est le C<sub>60</sub>, constituée de 60 atomes de carbone répartis sur les sommets d'un polyèdre régulier formé de facettes hexagonales et pentagonales<sup>89</sup>. Chaque atome de carbone a une liaison avec trois autres, le tout ayant la forme d'un ballon de football (Figure 30). Cette molécule a été synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto et al<sup>90</sup>. En l'absence de modification de la structure, les fullerènes C<sub>60</sub> ne se lient pas entre eux. En revanche, il est possible d'introduire ponctuellement des défauts ce qui permet alors de greffer à la surface différentes chaînes organiques. Ceci présente un grand intérêt pour permettre la « solubilisation » de ces particules dans des solvants bien choisis. Les fullerènes sont également de bons candidats pour des applications biomédicales, ils se révèlent être d'excellents capteurs de radicaux libres, mais ils peuvent également être considérés comme vecteurs de médicaments<sup>91</sup>. Les fullerènes se déclinent également sous la forme C<sub>70</sub> et C<sub>80</sub> mais elles sont nettement moins présentes que la forme en C<sub>60</sub>.



**Figure 30 : structure d'un fullerène C<sub>60</sub>**

Les fullerènes possèdent des bandes de transmission plus larges que les macrocycles et sont de meilleurs absorbeurs réversibles saturables. Des études de limitation à 532nm indiquent que le C<sub>60</sub> est plus efficace que la plupart de ses dérivés (C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub>), cependant il est plus facilement dégradé que ces derniers pour des longueurs d'onde élevées<sup>87</sup>, la différence d'efficacité entre le C<sub>60</sub> et le C<sub>70</sub> est encore plus remarquable à 1,06 μm, mais aucune explication n'est abordée<sup>88</sup>.

Le mécanisme de limitation présenté dans le cas de fullerènes insérés dans une matrice sol-gel est un mécanisme à 3 niveaux en comparaison avec le mécanisme à 5 niveaux proposé pour les molécules de fullerènes isolées (mécanisme d'absorption saturable inverse, mis en évidence par des mesures de fluorescence et d'absorption transitoire). La densité importante d'électrons  $\pi$  permet aux fullerènes de présenter une susceptibilité  $\chi^{(3)}$  élevée, responsable d'effets non linéaires du troisième ordre<sup>80</sup>. Concernant la cinétique d'apparition des phénomènes non linéaires, ils sont plus rapides pour les suspensions de fullerènes dans le toluène que pour des suspensions de noir de carbone<sup>92</sup>.

<sup>89</sup> Rapport R-558, Etudes et Recherches, Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules, C. Ostiguy, B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, 2<sup>ème</sup> édition avril 2008

<sup>90</sup> C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature, 1985, 318

<sup>91</sup> Radical Reactions of C<sub>60</sub>, P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, Science, 1985, 254

<sup>87</sup> Optical limiting with C<sub>60</sub> and other fullerenes, Denis Vincent and James Cruickshank, Applied Optics, 36

<sup>88</sup> Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes, L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Hache, F. Bacou, M. Andrieux, F. Lafonta, C. Journet, C. Goze, M. Brunet, P. Bernier, Optics Communications, 2000, 174

<sup>80</sup> Utilisation des fullerènes et des nanotubes de carbone pour la réalisation de limiteurs optiques, S. Lefrant, E. Anglaret, L. Vivien, D. Riehl, Le vide, 2001, No. 300

<sup>92</sup> Optical limiting in C<sub>60</sub> doped solid sol-gel glasses, B. Hönerlage, J. Schell, R. Levy, Nonlinear Optics, 1999, 21

Cependant le changement de solvant dans cette étude (eau et toluène) ne permet pas réellement de comparer les nanoparticules entre elles<sup>86</sup>.

L'abstraction des phénomènes liés au solvant a pu être réalisée en comparant un film de C<sub>60</sub> composé de particules de fullerènes évaporées sur un substrat de verre, avec des particules de fullerènes placées en suspension dans du toluène. La mesure de l'indice de réfraction non linéaire, réalisée par la méthode du Z-scan, a permis de montrer qu'il prend une valeur négative dans le cas du film et une valeur positive lorsque les fullerènes sont testés en suspension à 532 nm pour des impulsions de 55 ps. Les mécanismes non linéaires de limitation mis en jeu sont l'absorption réversible inverse, due aux nombreux transferts de charges intramoléculaires, et l'apparition d'une lentille thermique dès lors que les impulsions sont répétées à une cadence élevée. Pour une cadence de répétition plus faible, conduisant à un indice de réfraction non linéaire positif, l'effet non linéaire mis en jeu est l'effet Kerr électronique<sup>93</sup>.

Comme pour les nanotubes de carbone monofeuillets, des études sur la fonctionnalisation des fullerènes ont également été menées afin d'accroître le nombre de phénomènes non linéaires pouvant se produire sur ces matériaux hybrides. A terme le but est, d'une part, d'accroître la solubilité des fullerènes dans un solvant et donc d'augmenter sa tenue en suspension, mais également de permettre à d'autres mécanismes (transferts électroniques) de se produire afin de développer un système toujours plus efficace en limitation optique<sup>94</sup>.

#### II. B. 2. e. Les particules métalliques

La réponse non linéaire de suspensions aqueuses de particules d'or de diamètres compris entre 2,5 nm et 15 nm, préparées par radiolyse et stabilisées par un tensioactif, a été mesurée dans le visible pour des impulsions de l'ordre de la nanoseconde<sup>95, 96, 97, 98</sup>.

Les particules les plus grosses présentent un effet non linéaire plus important. Les mécanismes non linéaires impliqués dès lors que les particules sont en suspension sont les suivants : variation de l'indice de réfraction, formation d'une lentille thermique, mais également apparition de plasmons de surface. Tous ces mécanismes contribuent efficacement à la limitation optique. Contrairement aux composés carbonés, les structures colloïdales réagissent même aux impulsions ultra courtes (femto-seconde)<sup>99</sup>.

L'agrégation de nanoparticules de métal (or, platine, argent, cuivre) conduit à l'augmentation de la réponse non linéaire et est due à l'accroissement de l'amplitude du champ local dans les

---

<sup>86</sup> Investigation of an optical limiting mechanism in multiwalled carbon nanotubes, X. Sun, Y. Xiong, P. Chen, J. Lin, W. Ji, J. H. Lim, S. S. Yang, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, Applied Optics, 2000, 39

<sup>93</sup> Variation of nonlinear optical characteristics of C<sub>60</sub> thin films at 532nm, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, V. I. Redkorechev, K. Fostiropoulos, G. Priebe, T. Usmanov, Optics Communications, 2003, 225

<sup>94</sup> Fullerene-functionalized gold core-shell nanoparticles : preparation and optical limiting properties, F. Lu, S. Xiao, Y. Li, Y. Song, H. Liu, H. Li, J. Zhuang, Y. Liu, L. Gan, D. Zhu, Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7

<sup>95</sup> Optical Limitation induced by Gold Clusters. 1. Size Effect, L. Francois, M. Mostafavi, J. Belloni, J-F. Delouis, J. Delaire, P. Feneyrou, J. Phys. Chem. B, 2000, 104

<sup>96</sup> Optical limitation induced by gold clusters : Mechanism and efficiency, L. François, M. Mostafavi, J. Belloni J. A. Delaire, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3

<sup>97</sup> Thèse Lionel François, Mécanismes de la limitation optique des agrégats métalliques synthétisés par voie radiolytique, Université Paris-Sud, 2000

<sup>98</sup> Optical limiting of silver-containing nanoparticles, R. B. Martin, M. J. Mezziani, P. Pathak, J. E. Riggs, D. E. Cook, S. Perera, Y-P. Sun, Optical Materials, 2007, 29

<sup>99</sup> Thèse Jean-Pierre Abid, Laser induced synthesis and nonlinear optical properties of metal nanoparticles, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003

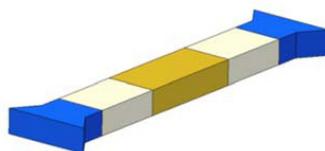
clusters avec augmentation des plasmons de surface. Une augmentation de la taille des agrégats modifie la valeur de l'indice de réfraction non linéaire. Positif pour les nanoparticules d'argent, il devient négatif dès lors qu'elles sont agrégées <sup>100</sup>.

Cependant, on peut noter que les nanoparticules métalliques seules sont rarement étudiées. En revanche, la réalisation de composés hybrides métal-nanotubes de carbone permet de combiner les effets des particules métalliques et des nanotubes de carbone multifeuillets. Le comportement de limitation optique est sensiblement amélioré par l'ajout de ces nanoparticules pour des longueurs d'ondes données (532 nm) <sup>101, 102</sup>

#### II. B. 2. f. Les composés organiques (chromophores)

La chimie des molécules conjuguées a connu un nouveau champ d'application ces dernières années et des matériaux organiques constitués de systèmes aromatiques et de liaisons carbone-carbone doubles ou triples ont vu le jour <sup>103</sup>. Leur intérêt en limitation optique s'explique par leur grande polarisabilité et une vitesse de transfert électronique particulièrement rapide. Du fait de la présence de liaisons conjuguées  $\pi$ , les charges ne sont pas confinées dans un espace déterminé et peuvent se déplacer sur de grandes distances, ce qui augmente leur polarisabilité. Ce n'est pas le cas des composés inorganiques pour lesquels les déplacements sont limités à l'échelle du réseau ordonné et les polarisations électroniques ne contribuent pas ou peu aux effets non linéaires. La structure d'un chromophore est donnée en Figure 31.

Les chromophores sont de bons exemples de molécules conjuguées et leurs propriétés non linéaires ont été testées.



**Figure 31 : Structure générale d'un chromophore unidimensionnel (1D) de type « donneur-donneur »** <sup>104</sup>

Cette représentation schématique d'un chromophore à une dimension est divisée en trois parties : en bleu les groupes terminaux électrodonneurs (type alcoxy, amine tertiaire), en blanc les jonctions centrales conjuguées (stylobène, tolane, vinylène, acétylène, biphenylène), en jaune le cœur rigide généralement aromatique (phényle, biphenyle, terphenyle, anthracène, triphenylène, triphenylamine...).

Ces molécules organiques présentent l'intérêt d'être synthétisables à l'infini, leur forme et leur composition étant limitée par l'imagination du chimiste (Figures 32 et 33). Cependant, elles

<sup>100</sup> Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals, R. A. Ganeev, A. I. Rysnyansky, Sh. R. Kamalov, M. K. Kodirov, T. Usmanov, J. Phys. D: Appl. Phys. 2001, 34

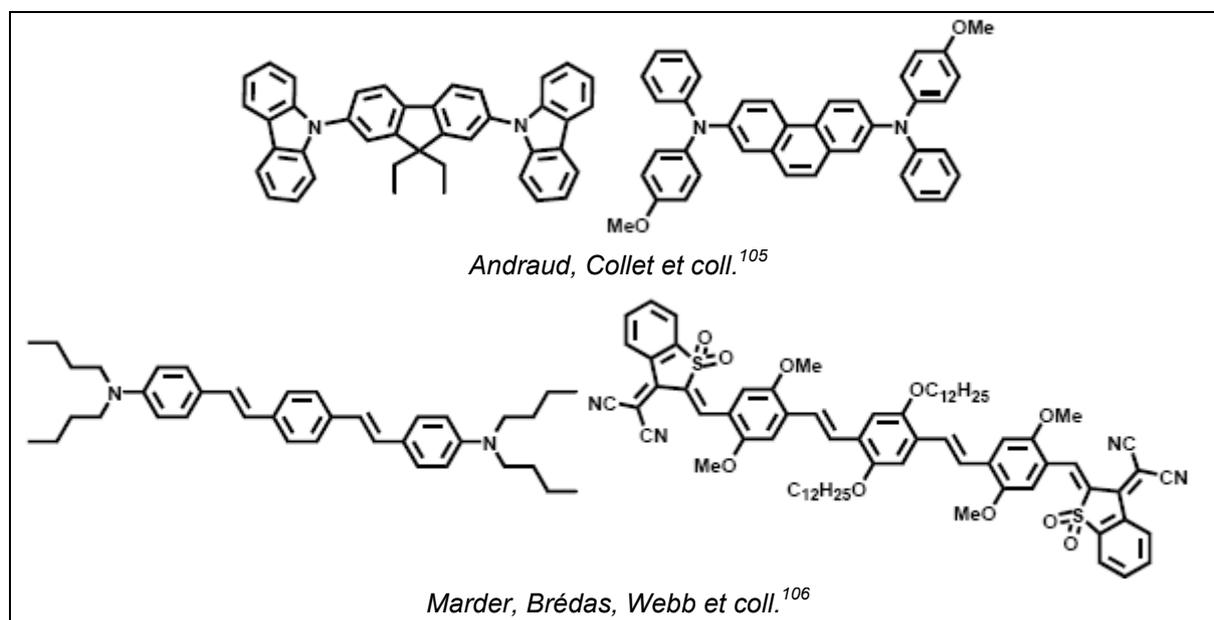
<sup>101</sup> Gold and silver coated carbon nanotubes: An improved broad-band optical limiter, K. C. Chin, A. Gohel, W. Z. Chen, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, C. H. Sow, A. T. S. Wee, Chemical Physics Letters, 2005, 409

<sup>102</sup> Optical limiting properties of amorphous Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and SiC coated carbon nanotubes, K. C. Chin, A. Gohel, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, K. Y. Lim, C. H. Sow, A. T. S. Wee, Chemical Physics Letters, 2004, 383

<sup>103</sup> Synthesis and characterization of efficient Two-photon absorption chromophores with Increased dimensionality, F. Lincker, P. Masson, J-F. Nicoud, P. Didier, L. Guidoni et J-Y. Bigot, Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2005, 14

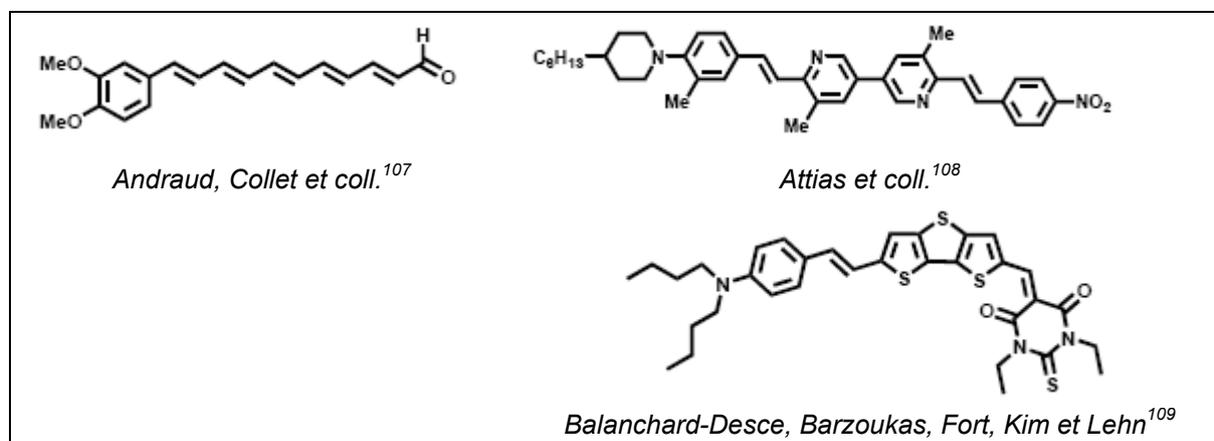
<sup>104</sup> Thèse Frédéric Lincker, ingénierie moléculaire de nouveaux systèmes conjugués pour l'optique non-linéaire, absorption multiphotonique et polymorphisme thermotrope, Université Louis Pasteur Strasbourg, 2005

nécessitent un grand nombre d'étapes de synthèses et une fois synthétisées, elles doivent être insérées dans une matrice, ce qui n'est pas forcément chose aisée si cette matrice doit être transparente dans l'infrarouge.



**Figure 32 : exemples de chromophores donneurs-donneurs pour l'optique non linéaire**

D'autres types de chromophores ont également été synthétisés. Dans ce cas, une des extrémités se comporte comme un accepteur d'électrons (Figure 33).



**Figure 33 : exemples de chromophores donneurs-accepteurs pour l'optique non linéaire**

<sup>105</sup> Optical limiting in the visible range: molecular engineering around *N,N*'-bis(4-methoxyphenyl)-*N,N*'-diphenyl-4,4'-diaminobiphenyl, R. Anémian, Y. Morel, P. L. Baldeck, B. Paci, K. Kretsch, J. -M. Nunzi, C. Andraud, J. Mater. Chem., 2009, 13

<sup>106</sup> Design of Organic Molecules with Large Two-Photon Absorption Cross Sections, M. Albota, D. Beljonne, J. -L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. -Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. -L. Wu, C. Xu, Science, 1998, 281

<sup>107</sup> (n) Polyenovallins (n=1 to 6) as new push-pull polyenes for nonlinear optics: synthesis, structural studies, experimental and theoretical investigation of their spectroscopic properties, electronic structures and quadratic hyperpolarizabilities, T. Brotin, C. Andraud, I. Ledoux, S. Brasselet, J. Zyss, M. Perrin, A. Thozet, A. Collet, Chem. Mater., 1996, 8

<sup>108</sup> New Second-Order NLO Chromophores Based on 3,3'-Bipyridine: Tuning of Liquid Crystal and NLO Properties, N. Lemaitre, A. -J. Attias, I. Ledoux, and J. Zyss, Chem. Mater., 2001, 13

<sup>109</sup> Nonlinear optical chromophores containing dithienothiopyrene as a new type of electron relay, O. K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J. M. Lehn, J. Mater. Chem., 1999, 9

Les clusters organométalliques sont une classe de composés qui possèdent des propriétés de limitation optique par l'existence de système absorbeur saturable inverse dans la structure. On compte dans cette famille les métallophthalocyanines, constituées d'un métal entouré d'un ligand organique porphyrinique. La structure porphyrinique tend à délocaliser l'énergie, ce qui rend la plupart des transitions hautement réversibles<sup>15</sup>. Des tests sur du tétramère en solution dans le chlorure de méthylène ont montré que ce système possède une réponse non linéaire et qu'il présente un comportement de limitation très intéressant pour les impulsions de 25 ps à 532 nm. Pour des durées d'impulsions plus longues (8 ns), le mécanisme de limitation observé est la diffusion induite suite à l'apparition de bulles dans le liquide qui est détaillé dans le début de ce Chapitre.

D'autres études réalisées sur différentes métalloporphyrines dissoutes dans le toluène ont mis en évidence un comportement de limitation important dans le visible pour des impulsions de 80ps. En modifiant l'atome central au cœur du macrocycle, il est possible d'ajuster au mieux le comportement de ces molécules sous flux. Le mécanisme en cause est l'absorption réversible saturable et les effets enregistrés sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus sur des suspensions de fullerène C<sub>60</sub> dans le toluène<sup>110</sup>.

Les molécules organiques (polymères conjugués, chromophores actifs en optique non linéaire, ou encore matrices polymériques amorphes contenant des composés actifs) possèdent de nombreuses bandes d'absorption dans l'infrarouge proche, ce qui limite leur utilisation pour les télécommunications (entre 1,3 et 1,5  $\mu\text{m}$ ) mais aussi dans l'infrarouge moyen<sup>111</sup>.

#### II. B. 2. g. Les semiconducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductibilité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants (Figure 34). L'énergie du niveau le plus élevé atteint est appelée énergie de Fermi<sup>112</sup>. La bande de valence, contrairement aux métaux et à l'instar des isolants est complètement remplie. Par contre, l'énergie séparant la bande de valence et la bande de conduction est plus faible que pour les isolants. Le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible grâce à un apport d'énergie extérieur.

Les phénomènes de limitation optique se produisant au sein des semi-conducteurs sont majoritairement l'absorption à deux photons, l'absorption de porteurs libres, l'effet électronique Kerr et la réfraction non linéaire. Les semi-conducteurs à bande interdite étroite présentent des coefficients d'absorption à deux photons très intéressants pour la protection de capteurs infrarouges, tandis que les semi-conducteurs à large bande, pourtant intéressants pour la protection dans le visible, possèdent des coefficients d'absorption à deux photons faibles<sup>113</sup>.

---

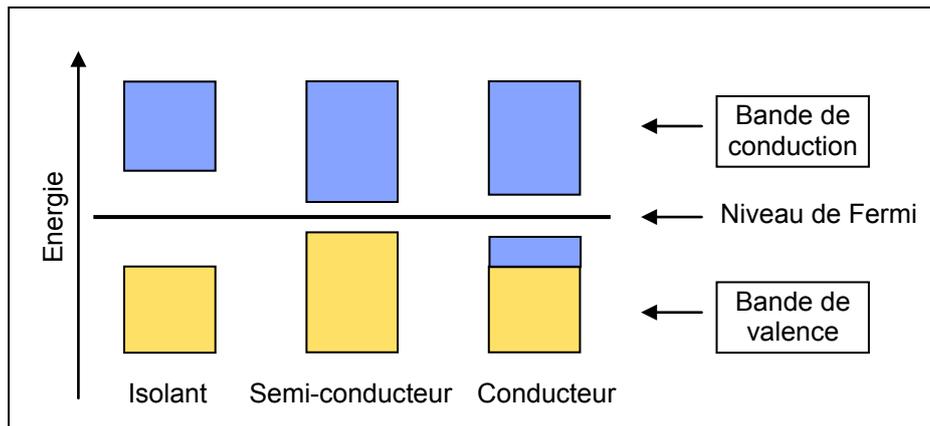
<sup>15</sup> A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, L. W. Tutt, T. F. Boggess, Progress in Quantum Electronics, 1993, 17

<sup>110</sup> Nonlinear absorption and optical limiting IN metalloporphyrins, S. R. Mishra, H. S. Rawat, M. Laghate, Optics Communications, 1998, 147

<sup>111</sup>  $\chi^{(3)}$  measurements and optical limiting in dibenzylideneacetone and its derivatives, A. J. Kiran, K. Chandrasekharan, S. R. Nooji, H. D. Shashikala, G. Umesh, B. Kalluraya, Chemical Physics, 2006, 324

<sup>112</sup> Introduction to Solid State Physics, 6<sup>th</sup> edition, C. Kittel

<sup>113</sup> Thèse Jeanrot Jérôme Non-linéarités optiques dans des semiconducteurs à faible largeur de bande interdite, Université de Paris 11, Orsay, 1996



**Figure 34 : matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs**

Des semi-conducteurs II-VI tels que le sélénure de zinc, le tellure de cadmium, le tellure de zinc et l'arséniure de gallium, semi-conducteur III-V, ont été intensément étudiés par l'équipe de E. W. Van Stryland<sup>114</sup>. Le mécanisme non linéaire responsable de l'effet de limitation est l'absorption à deux photons pour des impulsions de 27 ps. Il est à noter que ZnSe se révèle être un absorbeur à deux photons à 532 nm alors que CdTe, ZnTe, GaAs absorbent à 1,06  $\mu\text{m}$ . Les échantillons testés sont des matériaux épais polycristallins synthétisés par déposition chimique en phase vapeur. Une mesure Z-scan sur ces échantillons a montré qu'à faible fluence, le changement dans l'indice de réfraction est dû à des effets non linéaires du troisième ordre par mouvement des électrons liés (effet Kerr électronique). A plus forte fluence, la contribution des porteurs de charge devient plus importante. Cependant, il n'est pas toujours possible de dissocier ces deux phénomènes<sup>115, 116</sup>.

L'effet de nanoparticules et de nanocomposites à base d'oxyde de zinc ZnO a été testé à 532 nm par des impulsions nanosecondes. Les baguettes de ZnO en suspension dans l'eau présentent un coefficient de réfraction non linéaire positif plus important que les nanoparticules de ZnO en suspension dans l'éthanol. La non linéarité du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  dépend fortement du milieu mais aussi de la morphologie des particules<sup>117</sup>.

#### II. B. 2. h. Les filtres colloïdaux cristallins

Les filtres colloïdaux cristallins à diffraction non linéaire de Bragg<sup>118</sup> ont un comportement similaire à celui des filtres de Christiansen. Les particules colloïdales, possédant des groupements fonctionnels de surface les rendant acides ou basiques, sont arrangées de manière extrêmement régulière de telle sorte qu'elles forment un réseau de Bragg. Leurs charges de surfaces créent une constante diélectrique qui présente des effets à grande distance. Des

<sup>114</sup> Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, ZnTe, A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, and E. W. Van Stryland, J. Opt. Soc. Am. B, 1992, Vol. 9, No. 3

<sup>115</sup> Dispersion of bound electronic nonlinear refraction in solids, M. Sheik-Bahae, D. Hutchings, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron, 1991, 27

<sup>116</sup> Two-photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors, E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M. J. Soileau, A. L. Smirl, S. Guha and T. F. Boggess, Opt. Eng. 1985, 24

<sup>117</sup> Effect of host and particle shape on the optical nonlinearities of nanocomposites, Q. Chang, H. Ye, Y. Song, Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 298

<sup>118</sup> New nonlinear Bragg diffraction devices, S. A. Asher, R. Kesavamoorthy, S. Jagannathan, P. Rundquist, Proc. SPIE Nonlinear Optics III, 1992, 1626

sphères de polyméthacrylate de méthyle de 83 nm sont régulièrement dispersées en formant un cristal cubique à faces centrées dans un solvant pour lequel les indices du milieu et des sphères sont identiques. Pour des intensités reçues faibles, l'indice de réfraction des sphères colloïdales est identique à celui du liquide dans lequel elles sont en suspension. De ce fait, il ne se produit pas de variation de la constante diélectrique et la lumière est transmise librement. Cependant, les indices de réfraction du milieu et des sphères n'évoluent pas linéairement avec l'intensité du rayonnement incident. Pour des intensités élevées, les sphères s'échauffent, les indices de réfraction divergent et le réseau disparaît. Ce phénomène se produit en moins de 10 nanosecondes.

### II. B. 2. i. Les matériaux composites

Dans la plupart des cas, il est intéressant de coupler deux types de matériaux afin de générer un effet de synergie. En effet, dans le domaine du visible il est possible de coupler des nanotubes de carbone à des molécules présentant une absorption à deux photons. Ceci permet d'être efficace à la fois pour les impulsions longues du fait de la présence des nanotubes de carbone, mais aussi pour les impulsions courtes (de l'ordre de la picoseconde) pour les absorbeurs à deux photons.

D'autres composés hybrides à base de métal-nanotubes de carbone permettent de combiner les effets des particules métalliques et des nanotubes de carbone multifeuillets. Le comportement de limitation optique est sensiblement amélioré par l'ajout de ces nanoparticules à des longueurs d'ondes données (532 nm)<sup>101, 102</sup>.

Les nanoparticules de CdS et PbS seules ne présentent pas un grand intérêt en limitation optique, cependant lorsqu'elles sont recouvertes d'une couche d'Ag<sub>2</sub>S, elles présentent une augmentation significative de leur absorption non linéaire. Le métal placé autour des nanoparticules joue donc un rôle fondamental dans la présence ou non de propriétés non linéaires. Des nanoparticules réalisées avec le composé ternaire Cd<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub>S se révèlent cependant moins efficaces que les particules « core-shell »<sup>119, 120</sup>. Les constituants des matrices des caméras d'observation sont principalement des semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite (InSb, HgCdTe, InAs). L'étude de leurs propriétés non linéaires en régime nano-seconde a montré que les porteurs libres en excès créés par absorption à deux photons sont à l'origine de mécanismes de réfraction non linéaire.

### II. B. 3. Les nanomatériaux testés en limitation optique sous forme de dépôt

#### II. B. 3. a. Les matériaux thermochromiques

Les matériaux thermochromiques<sup>121</sup> sont caractérisés par une transition métal-semiconducteur

---

<sup>101</sup> Gold and silver coated carbon nanotubes: An improved broad-band optical limiter, K. C. Chin, A. Gohel, W. Z. Chen, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, C. H. Sow, A. T. S. Wee, Chemical Physics Letters, 2005, 409

<sup>102</sup> Optical limiting properties of amorphous Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and SiC coated carbon nanotubes, K. C. Chin, A. Gohel, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, K. Y. Lim, C. H. Sow, A. T. S. Wee, Chemical Physics Letters, 2004, 383

<sup>119</sup> Strong Optical Limiting of Silver-Containing Nanocrystalline Particles in Stable Suspensions, Y-P. Sun, J. E. Riggs, H. W. Rollins, R. Guduru, J. Phys. Chem. B, 1999, 103

<sup>120</sup> Optical limiting of semiconductor nanoparticles for nanosecond laser pulses, W. Jia, E. P. Douglas, F. Guo, W. Sun, Applied Physics Letters, 2004, 85

<sup>121</sup> Vanadium dioxide as infrared active coating, G. Guzman, The Sol-Gel Gateway, dernière visite le 07.11.08

provenant d'un changement réversible dans leur structure cristallographiques en fonction de la température <sup>122</sup>. Ce changement a été observé dans les oxydes des métaux de transition suivants :  $Ti_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Mo_9O_{26}$  ainsi que dans les phases  $V_nO_{2n-1}$  de l'oxyde de vanadium. En particulier, le dioxyde de vanadium  $VO_2$  attire l'attention par le large changement réversible de ses propriétés électriques, magnétiques et optiques à une température de  $68^\circ C$  <sup>123</sup>. Cette transition de phase réversible est associée à une transition cristallographique du premier ordre. Sa structure varie d'une phase monoclinique à basse température à une phase rutilé tétragonale à haute température. Au cours de la transition semiconducteur/métal, les propriétés optiques de  $VO_2$  sont caractérisées par une chute brutale de la transmission optique dans le spectre infrarouge. Ceci est couplé à une augmentation de sa réflectivité. Le matériau est isolant et transparent en dessous de la température de transition  $T_c$ .  $VO_2$  est métallique et réfléchit le rayonnement infrarouge au dessus de  $T_c$ . Des études ont montré qu'il est possible de doper des films de  $VO_2$  afin d'augmenter ou diminuer la température de transition thermochrome <sup>124</sup>.

La bande interdite de  $VO_2$  nanométrique dans la phase semi-conductrice est  $E_g=0,7$  eV, le changement de phase peut donc être induit en quelques centaines de femtosecondes par des processus électroniques en dehors de l'équilibre, dus à la photogénération de porteurs de charges.

Avec les technologies actuelles de synthèses de nanoparticules, il est possible de recouvrir une particule de 1 à 10 nm d'une couche métallique ou semi-conductrice d'épaisseur contrôlée. Des particules avec une telle structure présentent un grand intérêt : en modifiant les paramètres géométriques, il est possible de modifier la longueur d'onde de la résonance plasmonique et l'étendue de la nonlinéarité du matériau <sup>125, 126, 127</sup>.

En choisissant judicieusement le matériau constituant le cœur de la particule hybride, il est possible de créer un milieu optique non linéaire avec des propriétés modulables. Des nanoparticules de  $VO_2$  ont ainsi été recouvertes d'une couche d'argent ou d'or et présentent de fortes non linéarités non seulement dans l'infrarouge proche (1-1,2  $\mu m$ , 1,3-1,7  $\mu m$ ) mais aussi dans l'infrarouge moyen (8-12  $\mu m$ ) <sup>128</sup>.

Du fait de son comportement particulier, le dioxyde de vanadium est présenté comme un matériau attrayant pour la réalisation de commutateurs optiques ou électriques, pour le stockage optique et pour le contrôle de l'énergie solaire pour les fenêtres des satellites spatiaux <sup>129</sup>.

Les films de  $VO_2$  ont également été suggérés pour des applications de limitation de puissance contre une agression laser. Dans ce cas le rayon laser se comporte comme une source thermique conduisant à une commutation rapide lorsque la température du film devient

---

<sup>122</sup> Hysteresis of the metal-insulator transition of  $VO_2$ ; evidence of the influence of microscopic texturation, C. Petit, J-M. Frigerio, M. Goldmann, J. Phys. : Condens. Matter, 1999, 11

<sup>123</sup> Direct production of thermochromic  $VO_2$  thin film coatings by pulsed laser ablation, M. Maaza, K. Bouziane, J. Maritz, D.S. McLachlan, R. Swanepool, J.M. Frigerio, M. Every, Optical Materials, 2000, 15

<sup>124</sup> Thèse F. Guinneton, Matériaux thermochromes nanotexturés à base de dioxyde de vanadium : application à la discrétion infrarouge, Université de Toulon et du Var, 2001

<sup>125</sup> Surface Plasmon Subwavelength Optics, W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, Nature, 2003, 424

<sup>126</sup> Optical Limitation of Mid-IR Radiation in Vanadium Dioxide Films, O. B. Danilov, V. A.; Klimov, O. P. Mikheeva, A. I. Sidoriv, S. A. Tul'skii, E. B. Shadrin, I. L. Yachnev, Technical Physics, 2003, 48

<sup>127</sup> Optical nonlinearities in  $VO_2$  nanoparticles and thin films, R. Lopez, R. F. Haglund Jr, L. C. Feldman, L. A. Boatner, T. E. Haynes, Applied Physics Letters, 2004, 85

<sup>128</sup> Absorption and Scattering of Infrared Radiation by Vanadium Dioxide Nanoparticles with a Metallic Shell, O. P. Mikheeva, A. I. Sidorov, Technical Physics, 2003, 48

<sup>129</sup> Effect of Synthesis Conditions on the Metal-Semiconductor Phase Transition in Vanadium Dioxide Thin Films, R. A. Aliev, V. A. Klimov, Technical Physics, 2004, 46

supérieure à  $T_c$ <sup>130</sup>. Cependant,  $VO_2$  est une phase cristallographique relativement compliquée à synthétiser, ce qui limite pour le moment son utilisation, car thermodynamiquement c'est l'oxyde  $V_2O_5$  qui est le plus stable.

### II. B. 3. b. Films à base de matériaux composites

Les autres films présentés dans cette partie sont constitués la plupart du temps de particules déposées sur un substrat. Les effets des particules sont ainsi testés et comparés aux mêmes matériaux en suspension.

Le trisulfure d'arsenic ( $As_2S_3$ ), sous forme de film amorphe déposé sur une plaque de verre par évaporation thermique, présente un comportement non linéaire lié simultanément à des phénomènes d'absorption non linéaire et de réfraction non linéaire. Le premier phénomène se présente pour des fluences élevées pour une longueur d'onde de 633 nm. Contrairement à la plupart des matériaux recensés dans ce manuscrit, le signe de la réfraction non linéaire est positif si bien que la mesure Z-scan réalisée avec l'introduction d'un diaphragme conduit à une courbe asymétrique du type vallée-pic<sup>131</sup>. Des films de fullerènes placés sur du verre ont également été testés en limitation optique à 532 nm pour des impulsions de 55 ps. A haute cadence, ces films présentent une courbe de type pic-vallée, caractéristique de la présence d'un indice de réfraction positif dû à des phénomènes de lentille thermique. A des cadences d'impulsions plus faibles, la non-linéarité est positive. Des phénomènes purement électroniques tels que l'effet Kerr électronique sont alors en jeu. De plus, une absorption non linéaire a été observée et est expliquée par un phénomène d'absorption saturable inverse. Cependant, les valeurs des différents indices (d'absorption non linéaire et de réfraction non linéaire) sont faibles et ne donnent pas d'indication sur l'intérêt d'utiliser des films de fullerènes comme limiteurs optiques<sup>132</sup>.

La réalisation de films hybrides contenant des fullerènes et des nanotubes de carbone, testés en limitation optique, semble prometteuse. Elle permet ainsi de combiner les différents mécanismes de limitation optique obtenus pour les mêmes matériaux pris individuellement<sup>133</sup>.

## III. Conclusions du chapitre I

Cette étude bibliographique a permis de montrer que de nombreuses études sont en cours afin de mettre au point des matériaux ayant des propriétés de limitation optique dans le domaine du visible. Néanmoins, ces études ne sont souvent pas comparables en raison des conditions de tests différents en termes de durée d'impulsion, d'intensité du laser, de type du laser, de la forme, de la nature, de la morphologie et de la taille des matériaux utilisés.

---

<sup>130</sup> Optical switching of Au-Doped  $VO_2$  sol-gel Films, E. Cavanna, J. P. Segaud, J. Livage, Materials Research Bulletin, 1999, 3

<sup>131</sup> Analysis of asymmetric Z-scan measurement for large optical nonlinearities in an amorphous  $As_2S_3$  thin film, J. Opt. Soc. Am. B, 1999, Vol. 16

<sup>132</sup> Variations of nonlinear optical characteristics of  $C_{60}$  thin films at 532 nm, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, V. I. Redkorechev, K. Fostiropoulos, G. Priebe, T. Usmanov, Optics Communications, 2003, 225

<sup>133</sup> Laser-Induced Processes in the IR Range in Nanocomposites with Fullerenes and Carbon Nanotubes, V. A. Shulev, A. K. Filippov, N. V. Kamanina, Technical Physics Letters, 2006, 32

La plupart des études ont été réalisées conjointement à des longueurs d'onde de 532 nm et à 1,06  $\mu\text{m}$  à différentes durées d'impulsions. Pour les impulsions supérieures à la centaine de nanosecondes, les suspensions de particules sont prometteuses. Pour les impulsions courtes en revanche, de l'ordre de la pico ou femtoseconde, les phénomènes de lentille thermique et de diffusion non linéaire n'ont pas le temps de se mettre en place si bien que seuls des effets électroniques de faible amplitude peuvent se produire. Même si pour les différents types de matériaux testés, des mécanismes de limitation optique ont été avancés, voire étudiés de manière détaillée, il est souvent très délicat d'établir des corrélations entre les propriétés optiques et la nature et la structuration à l'échelle nanométrique des matériaux candidats à la limitation optique.

Dans le domaine de l'infrarouge à 10,6  $\mu\text{m}$  en revanche, une seule étude a été réalisée à notre connaissance, elle concerne les films de dioxyde de vanadium.

Par contre, de part leur faible transmission, l'intégration de nouveaux systèmes dans les dispositifs optroniques est complexe. Le frein majeur à l'étude de nouveaux systèmes concerne leur transmission, qui est la plupart du temps trop faible pour permettre leur intégration dans des dispositifs optiques.



## CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des matériaux

---

I. Méthodes de caractérisation des nanomatériaux et des suspensions	60
I. A. Diffraction des rayons X : DRX	60
I. B. Microscopie électronique à balayage : MEB	62
I. C. Microscopie électronique à transmission : MET	63
I. D. Mesure de surface spécifique : méthode BET	64
I. E. Analyse thermogravimétrique : ATG/ATD	66
I. F. Spectroscopie de photoélectrons XPS	67
I. G. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR	69
I. H. Etude de la stabilité des nanomatériaux en suspension	70
I. H. 1. Zétamétrie / Granulométrie laser	71
I. H. 2. Spectrophotométrie UV-Visible	72
II. L'oxyde de niobium	73
II. A. Les structures cristallographiques	73
II. B. Les différentes méthodes de synthèse	74
II. C. Les différentes morphologies et porosités	74
II. D. Les différentes applications	75
III. Synthèse des nanomatériaux par voie sol-gel	76
III. A. La méthode sol-gel	76
III. A. 1. Principe	76
III. A. 2. Mécanismes	78
III. A. 3. Utilisations / Applications	81
III. B. Préparation par voie sol-gel et caractérisation des matériaux à base de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	84
III. B. 1. Synthèse des matériaux Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et composites Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / NTC	84
III. B. 2. Caractérisations des matériaux pulvérulents et mise en suspension	90
III. C. Résumé des caractérisations / influence des paramètres expérimentaux	114
III. D. Matériaux retenus	117
IV. Conclusions du chapitre II	119

---

## CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des matériaux

Les matériaux synthétisés dans le cadre de cette thèse ont tous une base commune : le pentoxyde de niobium. Parmi les nombreuses voies de synthèse existantes pour l'obtention de nanomatériaux et plus particulièrement de nano-oxydes de métaux de transition, le procédé sol-gel a été retenu. Cette méthode de synthèse présente de nombreux avantages, elle permet d'obtenir des oxydes métalliques à température modérée, voire ambiante, en apportant une adaptabilité et une grande souplesse quant à leur mise en œuvre. Les nanomatériaux obtenus présentent des propriétés particulières qu'il convient d'analyser par les différentes méthodes de caractérisation à notre disposition. Ainsi, en maîtrisant les paramètres de synthèse des nanomatériaux jusqu'à leur mise en suspension dans un milieu liquide approprié afin de réaliser un limiteur optique, il est important de pouvoir corréler leurs caractéristiques à l'échelle nanométrique à leurs propriétés optiques à l'échelle macroscopique.

Un bon limiteur optique sous forme de suspension doit avant tout être stable dans le temps. L'étude de la stabilité des suspensions réalisées est donc une première étape incontournable.

### I. Méthodes de caractérisation des nanomatériaux et des suspensions

Afin de comprendre et de connaître pleinement les propriétés d'un matériau, il est nécessaire de le caractériser. Pour cela, différentes techniques complémentaires d'analyse de surface et de volume sont à notre disposition. Parmi les techniques de caractérisation globale de volume on note la diffraction des rayons X, les techniques de microscopies électroniques à balayage et à transmission, les méthodes de mesure de surface spécifique et de porosité, la spectrophotométrie UV-Visible. Des caractérisations de surface plus spécifiques, telles que la spectroscopie de photoélectrons X ont également été mises en œuvre.

Pour les tests en limitation optique, les particules synthétisées sous forme de poudre sont placées en suspension dans un liquide adapté. Il convient donc d'étudier la stabilité de ces suspensions dans le temps et ceci est réalisé au moyen de mesures granulométriques, de mesures de potentiel zêta, de mesures d'absorbance par spectrophotométrie UV-Visible. La mesure de transparence dans l'IR de ces suspensions, nécessaire à une utilisation ultérieure comme limiteur optique, est réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

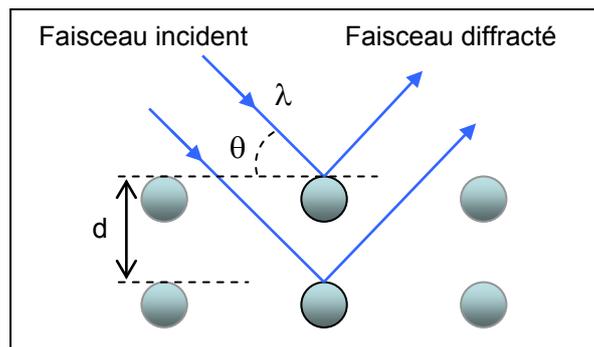
#### **I. A. Diffraction des rayons X : DRX**

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'étudier la cristallinité d'un matériau, sa structure et sa composition cristallographiques et de déterminer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites. L'interaction entre des rayons X et un matériau solide donné provoque un déplacement du nuage électronique des électrons autour du noyau des atomes et un

rayonnement de même longueur d'onde que l'onde incidente est émis. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion Rayleigh. Dans un matériau cristallin, les atomes sont arrangés périodiquement, si bien que ces interactions entre les rayons X et les atomes conduisent à des interférences pouvant être constructives ou destructives. Ce phénomène a été découvert et étudié au début du siècle dernier par M. Von Laue et les Bragg père et fils.

En variant l'angle d'incidence sous lequel les rayons X arrivent sur l'échantillon à analyser, et la position du détecteur les collectant, des directions privilégiées d'émission sont enregistrées. Les pics d'intensité obtenus en fonction de l'angle sont appelés pics de diffraction et constituent la signature cristallographique d'un matériau. Plus de 150 000 diffractogrammes sont enregistrés dans une base de données regroupant les fiches de référence (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, nouvellement renommé Powder Diffraction File de l'International Center for Diffraction Data).

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle permet de déterminer la phase cristallographique du matériau. Cette analyse est basée sur la loi de Bragg (Figure 35). Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier qui exprime la différence de marche entre deux rayons parallèles arrivant sur des atomes appartenant à deux plans cristallins consécutifs.



**Figure 35 : diffraction des rayons X et plans atomiques**

La loi de Bragg s'exprime de la manière suivante :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

$\theta$  : angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement

$n$  : ordre de diffraction ( $n$  nombre entier)

$d$  : distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques

L'analyse d'un diffractogramme permet également d'estimer le diamètre moyen des cristallites ou domaines cohérents de diffraction, en les considérant comme sphériques, à l'aide de la relation de Debye-Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{w \cos \theta} \quad (2)$$

$D$  : taille moyenne des cristallites (Å)

$K$  : constante de Scherrer. Facteur correctif égal à 0,89 dans nos conditions expérimentales

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident

$w$  : largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad)

$\theta$  : angle de diffraction de Bragg (rad)

Les échantillons à étudier sont tout d'abord broyés dans un mortier puis déposés sur une plaque de verre. L'analyse DRX est réalisée au Laboratoire des Surfaces et Procédés pour la Catalyse, à Strasbourg, par un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) et en opérant à 40 kV et 40 mA. Les diffractogrammes sont réalisés entre  $5^\circ$  et  $90^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$ . L'identification des pics est obtenue à l'aide du logiciel EVA permettant l'exploitation des spectres.

### **I. B. Microscopie électronique à balayage : MEB**

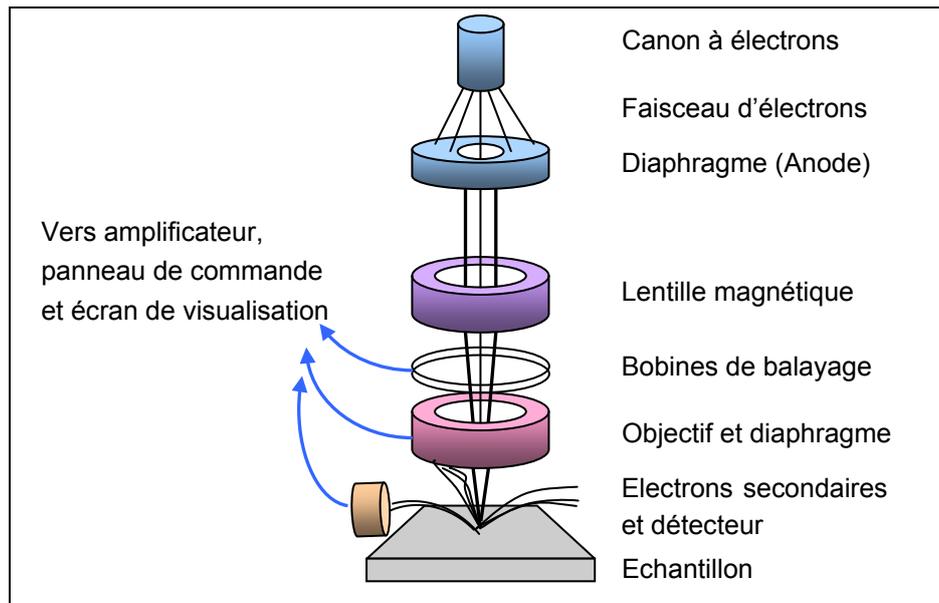
La microscopie électronique à balayage (MEB) a été conçue pour la première fois en Allemagne dans les années 1930 afin de pouvoir observer des éléments toujours plus petits. Contrairement aux microscopes optiques, ce ne sont pas des photons mais des électrons qui sont collectés. La plupart des objets peuvent être observés au MEB à la condition que leur surface soit conductrice. Si cette condition n'est pas remplie, il est possible de déposer une fine couche d'un métal ou de carbone conducteur sur la surface de l'objet. Dans le domaine de la chimie, le microscope électronique à balayage permet de contrôler la morphologie et la texture micrométrique, voire nanométrique d'un matériau, mais aussi sa composition de surface<sup>1</sup>.

L'échantillon est analysé au moyen d'électrons accélérés par des tensions de plusieurs dizaines de kV. Lorsque ce faisceau d'électrons primaires entre en contact avec l'échantillon, plusieurs phénomènes se produisent :

- les électrons transmis sont dirigés vers la masse
  - les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sont recueillis sélectivement par des détecteurs puis convertis pour afficher la topographie de l'échantillon sur un écran de visualisation
  - des rayons X sont émis, par ionisation des couches profondes de l'échantillon par les électrons.
- Sous l'impact du faisceau d'électrons primaires accélérés, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. De manière générale, le rôle du détecteur est de récupérer le signal induit par cette sonde pour former une image, cartographie de l'intensité du signal. Les électrons secondaires sont les plus intéressants pour la visualisation de la topologie car ils proviennent de la surface de l'échantillon et permettent d'obtenir des images de haute résolution (environ 5 nm).

---

<sup>1</sup> Précis Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, J. Barralis, G. Maeder, AFNOR, Edition Nathan



**Figure 36 : schéma de principe du microscope électronique à balayage (MEB)**

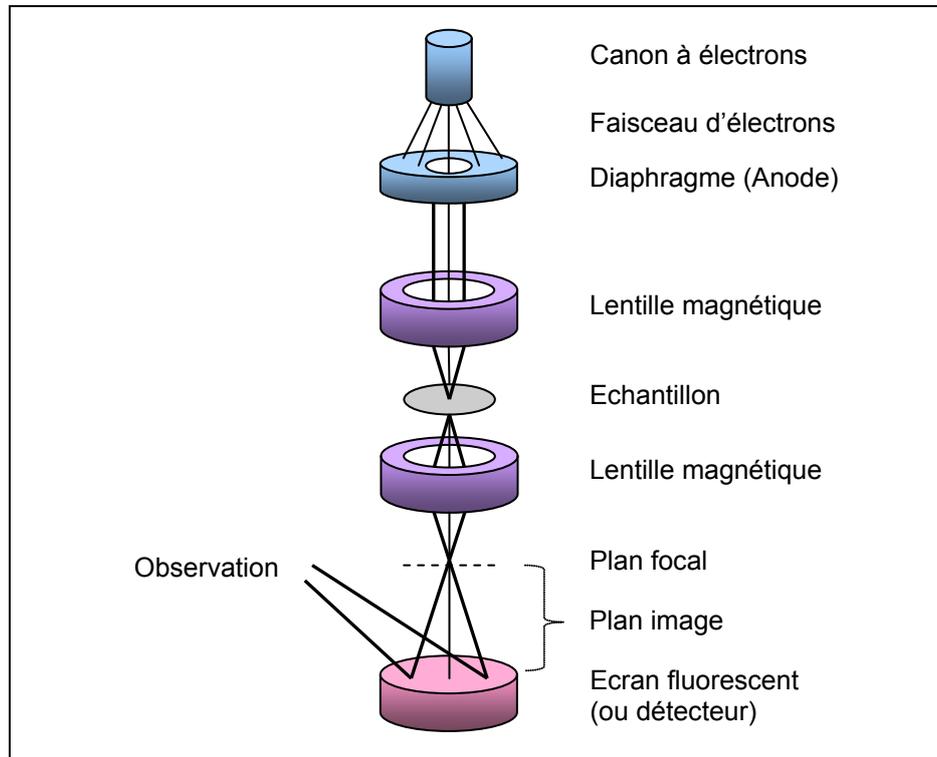
Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, sur un microscope JEOL JSM 6700F ainsi qu'à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, sur un microscope MEB DSM 982 Zeiss équipé d'une colonne Gemini. Les électrons primaires sont émis par un cristal de tungstène puis accélérés par des tensions de plusieurs dizaines de kV. Le faisceau issu du canon est focalisé sur l'échantillon par des lentilles magnétiques. Le vide secondaire maintenu dans la colonne et dans la chambre permet un meilleur contrôle de la trajectoire des électrons (Figure 36), qui est également assuré par des bobines de balayage reliées à un panneau de commande. Les échantillons sont disposés sur un porte-objet, dont la position est également contrôlée par un panneau de commande. Les électrons secondaires, rétrodiffusés et Auger sont collectés par des détecteurs spécifiques.

Le porte-objet lui-même est également conducteur et les échantillons (dépôts ou poudre) sont graphitisés sous vide par vaporisation d'un fil de carbone. Cette couche conductrice, qui peut être aussi à base d'or, est nécessaire pour permettre l'observation des échantillons les moins conducteurs, ce qui est notamment le cas pour les oxydes que nous avons étudiés dans cette thèse.

### **I. C. Microscopie électronique à transmission : MET**

La microscopie électronique à transmission (MET) a été mise au point avant la microscopie électronique à balayage décrite précédemment. La microscopie électronique à transmission permet d'observer différents types de matériaux parfois jusqu'à l'échelle atomique et d'en caractériser la morphologie et la structure : cristallinité, défauts, déformations. Du fait de l'analyse en transmission, les informations sont issues de l'ensemble du matériau traversé et leur nature est très variable : morphologiques, cristallographiques, chimiques, électroniques et même magnétiques. Un faisceau d'électrons, accéléré par des tensions de plusieurs dizaines de kV, traverse l'échantillon et frappe un écran fluorescent, une caméra CCD ou bien un film photographique pour former une image (Figure 37). Selon le positionnement du plan

d'observation, les informations collectées sont différentes : cliché de diffraction dans le plan focal, ou image de la morphologie dans le plan image.



**Figure 37 : schéma de principe du microscope électronique à transmission (MET)**

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, sur un microscope haute résolution TOPCON 002B, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane, dont la résolution maximale est de 0,18 nm. L'échantillon à étudier est broyé finement puis dispersé aux ultrasons dans une solution d'éthanol. Une goutte de la suspension est placée sur une membrane polymérique à trous, déposée sur une grille de cuivre. La phase de préparation des échantillons est primordiale car elle conditionne la qualité de l'observation. L'étude étant réalisée par transmission, il est nécessaire que le matériau soit suffisamment dilué, bien dispersé et de manière suffisamment fine sur le support.

#### **I. D. Mesure de surface spécifique : méthode BET**

L'objectif de la mesure B.E.T. est de quantifier la surface active disponible et accessible d'un matériau par un gaz ou un liquide, le nombre, la forme, la dimension et l'organisation de ses pores. La méthode a été mise au point en 1938 par Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet et Edward Teller et les initiales de leurs noms ont donné le sigle B.E.T.<sup>2</sup>

Selon leur taille, les pores sont classés en trois catégories<sup>3</sup> :

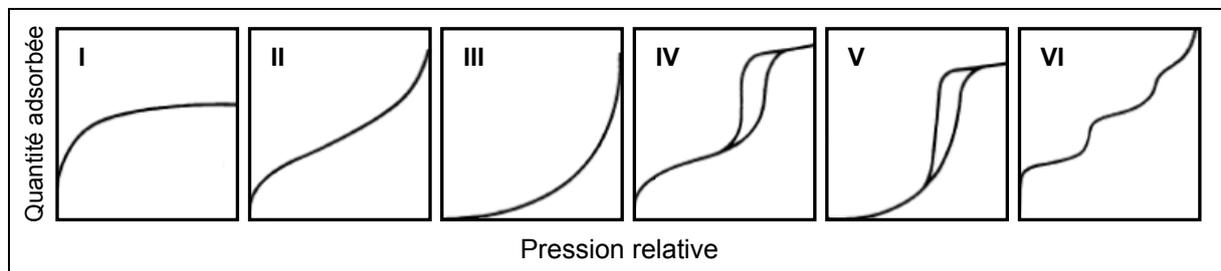
- les micropores (taille inférieure à 2 nm)

<sup>2</sup> Adsorption of gases in multimolecular layers, S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Society, 1938, 60

<sup>3</sup> Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure and Appl. Chem., 1985, 57

- les mésopores (taille comprise entre 2 nm et 50 nm)
- les macropores (taille supérieure à 50 nm)

Afin de mesurer la surface accessible d'un matériau, ce dernier est broyé puis placé dans une cellule fermée où une quantité progressive de gaz ou d'adsorbat sous pression est introduite. Ce gaz remplit peu à peu les pores, c'est l'étape d'adsorption. Puis le vide est réalisé et le gaz évacué, c'est l'étape de désorption. La quantité  $V$  de gaz adsorbée par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre, de la température  $T$ , de la nature du gaz utilisé et du solide étudié. L'adsorbat utilisé est l'azote liquide à  $-196^{\circ}\text{C}$ . Un graphique comportant la courbe d'adsorption et de désorption est obtenu; la quantité d'azote adsorbée dans les pores du matériau, puis désorbée est tracée en fonction de la pression partielle (Figure 38). En général ces deux courbes ne sont pas forcément superposées et le graphique présente une boucle d'hystérèse. Une classification de ces courbes en six types principaux a été établie et peut être reliée à la forme des pores du matériau (Figure 38).



**Figure 38 : types d'isothermes d'adsorption / désorption**

Les isothermes I, II, III et VI sont réversibles. Ceci signifie que les volumes adsorbés puis désorbés sont identiques. En revanche, les isothermes IV et V présentent une hystérèse.

Le modèle le plus utilisé pour le calcul de la surface spécifique est la méthode BET qui permet de déterminer le volume d'azote nécessaire pour recouvrir entièrement le solide par une monocouche. Pour construire ce modèle, les hypothèses suivantes ont été utilisées :

- pour chaque couche, l'adsorption et la désorption sont identiques
- pour chaque couche, l'énergie d'adsorption correspond à l'énergie de condensation
- lorsque  $P = P_0$ , l'épaisseur de la couche adsorbée est considérée comme infinie.

En prenant en compte ces hypothèses, Brunauer, Emmett et Teller ont mis au point l'équation suivante afin de modéliser les phénomènes d'adsorption et de désorption.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

$P$  : pression d'équilibre

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat ( $\text{N}_2$ ) à la température de la mesure

$V$  : volume de vapeur adsorbé par gramme de solide à la pression  $P$

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, exprimée par gramme d'adsorbat

$C$  : constante caractéristique du système gaz/solide étudié. Elle dépend de la température et des énergies de formation de la première couche,  $E_{ad}$  et de l'énergie de liquéfaction  $E_{liq}$ .

Avec :

$$C = \frac{\exp(E_{ad} - E_{liq})}{RT} \quad (4)$$

Ceci permet de calculer la valeur de la surface BET à l'aide de la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma \cdot V_m \cdot N_A}{V_M} \quad (5)$$

$S_{BET}$  : surface BET

$\sigma$  : surface occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å<sup>2</sup> pour le diazote)

$V_M$  : volume occupé par une mole de gaz (2,24.10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$N_A$  : nombre d'Avogadro (6,02.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)

Le domaine de validité de la mesure concerne les pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,35.

La méthode BET permet également de déterminer la taille moyenne des particules. Il faut pour cela connaître la densité du matériau et poser une hypothèse quant à la forme géométrique des particules : dans la relation suivante, les particules sont considérées comme sphériques.

$$\phi_p = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (6)$$

$\phi_p$  : taille moyenne des particules

$\rho$  : densité du matériau étudié

La mesure de la surface spécifique ainsi que la distribution poreuse ont été obtenues au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg sur un appareil Tristar 3000 Micromeritics par adsorption d'azote à -196°C. Avant toute mesure, l'échantillon est dégazé sous vide à la température de 120°C durant 5 heures.

### I. E. Analyse thermogravimétrique : ATG/ATD

Le principe de l'analyse thermogravimétrique a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température. Elle consiste à suivre l'évolution de la masse en fonction de la température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié et permet de détecter les changements de phases au sein d'un matériau (cristallisation, fusion, transition vitreuse...), la décomposition d'un échantillon ou encore la désorption de résidus ou produits adsorbés en surface.

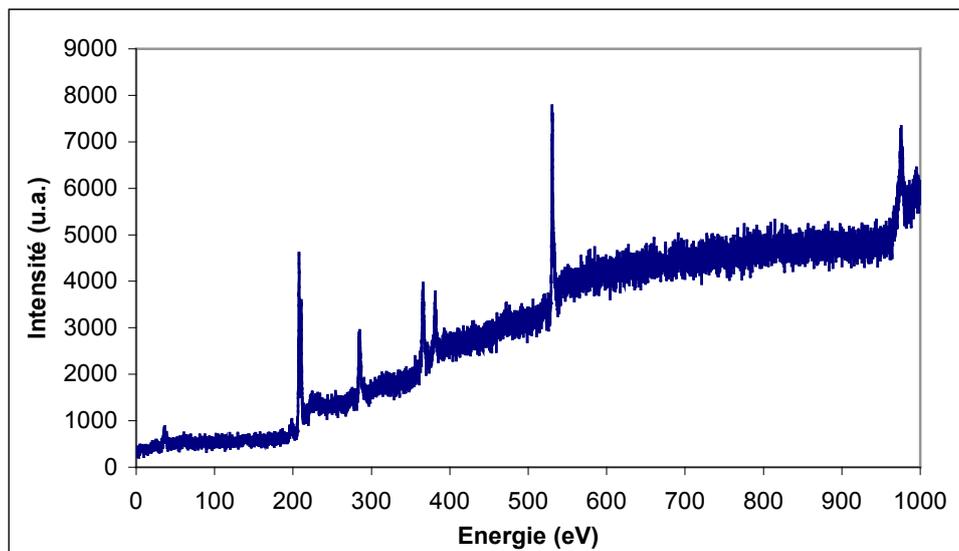
Dans notre cas, l'évolution thermique des gels qui conduit à la formation des oxydes a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD). Les mesures ont été réalisées sous une atmosphère comprenant 80% de diazote et 20% de dioxygène, entre 25°C et 1100°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.

La mesure a été réalisée à l'Institut de Saint-Louis (ISL) sur un appareil Seiko Exstar 6000 TG/DTA 6200, les creusets utilisés pour la mesure étant en alumine.

### I. F. Spectroscopie de photoélectrons XPS

La spectroscopie de photoélectrons X consiste à analyser en énergie les électrons émis par une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. Cette technique d'analyse de surface est également connue sous le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), et permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur maximale de quelques nanomètres. Elle donne accès à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches de cœur et de valence et permet l'identification et la quantification relative des éléments présents à la surface d'un solide. Elle donne également des informations sur leurs états d'oxydation et sur leur environnement chimique <sup>4, 5</sup>.

L'excitation des atomes par une source de rayons X émis d'une anti-cathode en aluminium ou en magnésium permet aux électrons de certaines couches électroniques de se libérer de l'atome auquel ils sont liés avec une énergie cinétique caractéristique de leur orbitale d'origine. Une fois libérés, ces électrons traversent la matière solide et passent dans le vide de l'enceinte où ils sont collectés par un détecteur d'électrons. La variation du nombre d'électrons est enregistrée et tracée en fonction de leur énergie cinétique  $E_c$  (Figure 39). Un spectre est ainsi obtenu avec des pics représentatifs des différents atomes présents en surface. Cette technique de surface est très sensible et permet d'identifier et de quantifier en surface des atomes à des teneurs faibles (quelques dixièmes de pourcent).



**Figure 39 : exemple de spectre général obtenu par XPS**

L'énergie du faisceau X incident étant connue, on peut calculer l'énergie de liaison de ces électrons à l'aide de la relation suivante :

$$E_{liaison} = E_{photon} - E_{cinétique} - \phi \quad (7)$$

Avec :

$E_{liaison}$  : énergie de liaison

<sup>4</sup> <http://www.lasurface.com>

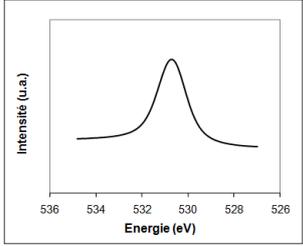
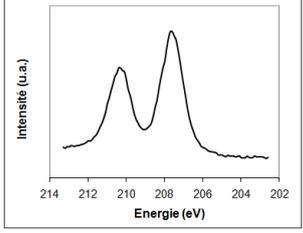
<sup>5</sup> X-ray-photoelectron and x-ray-photoabsorption study of pressure-amorphized T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, J. S. Tse, D. D. Klug, Z. H. Lu, Phys. Rev. B, 1994, 49

$E_{\text{photon}}$  : énergie du faisceau incident

$E_{\text{cinétique}}$  : énergie cinétique des électrons émis

$\phi$  : fonction de travail qui dépend du spectrophotomètre

Cette énergie de liaison des électrons varie en fonction de l'état d'oxydation de l'atome ainsi que de son environnement chimique. Ceci modifie alors la position en énergie théorique des pics relatifs aux niveaux d'énergie des électrons des éléments (orbitales 1s, 2s, 2p, ...). Ces variations, appelées déplacements chimiques, sont corrélables à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation. Un métal (état d'oxydation 0) présentera un pic à des énergies de liaison plus faibles que le même métal oxydé. Lorsque plusieurs états d'oxydation ou environnements chimiques sont présents, l'allure du pic principal est plus complexe et nécessite une déconvolution mathématique permettant d'en extraire les différentes contributions. Le Tableau 8 ci-dessous présente les rapports d'intensité et de surface en fonction des orbitales des atomes étudiés <sup>6</sup>.

Orbitale	Représentation	Allure du pic	Allure du pic	Rapport d'intensité relative
s	$s_{1/2}$	Singulet		-
p	$p_{1/2} p_{3/2}$	Doublet		1 / 2
d	$d_{3/2} d_{5/2}$	Doublet		2 / 3
f	$f_{5/2} f_{7/2}$	Doublet		3 / 4

**Tableau 8 : allure des pics et rapports de surface en fonction de l'orbitale de l'élément étudié**

Les pics correspondant aux orbitales s se présentent sous la forme d'un singulet. Les pics correspondant aux autres orbitales (p, d et f) se présentent sous la forme d'un doublet dont le rapport entre les deux surfaces est connu. Chacun des pics est de forme gaussienne convoluée avec une lorentzienne.

Le calcul du rapport atomique de surface de chaque élément permet de déterminer la proportion relative d'un élément donné en surface en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_A}{I_B \cdot \sigma_B} \cdot \sqrt{\frac{Ec_B \cdot D_B \cdot n_B}{Ec_A \cdot D_A \cdot n_A}} \quad (8)$$

Avec :

$A$  : élément A

<sup>6</sup> Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, D. Briggs, J. T. Grant, IMPublications

$B$  : élément B

$I_A$  : surface du pic correspondant à l'élément A

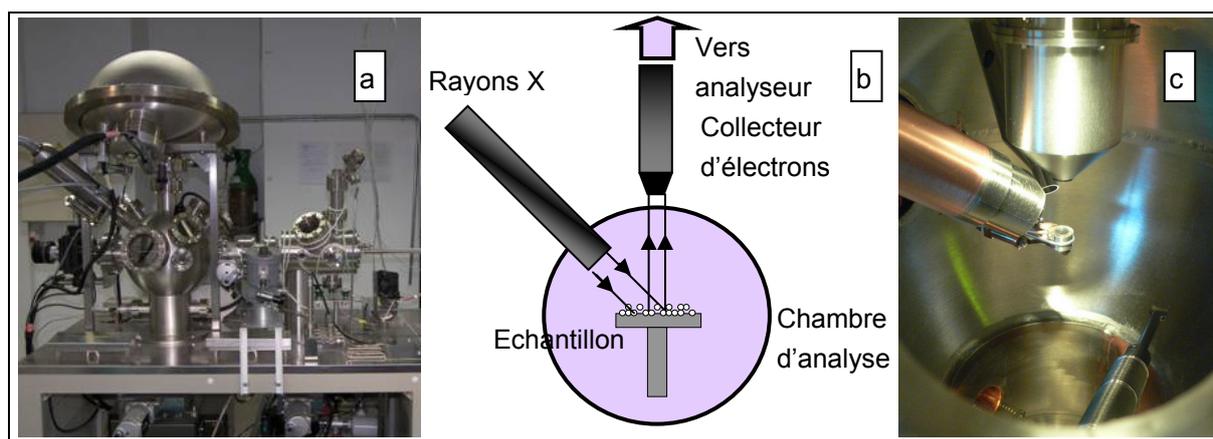
$\sigma_A$  : coefficient de Scofield tabulé <sup>7</sup>

$Ec_A$  : énergie cinétique moyenne de l'élément A

$D_A$  : facteur de transmission de l'appareil.

$n_A$  : nombre d'acquisitions du spectre correspondant à l'élément A

L'analyse des photoélectrons émis par irradiation de photons X nécessite de travailler sous ultra vide. Les mesures par spectroscopie de photoémission X ont ainsi été réalisées dans une enceinte en acier inoxydable à l'intérieur de laquelle un vide est obtenu. L'échantillon sous forme de poudre immobilisée sur un support est introduit dans une première enceinte (dite chambre d'entrée) (Figure 40a). Cette enceinte est mise sous vide grâce à un pompage secondaire - pompage permettant d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  bar. Une fois ce vide atteint, l'échantillon est transféré en chambre d'analyse et l'acquisition peut commencer. La pression de travail après étuvage est de l'ordre de  $10^{-9}$  bar.



**Figure 40 : montage XPS, schéma et photo de la chambre d'analyse**

L'échantillon est placé au milieu de la chambre d'analyse (Figure 40c). Cet échantillon est irradié par le dessus par les rayons X. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par le détecteur situé au dessus. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg sur un Multilab 2000 Thermo électron. L'analyse des spectres par déconvolution est réalisée grâce à un programme établi au laboratoire qui permet de déterminer le nombre de composantes présentes dans un pic, leurs énergies de liaison, leur intensité et leur largeur à mi-hauteur.

### I. G. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR

La spectroscopie infrarouge est largement employée en chimie pour connaître les fonctions chimiques présentes dans un matériau <sup>8</sup>. C'est une technique d'analyse non destructive simple à

<sup>7</sup> Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1976, 8

mettre en œuvre et qui peut être utilisée aussi bien sur les matériaux organiques que sur les matériaux inorganiques. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau qui conduit à la vibration des liaisons chimiques présentes lorsque ce rayonnement est du même ordre de grandeur que la fréquence de vibration de la liaison (élongation, déformation). Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Dans notre cas, contrairement à la spectrophotométrie UV-Visible, les spectres infrarouges sont enregistrés en transmission et non en absorbance.

Un interféromètre de Michelson est utilisé pour modifier la fréquence du signal envoyé sur le matériau. Ainsi, la transmission de l'échantillon est enregistrée en fonction de la longueur d'onde émise le traversant. Le signal reçu par le détecteur placé derrière l'échantillon apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Il est ensuite converti sous la forme d'un spectre infrarouge par une opération mathématique faisant intervenir une transformée de Fourier.

En chimie, les spectres infrarouges sont enregistrés en utilisant une mesure de la fréquence appelée nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), qui est l'inverse de la longueur d'onde, plus couramment employée par les physiciens. Le domaine de fréquence étudié est compris entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  (correspondant à  $2,5 \mu\text{m}$  et  $25 \mu\text{m}$ ).

Dans notre étude, cette technique a été utilisée principalement en transmission pour évaluer la transparence de la suspension contenant les nanoparticules dans les domaines de longueur d'onde caractéristiques des lasers infrarouges utilisés. Les mesures ont été réalisées sur un Spectrophotomètre PerkinElmer FT-IR System Spectrum GX à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis. Dans la méthode classique, des pastilles de KBr contenant un certain pourcentage de poudre à analyser sont préparées. Dans notre cas, l'analyse des suspensions a été réalisée en plaçant dans la chambre de mesure la cellule contenant les suspensions de nanoparticules (cet aspect est détaillé dans le chapitre III).

### **I. H. Etude de la stabilité des nanomatériaux en suspension**

Une suspension, également appelée solution colloïdale, est un mélange hétérogène dans lequel la phase dispersante est liquide ou gazeuse et la phase dispersée est solide ou liquide. Si l'élément solide a une taille inférieure à  $2 \text{ nm}$ , on parle de solution vraie et de suspension dans les autres cas. La stabilité d'une suspension résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur et entre les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température, du pH, de leur morphologie, des électrolytes dissous et des charges superficielles des particules.

Les suspensions sont en général instables à long terme. Les particules ont tendance à se regrouper en formant des agrégats qui coalescent pour en former des plus gros pouvant conduire à une sédimentation des particules. Cette instabilité est due principalement aux forces de Van der Waals entre les particules. Bien que la portée de ces forces soit faible et de l'ordre du nanomètre, l'agitation thermique et les mouvements Browniens peuvent rapprocher suffisamment les particules pour que ces forces deviennent importantes.

---

<sup>8</sup> Chimie organique, Edition De Boeck, Clayden, Greeves, Warren, Wothers, p65

Des mesures (taille de particules, mesures de charges superficielles, absorbance ou transparence de la suspension) réalisées en fonction du temps permettent d'avoir assez rapidement des informations sur la stabilité d'une suspension à court et à moyen terme et sont détaillées dans les deux parties suivantes. Elles mettent en œuvre les mesures de granulométrie/zétamétrie et de spectrophotométrie UV-Visible.

### I. H. 1. Zétamétrie / Granulométrie laser

Le potentiel Zêta mesure, par conductivité électrique, les charges de surface des particules en solution et permet ainsi de connaître l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il permet d'avoir des informations concernant le mécanisme de la dispersion et constitue un élément important dans le contrôle de la dispersion électrostatique<sup>9, 10</sup>.

Les forces électrostatiques dues aux charges de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée « double couche électrique ». Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure de la double couche électrique (« modèle Gouy–Chapman–Stern–Grahame »), suggère que cette réorganisation conduit à la formation de deux zones distinctes, la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse. L'épaisseur de cette dernière varie notamment avec la force ionique de la solution : elle diminue lorsque la force ionique augmente<sup>11</sup>.

Lorsque le potentiel de surface des particules est inférieur à -30 mV ou supérieur à 30 mV, la répulsion des particules entre elles est telle que l'agrégation puis la sédimentation sont largement défavorisées (Figure 41). Le point isoélectrique correspond au pH de la solution pour lequel le solide existe sous un potentiel Zeta neutre.

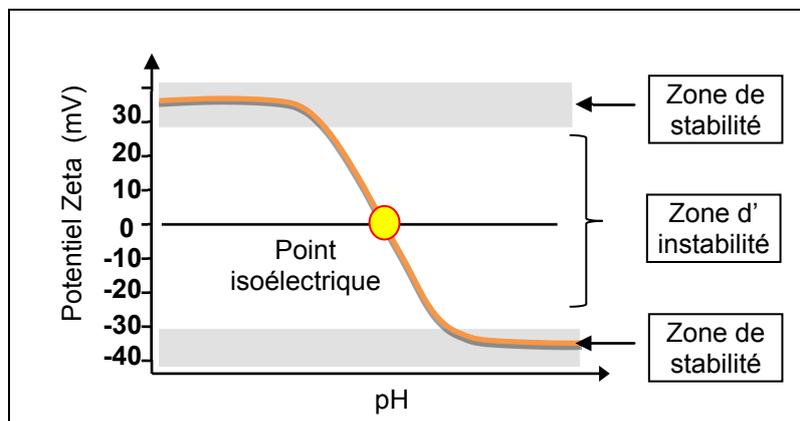


Figure 41 : potentiel Zeta et point isoélectrique d'une solution

L'appareil Zetasizer permet également de réaliser une mesure granulométrique et ainsi d'obtenir une distribution moyenne de la taille des particules en suspension.

Cette dernière technique a été employée afin de mesurer l'évolution de la taille des particules en

<sup>9</sup> <http://www.malverninstruments.fr>

<sup>10</sup> Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics, R.Greenwood, Adv. Colloid Interface Sci., 2003, 106

<sup>11</sup> Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane, P. Fievet, A. Szymczyk, Comptes Rendus Chimie, 2002, 5

fonction de la durée de mise en suspension. Partant du principe que les particules les plus grosses sédimentent en premier, la distribution statistique de la taille des particules évoluera en fonction du temps pour une suspension instable jusqu'à atteindre les limites de détection de l'appareil. Nous avons ainsi étudié la cinétique de sédimentation des particules à l'aide de l'appareil Zetasizer Nano ZS de la société Malvern Instruments.

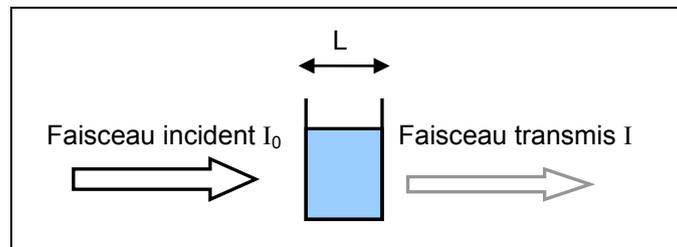
## I. H. 2. Spectrophotométrie UV-Visible

### Application aux milieux liquides

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qui permet de mesurer l'absorbance d'un milieu en fonction de la longueur d'onde et d'en étudier l'évolution au cours du temps. Plus la solution est concentrée, ou bien plus l'épaisseur du milieu traversé est importante, et plus le rayonnement est absorbé. Dans le cas de l'étude d'une suspension, la spectrophotométrie UV-Visible est particulièrement intéressante pour suivre la sédimentation de particules absorbant dans ces gammes de longueur d'onde. Le milieu ne doit pas diffuser le rayonnement.

Une cuve contenant une épaisseur  $L$  de liquide est traversée par un faisceau de longueur d'onde allant de l'ultraviolet au visible, c'est-à-dire entre 200 et 800 nm (Figure 42). Suite à l'absorption d'une partie du rayonnement par le liquide ou les particules solides en suspension, l'intensité du faisceau transmis est plus faible que celle du faisceau incident.

Les mesures sont corrigées par l'absorption du liquide de référence seul et le signal résultant est attribué à l'absorption des particules en suspension. Ainsi, une diminution de cette absorption au cours du temps témoigne de la sédimentation des particules mises en suspension. Les phénomènes de diffusion doivent être faibles.



**Figure 42 : principe de la spectrophotométrie UV-Vis**

Pour mesurer l'absorbance de l'échantillon, la loi de Beer-Lambert est employée :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot c \quad (9)$$

Avec :

$A$  : absorbance

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

$L$  : épaisseur de liquide traversée par le faisceau

$c$  : concentration molaire de la solution ( $mol \cdot L^{-1}$ )

La mesure de la transmittance de l'échantillon est également employée afin de suivre l'évolution d'une suspension dans le temps. Elle est calculée au moyen de la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_R} \quad (10)$$

Avec :

$T$  : transmittance

$I$  : intensité transmise

$I_R$  : intensité du faisceau incident de référence

Les deux relations d'absorbance et de transmittance sont reliées par l'équation suivante :

$$A = \log \frac{I_R}{I} = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (11)$$

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse sur un spectrophotomètre UV-Vis Varian Cary 100 dans des cuvettes de quartz étanches.

### Applications aux solides

La spectrophotométrie UV-Visible peut également être mise en oeuvre pour un solide. Contrairement au cas précédent, les particules solides ne sont pas mises en suspension dans un liquide, mais utilisées directement sous forme de poudre placée dans un porte-échantillon. Le spectrophotomètre est alors équipé d'une sphère intégrante, permettant de tenir compte des signaux réfléchis et diffusés. Généralement, les mesures d'absorbance ou de transmittance de solides permettent de déterminer les domaines de longueurs d'ondes absorbées par le matériau au les bandes interdites lorsqu'il s'agit de semi-conducteurs.

## **II. L'oxyde de niobium**

Dans le tableau périodique des éléments, le niobium est entouré par le vanadium, le molybdène et le tantale, éléments connus notamment pour leur application en catalyse. Parmi les nombreux oxydes du niobium, le pentoxyde de niobium (degré d'oxydation +V) est celui qui est le plus stable à température ambiante. Il est largement étudié dans la littérature depuis une dizaine d'années pour ses propriétés électrochromiques<sup>12, 13, 14</sup>.

### **II. A. Les structures cristallographiques**

Le pentoxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) se présente sous la forme d'un solide blanc, insoluble dans l'eau, possédant une température de fusion de  $1380^\circ\text{C}$  et une densité de  $4,47 \text{ g.cm}^{-3}$ .

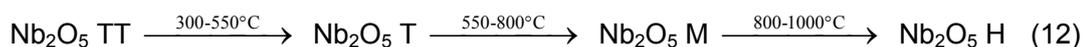
Il existe sous plusieurs phases cristallines identifiées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission. Les principales sont la phase TT, formée à basse température, la phase T (tiefform), formée à des températures voisines de  $650^\circ\text{C}$ , la phase M

<sup>12</sup> Synthesis of multicolor  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  coatings for electrochromic devices, A. Pawlicka, M. Atik, M. A. Aegerter, Thin Solid Films, 1997, 301

<sup>13</sup> Two methods of obtaining sol-gel  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films for electrochromic devices, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. A. Aegerter, J. Mater. Sci., 1998, 33

<sup>14</sup> Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and  $\text{WO}_3$ -doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films, E. Pehlivan, F. Z. Tepehan, G. G. Tepehan, Solid State Ionics, 2003, 165

(mittelform), formée à des températures autour de 800°C, et la phase H (hochform), stable à partir de 1000°C<sup>15, 16</sup>. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe contient des polyèdres de formule NbO<sub>5</sub>, NbO<sub>6</sub> et NbO<sub>8</sub> faiblement distordus<sup>17</sup>. La forme TT cristallise dans une phase pseudo-hexagonale. La forme T contient des structures bipyramidales octaédriques et pentagonales, identifiée sous une phase orthorhombique, alors que la forme M est composée d'arrangements octaédriques de formule NbO<sub>6</sub> faiblement déformés et associés à des groupes NbO<sub>7</sub> et NbO<sub>8</sub>, ce qui leur confère des propriétés acides ou basiques au sens de Lewis. Les températures de transition pour passer d'une phase à l'autre semblent varier en fonction de la forme du matériau (film ou poudre<sup>18</sup>).



## II. B. Les différentes méthodes de synthèse

Le pentoxyde de niobium peut être préparé par la méthode sol-gel (décrite en détail en partie III) qui permet d'obtenir aussi bien des dépôts de morphologie et d'épaisseur contrôlée que des nanoparticules présentes sous formes de poudre, par méthode sonocatalytique<sup>19</sup>, par méthode hydrothermale<sup>20</sup>, ou encore par déposition anodique<sup>21</sup>,... Plus précisément, les voies de synthèse pour la réalisation de films à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont nombreuses : sol-gel, voie chimique, déposition en phase vapeur, oxydation plasma, spray<sup>22</sup>.

La plupart des synthèses de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par voie sol-gel utilisent des précurseurs chlorure ou alcoxydes<sup>23</sup>. La charge de l'atome de niobium est toujours positive et les attaques nucléophiles sont ainsi favorisées.

## II. C. Les différentes morphologies et porosités

En fonction du procédé de synthèse envisagé, la morphologie du pentoxyde de niobium peut changer de manière significative. Dans certaines applications comme l'électrochromisme, la rugosité de la surface, la taille des grains, la cristallinité, l'épaisseur et la transparence sont des paramètres importants pour la formation des films<sup>24</sup>. Lorsque la taille de grains dans les films varie entre 60 et 300 nm pour une température de calcination de 400°C, la bande interdite de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> évolue entre 4,35 eV et 4,87 eV<sup>24</sup>. Une autre étude donne une valeur de E<sub>g</sub> = 3,25 eV et

<sup>15</sup> Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, E. I. Ko, J. G. Weissman, *Catalysis Tod.*, 1990, 8

<sup>16</sup> The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts, J-M. Jehng, I. E. Wachs, *Catalysis Tod.*, 1990, 8

<sup>17</sup> Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides, J-M. Jehng, I. E. Wachs, *Chem. Mater.*, 1991, 3

<sup>18</sup> In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films in charged/discharged states, B. Orel, M. Macek, J. Grdadolnik, A. Meden, *J. Solid State Electrochem.*, 2, 1998

<sup>19</sup> Electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol-gel coatings, M. Schmitt, S. Heusing, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, C. Avellaneda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998, 54

<sup>20</sup> Novel solvothermal synthesis of niobium(V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions, H.

Kominami, K. Oki, M. Kohno, S.-I. Onoue, Y. Kera and B. Ohtani. *J. Mater. Res.*, 2001, 11

<sup>21</sup> Photoelectrochemical properties of sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, D. D. A. Barros Filho, P. P. Abreu Filho, U. Werner, M. A. Aegerter, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 1997, 735

<sup>22</sup> Properties of spray deposited niobium oxide thin films, P. S. Patil, A. R. Patil, S. H. Mujawar, S. B. Sadale, *J. Mater. Sci.*, 2005, 16

<sup>23</sup> Synthesis of niobium pentoxide gels, C. Alquier, M. T. Vanderborre, M. Henry, *J. Non-Crys. Solids*, 1986, 79

<sup>24</sup> Study of surface morphology and optical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films with annealing, G. Agarwal, G. B. Reddy, *J. Mater. Sci.*, 2005, 16.

3,15 eV pour des films calcinés respectivement à 500°C et 575°C<sup>25</sup>, du même ordre de grandeur que celle de TiO<sub>2</sub> ( $E_g = 3,03$  eV)<sup>26</sup>.

La plupart des publications concernant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présentent des synthèses conduisant à la formation de films<sup>27</sup>. Les études concernant la synthèse de nanoparticules de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> directement sous forme pulvérulente sont moins nombreuses<sup>28</sup>. Les particules obtenues se présentent alors sous différentes morphologies : le plus souvent sous forme granulaire mais aussi sous forme fibreuse comme dans le cas de cette thèse ou encore sous forme de nanotubes. L'utilisation de particules de pentoxyde de niobium mésoporeuses est envisagée dans des dispositifs électroniques et magnétiques, dans le domaine de la biotechnologie et la nanotechnologie, cependant ces structures sont fragiles et leur synthèse est délicate à mettre en œuvre<sup>29</sup>.

## II. D. Les différentes applications

Le pentoxyde de niobium est majoritairement employé dans l'optoélectronique. Les films d'oxyde de niobium sont utilisés comme matériau pour les contre-électrodes dans les dispositifs électrochromiques. Ils sont également étudiés pour le développement de cellules photovoltaïques, dans le développement de vitrages « intelligents » et pour l'adsorption de gaz<sup>30</sup>. Le pentoxyde de niobium a également été envisagé comme matériau pour la réalisation d'optiques résistant à des flux intenses<sup>31,32</sup>. Il est également testé en catalyse pour des applications dans les batteries, ou dans l'industrie automobile pour teinter les rétroviseurs selon les conditions variables de luminosité, par exemple. Un matériau chromogénique présente une modification de ses propriétés optiques (transmission, absorption, etc) en réponse à son environnement. Si les changements de couleurs apparaissent sous l'application d'un potentiel dans une cellule électrochimique, ce changement est appelé électrochromique.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possède également des propriétés optiques non linéaires par la présence de termes non linéaires du troisième ordre : ceci est justifié par la forte délocalisation des électrons dans les oxydes métalliques qui s'accompagne par un allongement de la liaison oxygène-métal<sup>33</sup>. Son utilisation sous forme de dépôt ou revêtement à indice de réfraction supérieur à 1,9 a également fait l'objet d'un brevet<sup>34</sup>.

---

<sup>25</sup> Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films: Influence of Degree of Crystallinity on Properties, F. Lenzmann, V. Shklover, K. Brooks, M. Grätzel, J. Sol-Gel. Sci. Techn., 2000, 19

<sup>26</sup> Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process, D. A. B. Filho, D. W. Franco, P. P. A. Filho, O. L. Albes, J. Mater. Sci., 1998, 33

<sup>27</sup> Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings, N. Ozer, C. M. Lampert, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1998, 54

<sup>28</sup> Sol-gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders, M. Ristic, S. Popovic, S. Music, Mater. Lett., 2004, 58

<sup>29</sup> Preparation and characterization of porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles, Y. Zhou, Z. Qiu, M. Lu, A. Zhang, Q. Ma, Mater. Res. Bull., 2008, 43

<sup>30</sup> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> "Pathway Effect" on Hydrogen Sorption in Mg, O. Friedrichs, J. C. Sanchez-Lopez, C. Lo, J. Phys. Chem. B 2006, 110

<sup>31</sup> Stabilization and Characterization of Nanosized Niobium and Tantalum Oxide Sols - Optical Applications for High-Power Lasers, S. Parraud, L. G. Hubert-Pfalzgraf, H. G. Floch, J. Am. Ceram. Soc., 1991, 75

<sup>32</sup> Thèse S. Parraud, Université de Lyon

<sup>33</sup> Third-order nonlinear optical properties of sol-gel-derived V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, T. Hashimoto, T. Yoko, Appl. Opt., 1995, 34.

<sup>34</sup> Brevet : US 6811901 B1, Niobium oxide-based layers for thin film optical coatings and processes for producing the same, N. J. Arfsten, J. F. Gavlas, 1999

### **III. Synthèse des nanomatériaux par voie sol-gel**

#### **III. A. La méthode sol-gel**

##### **III. A. 1. Principe**

Le procédé sol-gel est une technique qui a été décrite pour la première fois en 1847 par le chimiste français, J.J. Ebelmen. Il se réfère à une méthode à basse température basée sur la polymérisation de précurseurs chimiques en solution pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à haute température<sup>35</sup>. Mais c'est seulement dans les années 1930 que ce procédé a été breveté en Allemagne par Schott Glaswerke. Désormais, la technique sol-gel est largement employée car elle permet d'obtenir des matériaux inorganiques, des céramiques mais aussi des matériaux hybrides et des biomatériaux parfaitement contrôlés, modulables à l'aide de synthèses simples et peu coûteuses en énergie en comparaison avec d'autres procédés classiques utilisés en chimie de synthèse. L'utilisation de solvants non toxiques tels que l'éthanol ainsi que la réalisation de réactions chimiques à température modérée font de la méthode sol-gel un procédé de chimie « douce », respectueux de l'environnement.

Le contrôle des différents paramètres lors de la synthèse peut permettre un contrôle de la morphologie, de la cristallinité, de la porosité et de la structure finale à l'échelle nanométrique. La synthèse est généralement effectuée à partir d'un précurseur alcoxyde de formule  $M(OR)_n$  où M est un métal de transition et R un groupement organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$ . Des précurseurs moléculaires simples sont convertis en particules de taille nanométrique pour former une suspension colloïdale. Les nanoparticules colloïdales sont ensuite reliées les unes aux autres dans un réseau tridimensionnel formé d'un solide poreux rempli de liquide.

Suivant la nature des précurseurs utilisés, il est aisé de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice sol-gel et le système moléculaire, en fonction du domaine d'application du matériau. L'originalité de la méthode sol-gel réside dans sa souplesse et dans l'obtention d'oxydes à température modérée tout en étant modulable, c'est-à-dire qu'il est possible d'ajuster de très nombreux paramètres lors de la synthèse afin d'obtenir des propriétés spécifiques. Les procédés sol-gels peuvent même être mis en œuvre dans des conditions compatibles avec le vivant. Des micro-organismes et des enzymes ont ainsi pu être immobilisés dans du verre réalisé par voie sol-gel. Ceci permet de les conserver vivants tout en les protégeant du milieu extérieur<sup>36</sup>.

La Figure 43 présente les différentes phases du procédé sol-gel ainsi que les classes de matériaux pouvant être obtenus<sup>37</sup>. On voit ainsi qu'à partir du sol, il est possible d'obtenir des films minces, d'enrober des fibres, ou encore obtenir un matériau pulvérulent. A partir du gel, il est possible d'obtenir des céramiques denses de même qu'un matériau pulvérulent.

<sup>35</sup> J. Livage, Les procédés sol-gel, revue Verre, Vol. 6, no. 5, Octobre 2000

<sup>36</sup> Entretien avec Jacques Livage : [http://www.college-de-france.fr/media/chi\\_mat/UPL20758\\_J23interviewLivage.pdf](http://www.college-de-france.fr/media/chi_mat/UPL20758_J23interviewLivage.pdf)

<sup>37</sup> C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol Gel Science: the physics and chemistry of the sol gel process, Academic Press, 1990

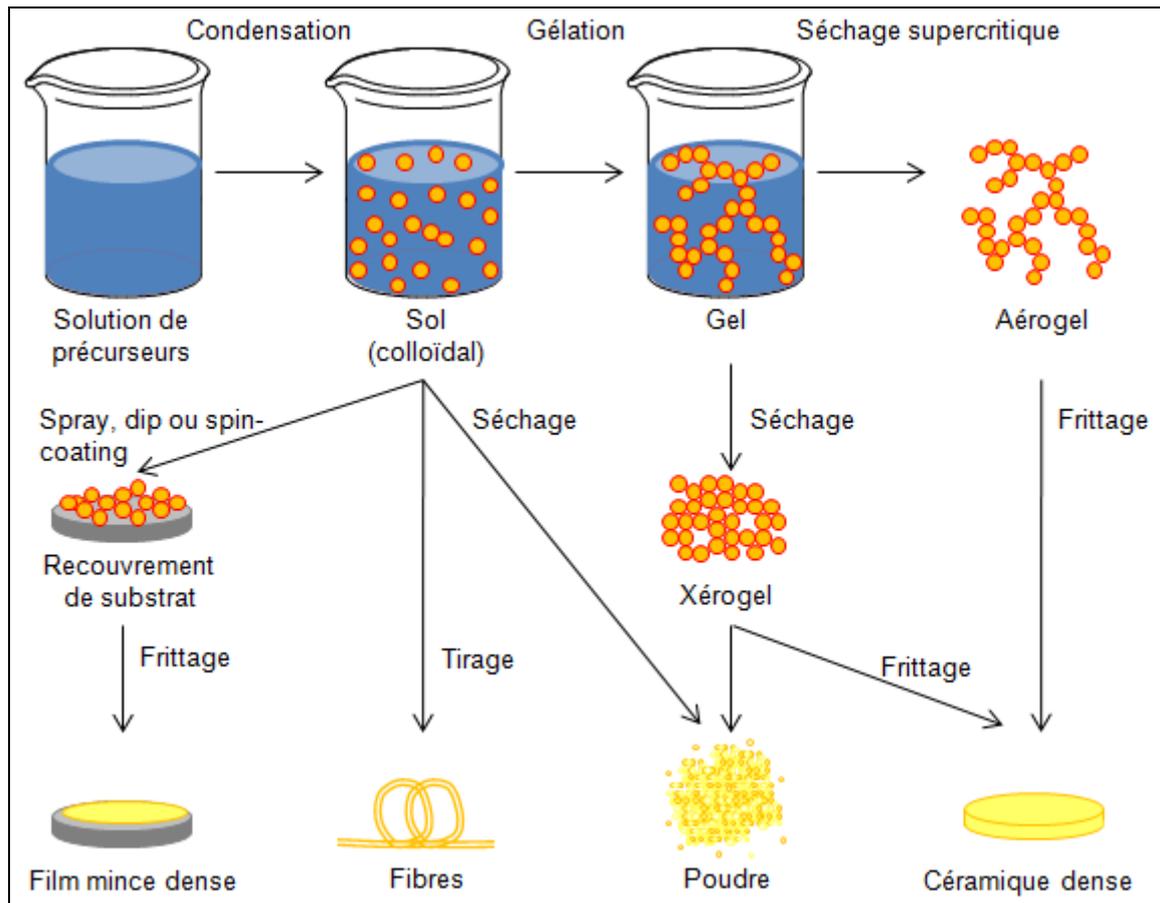


Figure 43 : principe de la synthèse sol-gel

### Définitions

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Le sol est la solution liquide qui précède le gel. Le système est alors dans l'état liquide et est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de macromolécules de taille variant de 1 nm à 1 µm. Selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, il contient également différents monomères partiellement hydrolysés.

Le temps de gel, également appelé point de gel, est le temps nécessaire au sol pour se transformer en gel.

Le gel est constitué d'un réseau tridimensionnel d'oxydes gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Un gel peut présenter un caractère élastique mais pas de viscosité macroscopique. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique. Ce réseau présente une porosité dont la distribution s'échelonne de la taille des particules à celle des amas. Au-delà de la gélification, les réactions chimiques se poursuivent et modifient la distribution de taille des pores du gel.

Le séchage est la partie la plus délicate de l'élaboration d'un gel : sur un dépôt par exemple, des fissures peuvent apparaître. Cette étape consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Il peut être réalisé en condition atmosphérique ou en condition supercritique. Le séchage supercritique consiste à extraire le solvant par du méthanol ou du dioxyde de carbone.

Le gel est appelé xérogel si son séchage est réalisé en condition atmosphérique. Dans ce cas, il y a une densification du gel au fur et à mesure que l'évaporation se fait et que la condensation se poursuit. Il en résulte des matériaux très faiblement poreux, voire denses.

Le gel est appelé aérogel lorsque le séchage a lieu en condition cryogénique ou supercritique. Dans ce cas, le matériau obtenu est très poreux.

La synérèse est le phénomène qui se produit lors du vieillissement du gel. La réticulation du polymère conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant <sup>38</sup>.

### III. A. 2. Mécanismes

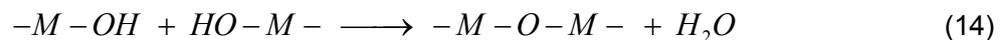
Les précurseurs les plus fréquemment utilisés sont des alcoxydes ou des chlorures métalliques, ces derniers étant transformés en alcoxydes lors de la première étape de la réaction. Les premiers sont obtenus par réaction entre un métal de transition  $M$  et un alcool  $ROH$ . Leur formule générale simplifiée s'écrit donc  $M(OR)_n$ .

Dans le schéma classique du procédé sol-gel, quatre grandes réactions peuvent se produire.

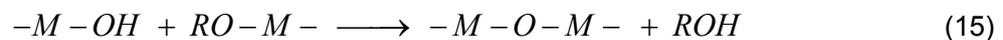
Une réaction d'hydrolyse :



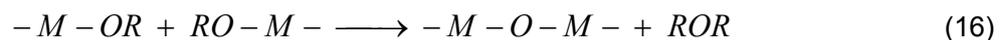
Une réaction de polymérisation-condensation avec élimination d'eau :



Une réaction d'alcoxylation conduisant à une dé-alcoolisation :



Eventuellement une réaction de dé-étheration :



L'ajout d'eau de manière trop rapide sur les alcoxydes conduit très rapidement à la formation d'un précipité néfaste à la réaction. Afin de maîtriser les cinétiques des réactions, des modificateurs peuvent être ajoutés de manière à contrôler et réguler les étapes d'hydrolyse et de condensation. Ces modificateurs peuvent conduire à une catalyse acide, basique et/ou à une modification chimique du matériau final.

Le mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de formule  $M(OR)_n$  est présenté en Figure 44.

<sup>38</sup> Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, Revue Techniques de l'ingénieur

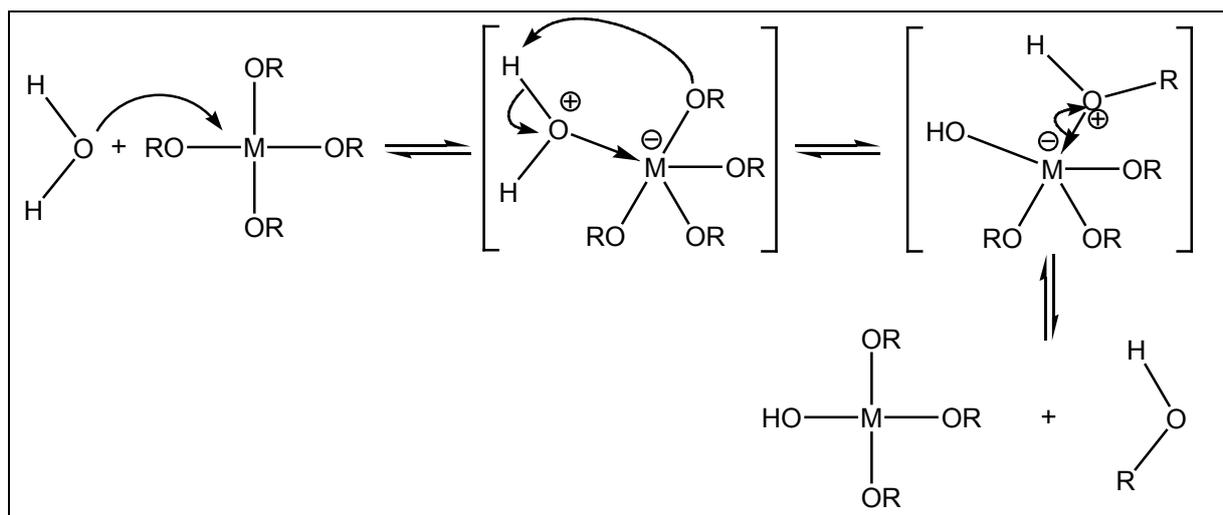


Figure 44 : mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur acide ou bien basique, de nature organique ou inorganique. En milieu acide (Figure 45), un des groupes alcoxydes est facilement protoné, ce qui diminue la densité électronique du centre métallique et le rend plus électrophile<sup>39</sup>. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe partant. Cependant, une concentration en acide trop importante aura un effet défavorable sur la réaction. Dans ce cas les acides agissent comme inhibiteurs de la réaction de condensation.

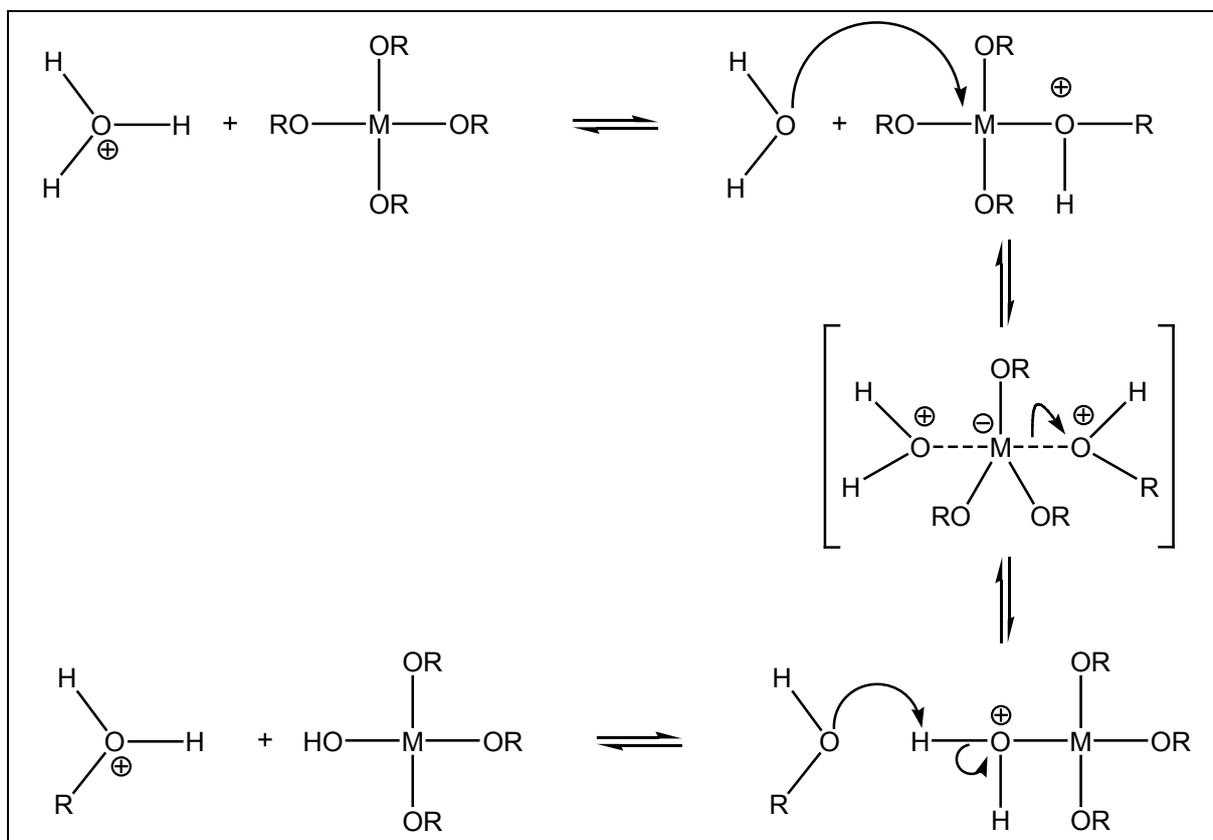


Figure 45 : mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

<sup>39</sup> Thèse S. Sallard, Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, 2004

Dans le cas d'une catalyse basique, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile. Sa forte réactivité permet d'accélérer l'étape d'hydrolyse. Le mécanisme réactionnel est présenté en Figure 46.

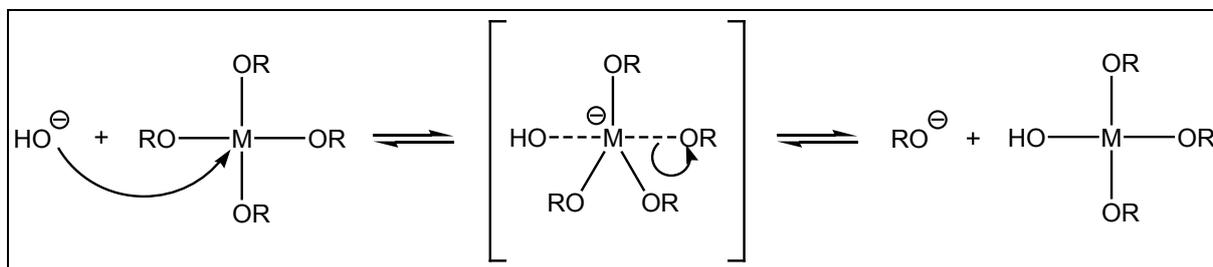


Figure 46 : mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

Les mécanismes d'alcoxolation et d'oxolation se produisent entre deux alcoxydes métalliques lorsque l'un ou les deux sont partiellement hydrolysés et conduisent à une condensation par formation d'une liaison métal-oxygène-métal. Ce sont deux mécanismes concurrents. Le mécanisme d'alcoxolation (Figure 47) s'accompagne d'une élimination d'alcool.

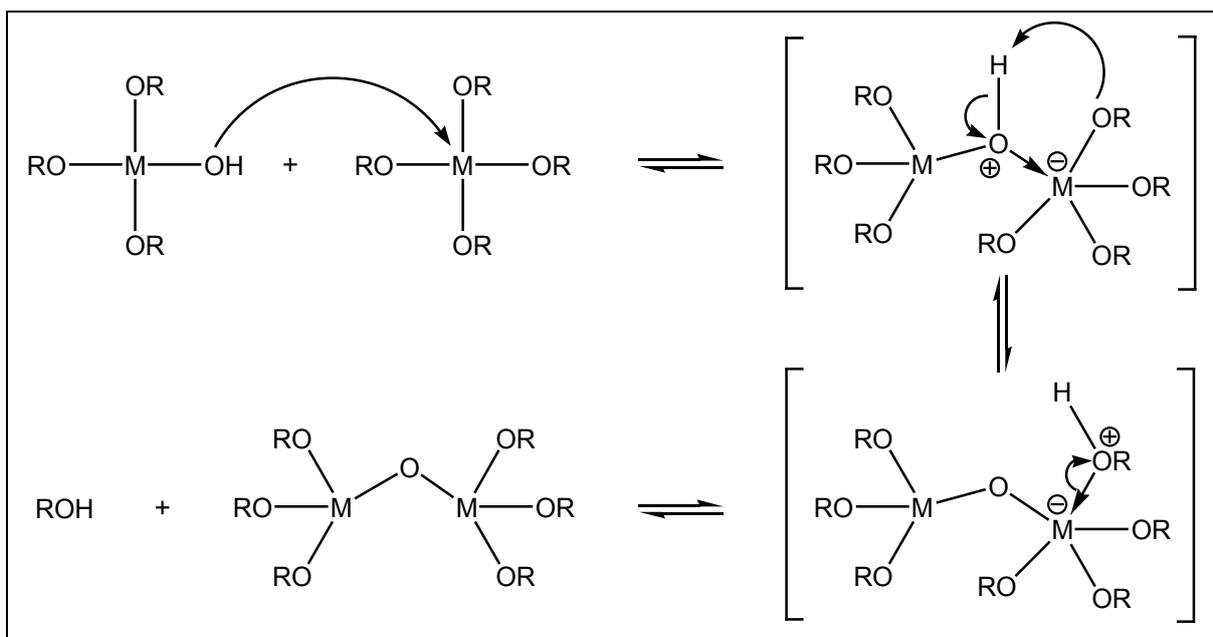


Figure 47 : mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

Le mécanisme d'oxolation (Figure 48) s'accompagne d'une élimination d'eau.

Les réactions d'hydrolyse, d'alcoxolation et d'oxolation présentées conduisent à la transformation des précurseurs en un réseau d'oxydes métalliques. Les paramètres listés ci-dessous contribuent à modifier la structure finale du réseau obtenu.

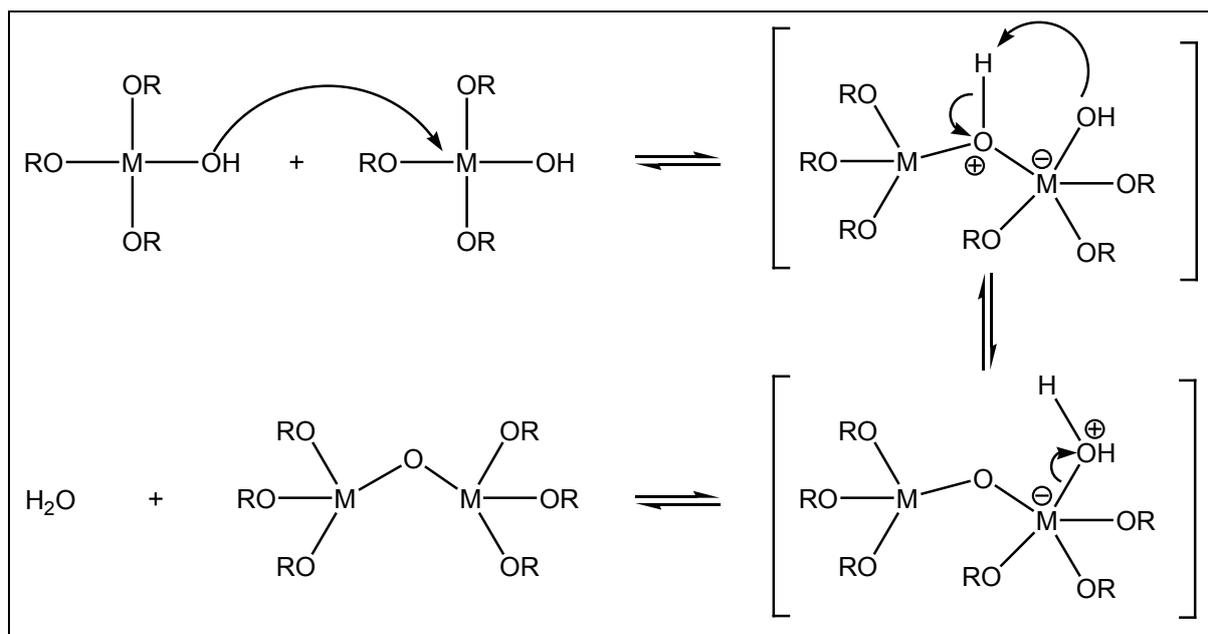


Figure 48 : mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

#### Paramètres influençant la réaction

La structure finale du gel et ses propriétés sont étroitement liées aux réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs<sup>40</sup>. En particulier, il est possible d'agir sur la température, sur la nature et la concentration en alcoxyde, sur le solvant et sur le pH du sol.

- La *température* a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation. Plus elle est élevée et plus les réactions sont rapides.
- La *nature de l'alcoxyde* : le choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon à élaborer.
- La *concentration en alcoxyde* : si elle est faible, les molécules aptes à se lier sont éloignées et la cinétique de condensation est diminuée.
- Le *solvant* doit permettre de solubiliser l'alcoxyde. En général l'alcool correspondant au ligand – OR est préférentiellement utilisé afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction.
- Le *pH* du sol joue un rôle important dans l'évolution des réactions. Un pH acide favorise la substitution des groupes –OR et donc l'hydrolyse du fait de l'attraction du cation  $H_3O^+$  par un des atomes d'oxygène de l'alcoxyde. Une catalyse acide favorise ainsi les réactions de condensation et la formation d'espèces constituées de longues chaînes. Un pH basique en revanche privilégie la formation de liaison métal-oxygène-métal par condensation par l'attraction de l'anion  $HO^-$  par le métal M électropositif. Il favorise les réactions d'hydrolyse et conduit à des particules denses.

### III. A. 3. Utilisations / Applications

Le champ d'application de la technique sol-gel est large, il concerne le champ de l'optique, celui de la réalisation de films poreux fonctionnalisés ou de protections<sup>41</sup>, de dépôts diélectriques et

<sup>40</sup> Cahier technologique Sol-Gel, Centre de Ressources Technologiques en Chimie, www.certech.be

<sup>41</sup> Sol-gel processes, J. Livage, Current Opinion in Solid State and Material Science, 1997, 2

électroniques, le renforcement de l'isolation de fenêtres, la réalisation de superconducteurs à haute température, le renforcement de fibres, la réalisation de catalyseurs<sup>42, 43</sup>... Cependant, la principale application de la méthode sol-gel est la production de fines couches de verre de composition variée puisqu'elle permet de recouvrir tout type de surface. Il est possible de préparer des verres à haut indice de réfraction par ajustement précis de la composition du mélange lors de la synthèse. Le dépôt peut être réalisé en couche mince par dip-coating ou par spin-coating. Les sols peuvent aussi être utilisés pour la réalisation de films protecteurs afin de mettre au point des couches de surface résistantes aussi bien pour les voitures que pour la protection d'œuvres d'art. L'insertion de nanoparticules telles que le dioxyde de titane dans les revêtements permet de réaliser des fenêtres autonettoyantes (SSG Bioclean<sup>®</sup><sup>44</sup>, Pilkington Activ<sup>™</sup> - Self-cleaning glass<sup>45</sup>). La technique sol-gel est également largement utilisée pour la préparation des différents traitements appliqués aux verres de lunettes (durcisseur, anti salissure, anti-reflet, ...<sup>46</sup>). Le sol-gel est également employé pour réaliser et enrober des fibres optiques. La fibre de verre est simplement plongée dans un sol, puis tirée hors du sol à une vitesse constante. Dans ces conditions, la gélification du sol et l'évaporation du solvant sont simultanées, ce qui conduit à la formation d'un xérogel.

#### Obtention de particules sous forme pulvérulente

Des nanomatériaux sous forme de poudre ou de céramique dense peuvent être obtenus par évaporation du solvant, séchage puis calcination du gel. Elles peuvent ensuite être intégrées dans un support (matrice à cristaux liquides par exemple) ou placées en solution afin de pouvoir être déposées ultérieurement par une méthode de dépôt adaptée<sup>47</sup>.

#### Techniques de dépôt utilisant le sol-gel

Lorsque l'on souhaite utiliser des synthèses sol-gel pour réaliser *in fine* des films, des revêtements ou des dépôts sur un substrat donné, il est important d'adapter la technique de dépôt.

Lorsque le sol a atteint une viscosité donnée, il est possible de réaliser des dépôts par spin-coating (dépôt à la tournette) ou dip-coating (trempage).

Dans le cas du *spin-coating* (Figure 49) ou *dépôt par centrifugation*, le substrat est posé et maintenu sous vide sur un plateau tournant à haute vitesse constante afin de répandre le sol de façon uniforme par force centrifuge. La réalisation du gel est assurée par réaction avec l'humidité de l'air.

---

<sup>42</sup> Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques sol-gel, Institut für Neue Materialien gem. GmbH - Sarrebruck, M.A. Aegerter, M. Mennig, P. Müller, H. Schmidt, Revue Verre, 2000, 6

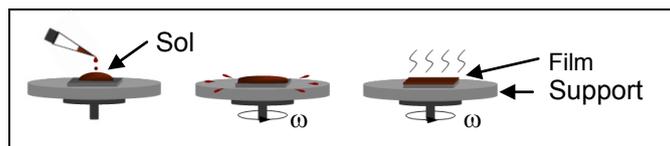
<sup>43</sup> Mesoporous TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation, F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Arayal, Thin Solid Film, 2006, 495

<sup>44</sup> Site Saint-Gobain Glass : <http://www.verreautonettoyant.fr/>

<sup>45</sup> Site Pilkington : <http://www.pilkington.com/international+products/activ/default.htm>

<sup>46</sup> Brevet WO/1994/025406 Method for the fabrication of transparent dense glasses obtained from silicone alkoxydes or metal alkoxydes by the sol-gel route, and glasses obtained according to such methods

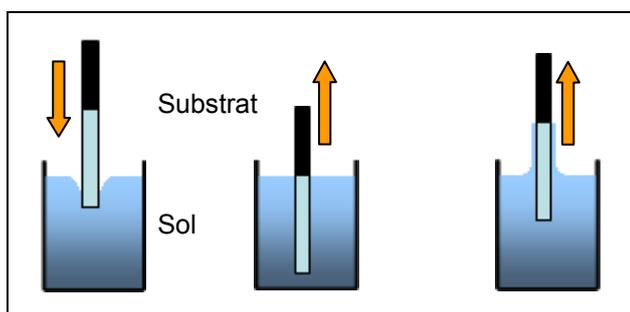
<sup>47</sup> Layer-by-Layer deposited nanoscale tubular titanate-based structures for the solar light photocatalytic removal of simulants and real chemical warfare agents on textiles, M. Grandcolas, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Ang. Chemie. Int. Ed., 2008, 48



**Figure 49 : principe du spin-coating**

La quantité de matière déposée, la vitesse de rotation du support, la température du support sont autant de paramètres qui déterminent la qualité du film.

Dans le cas du *dip-coating* (Figure 50) ou *trempage-tirage*, le substrat est plongé dans le sol puis tiré à vitesse constante. L'épaisseur du film formé dépend de la vitesse de tirage. Plus la vitesse de retrait est élevée, plus l'épaisseur de la couche est importante. La formation du gel est réalisée dès que le substrat est tiré du sol, par réaction avec l'humidité de l'air.



**Figure 50 : principe du dip-coating**

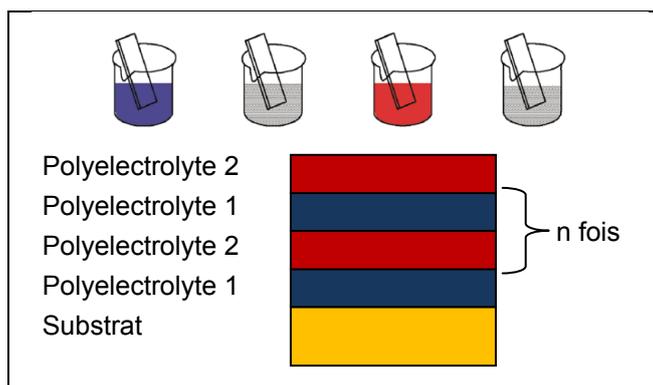
Il est également possible de plonger des fibres optiques dans le sol et de les recouvrir par tirage afin de réaliser la gaine. La faible épaisseur déposée conduit quasiment instantanément à la formation du gel à la surface du substrat. L'avantage de ces méthodes de recouvrement réside dans leur reproductibilité. La réalisation successive de trempages ou de dépôts permet d'obtenir des couches d'épaisseurs croissantes. Dans certains cas, une étape de calcination est nécessaire afin de réaliser la cristallisation des dépôts.

Il existe d'autres types de méthodes de dépôt de films, moins conventionnelles, telles que la méthode *Layer-by-Layer*. Dans le cas de la méthode *Layer-by-Layer* mise au point par G. Decher<sup>48</sup>, la réalisation du dépôt sous forme de couches multiples est obtenue par adsorption de polyélectrolytes de charges opposées. Le substrat est plongé successivement dans des solutions de polyélectrolytes alternativement chargés positivement et négativement, chaque étape est interrompue par une étape de rinçage. Le nombre de cycles détermine l'épaisseur finale du film (Figure 51). Les solutions alternées de polyélectrolytes peuvent également être déposées par vaporisation sur le substrat.

Il est alors possible d'introduire des nanoparticules obtenues sous forme pulvérulentes dans l'un des polyélectrolytes, qui se retrouvent ainsi piégées dans le film<sup>49</sup>.

<sup>48</sup> Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, G. Decher, Science, 1997, 277

<sup>49</sup> Low-reflective and super-hydrophilic properties of titanate or titania nanotube thin films via layer-by-layer assembly, M. Miyauchi, H. Tokudome Thin solid films, 2006, 515



**Figure 51 : principe de la méthode Layer-by-Layer**

On trouve également des dépôts par *aérosol-gel* ou *spray-coating* d'un brouillard de solution généré puis apporté jusqu'au support où il est déposé. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour les surfaces complexes.

### III. B. Préparation par voie sol-gel et caractérisation des matériaux à base de $\text{Nb}_2\text{O}_5$

#### III. B. 1. Synthèse des matériaux $\text{Nb}_2\text{O}_5$ et composites $\text{Nb}_2\text{O}_5$ / NTC

##### III. B. 1. a. Démarche

Différentes méthodes de synthèse de pentoxyde de niobium par voie sol-gel ont été rapportées dans la littérature <sup>50, 13, 51</sup>. La plupart d'entre elles sont basées sur des techniques sol-gel à partir de précurseurs chlorure ou alcoxydes, mais on peut également relever une approche de synthèse du domaine des matériaux hybrides, en utilisant certains ligands organiques <sup>52</sup>.

Parmi les synthèses d'oxydes de niobium plus « conventionnelles », une partie importante est dédiée à l'obtention de films ou couches minces, directement sur substrat <sup>12</sup>.

Dans le cas de cette étude et pour nos applications comme limiteur optique liquide, nous avons choisi l'obtention de nanomatériaux sous forme pulvérulente, qui seront mis en suspension ultérieurement dans un solvant adapté. Pour ce faire, nous nous sommes basés et avons adapté les méthodes de synthèse, décrites par Ristic et al. <sup>28</sup> et Pawlicka et al. <sup>12</sup> selon le schéma présenté en Figure 52. Afin d'obtenir des nanomatériaux avec des morphologies, des cristallinités, des porosités et des surfaces spécifiques différentes, notre démarche a été de modifier ou de moduler cette synthèse classique selon cinq approches :

<sup>50</sup> Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering: A comparison, N. Ozer, M. D. Rubin, C. M. Lampert, Solar energy materials and solar cells 1996, 40

<sup>13</sup> Two methods of obtaining sol-gel  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films for electrochromic devices, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. A. Aegerter, J. Mater. Sci., 1998, 33

<sup>51</sup> Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices, N. Özer, T. Barreto, T. Büyüklımanlı, C. M. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 36

<sup>52</sup> Synthesis and characterization of niobium(V) and tantalum(V) derivatives with diamido ligands. Molecular structure of  $\{4.5\text{-Me}_2\text{-o-C}_6\text{H}_2(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{NbCl}$  and of a tantalum imide, J.M. Decams, S. Daniele, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann, S. Lecocq, Polyhedron, 2001, 20

<sup>12</sup> Synthesis of multicolor  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  coatings for electrochromic devices, A. Pawlicka, M. Atik, M. A. Aegerter, Thin Solid Films, 1997, 301

<sup>28</sup> Sol-gel synthesis and characterization of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  powders, M. Ristic, S. Popovic, S. Music, Mater. Lett., 2004, 58

- étude de l'influence de la nature du précurseur, alcoxyde ou chlorure de niobium
- synthèse hydrolytique (en présence d'eau initialement introduite) qui conduit à une plus grande réactivité et à des cinétiques de réaction d'hydrolyse et de condensation très rapide. Dans ce cas, la distribution de la taille des particules et de la porosité devrait être nettement moins fine, avec des tailles de particules plus grandes
- ajout d'un complexant, l'acide acétique ou l'acide salicylique dans le cas des synthèses non hydrolytiques (sans ajout d'eau initialement introduite). Le but est de former un complexe avec le précurseur (notamment alcoxyde), permettant en théorie de mieux contrôler la vitesse de condensation. Cette modification devrait conduire à un procédé plus contrôlable avec une distribution de tailles de particules plus homogène.
- ajout d'un agent porogène, le polyéthylène glycol (PEG), dont le but est l'augmentation de la surface spécifique et un meilleur contrôle de la porosité du matériau
- ajout de nanotubes de carbone. L'objectif est double, i) synthétiser des nanomatériaux composites pentoxyde de niobium/nanotubes de carbone ( $Nb_2O_5$ /NTCs) et ii) modifier la morphologie de l'oxyde en s'appuyant sur la morphologie unidimensionnelle des nanotubes de carbone.

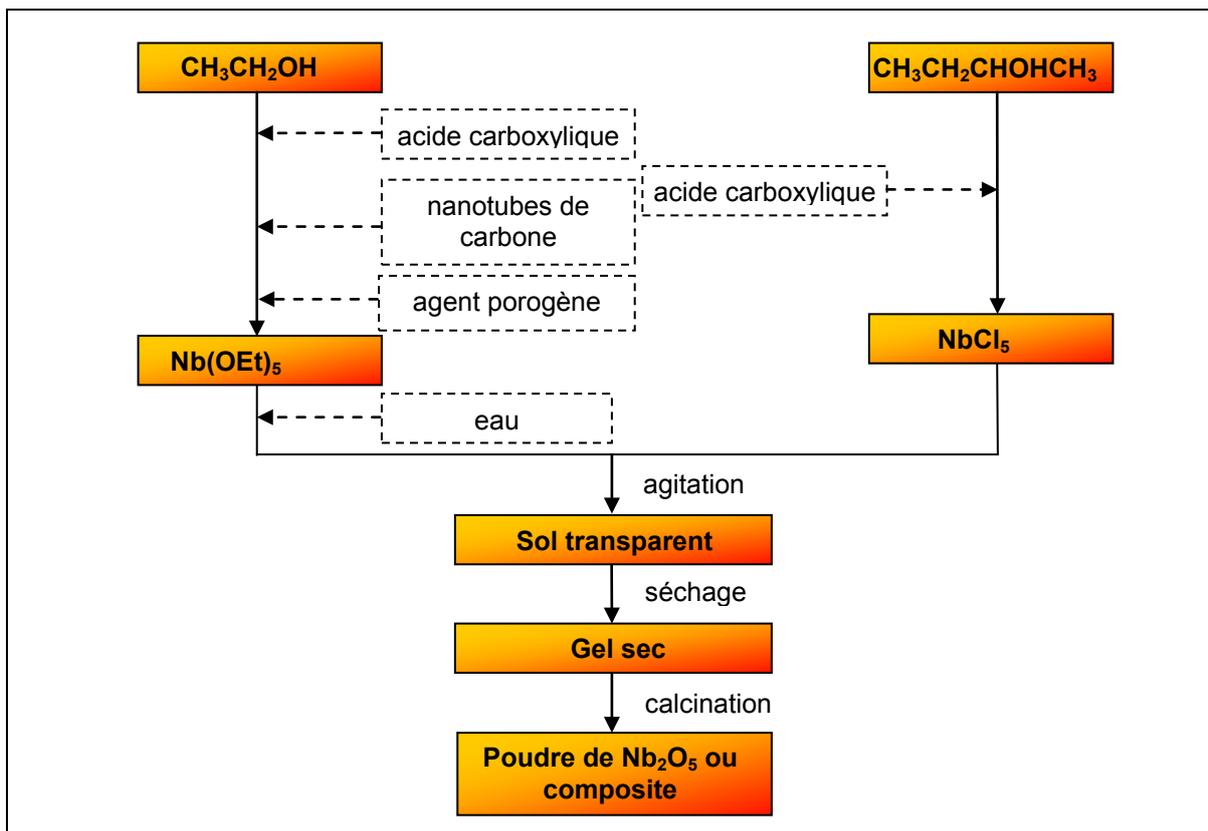


Figure 52 : synthèse des nanomatériaux à base de  $Nb_2O_5$

Au cours de la formation du sol-gel, il est possible de modifier la vitesse d'agitation, le type d'agitation (au moyen d'un barreau magnétique ou par sonication) ainsi que la température de réaction durant la formation du gel. Cependant nous n'avons pas varié ces paramètres. Une première étape de séchage est réalisée en plaçant le gel à l'étuve durant une nuit : elle permet d'évacuer les derniers résidus de solvant.

Etape de calcination

Une fois les gels séchés, ils sont broyés dans un mortier puis calcinés dans un creuset placé dans un four de calcination. Le but de cette étape est de passer de l'état amorphe à l'état cristallin. Différentes températures de calcination ont été étudiées, allant de 350°C à 550°C. La température de calcination post-synthèse constitue aussi un paramètre expérimental d'étude supplémentaire.

Il est clair qu'à chaque fois qu'un paramètre expérimental a été modifié, nous avons tenté, dans la mesure du possible, de maintenir les autres paramètres constants, ceci afin de pouvoir mieux étudier l'influence dudit paramètre.

L'ensemble des synthèses réalisées est rassemblé dans le tableau 9. Elles sont numérotées de A à F et le protocole expérimental est détaillé dans la partie suivante.

Synthèse Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Spécificité
Synthèse A	Nb(OEt) <sub>5</sub> + éthanol + acide acétique
Synthèse B	Nb(OEt) <sub>5</sub> + éthanol + acide acétique + nanotubes de carbone
Synthèse C	Nb(OEt) <sub>5</sub> + éthanol + acide acétique + PEG
Synthèse D	Nb(OEt) <sub>5</sub> + éthanol + acide acétique + eau
Synthèse E	Nb(OEt) <sub>5</sub> + éthanol + acide salicylique
Synthèse F	NbCl <sub>5</sub> + butan-2-ol + acide acétique
« Synthèse » NTC	Nanotubes de carbone commerciaux multifeuillets

**Tableau 9 : tableau récapitulatif et annotations des synthèses réalisées**

## III. B. 1. b. Description détaillée des synthèses

Dans l'optique de la démarche expliquée précédemment (Figure 52), six types de synthèses ont été mises en œuvre. Le tableau suivant rassemble la liste des produits chimiques utilisés lors des synthèses ou pour les tests optiques.

Nom	Formule / Structure	Producteur	Pureté
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	Fluka	>99,8%
Acide salicylique	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)COOH	Acros organics	99%
Butan-2-ol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Aldrich	99%
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	Roth	>99%
Disulfure de carbone	CS <sub>2</sub>	Fluka	>99,5%
Ethanol absolu	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Aldrich	99,7%
Ethoxyde de niobium	Nb(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	Aldrich	99,95%
Pentachlorure de niobium	NbCl <sub>5</sub>	Aldrich	99%
Polyéthylène Glycol	HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> H	Merck	-
Nanotubes de carbone multifeuillets	NTC ou MWCNT	Pyrograph®-III	-

**Tableau 10 : liste des produits chimiques employés**

### Synthèse des gels

#### **Synthèse A : précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique, procédé non hydrolytique (sans eau initialement introduite)**

20 ml d'éthanol absolu ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) sont mélangés à 20 ml d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Les solvants ont été achetés chez Fluka et Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire.

1 ml d'éthoxyde de niobium ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ) (Aldrich, 99,95%) est ajouté et l'ensemble est placé sous agitation magnétique durant une demi-heure. L'ensemble est ensuite dilué avec 20 ml d'éthanol. Le mélange est laissé à l'air sous agitation magnétique pendant vingt heures afin de permettre l'évaporation du solvant et la formation du gel, qui prend peu à peu une couleur blanche. Le gel obtenu est placé à l'étuve durant quinze heures à  $120^\circ\text{C}$  pour éliminer l'excédent de solvant. Après broyage du gel, la poudre obtenue est placée dans un four de calcination afin d'obtenir la structuration et cristallisation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Trois températures de calcination ont été testées :  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ .

#### **Synthèse B : précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique + nanotubes de carbone, procédé non hydrolytique (sans eau initialement introduite)**

20 ml d'éthanol absolu sont mélangés à 20 ml d'acide acétique. 0,072 g de nanotubes de carbone commerciaux multifeuillets sont ajoutés au mélange et l'ensemble est soumis aux ultrasons durant une demi-heure. Cette quantité de nanotubes de carbone correspond à une charge de 5% massique par rapport au produit final obtenu lors de la synthèse A. Le but de l'étape de sonication est de désagréger (ou dépelotter) au maximum les nanotubes de carbone. La solution obtenue est de couleur noire.

1 ml d'éthoxyde de niobium est ensuite ajouté et le mélange est mis aux ultrasons pendant une heure. Puis le tout est dilué avec 20 ml d'éthanol. Le mélange est laissé à l'air libre sous agitation magnétique durant vingt heures afin de permettre la formation du sol, l'évaporation du solvant et la formation du gel, de couleur noire du fait de la présence des nanotubes de carbone. Le gel ainsi obtenu est placé à l'étuve durant quinze heures à  $120^\circ\text{C}$  pour éliminer l'excédent de solvant. Après broyage du gel, la poudre obtenue est placée dans un four de calcination afin d'obtenir la cristallisation et la structuration du composé mixte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /nanotubes de carbone. Plusieurs températures de calcination ont été comparées :  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $520^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ .

#### **Synthèse C : précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique + agent porogène (PEG), procédé non hydrolytique**

20 ml d'éthanol absolu sont mélangés à 20 ml d'acide acétique puis 3 mg de polyéthylène glycol (PEG400,  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ,  $M = 380 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont dissous dans cette solution. 1 ml d'éthoxyde de niobium est ajouté puis l'ensemble est placé sous agitation magnétique durant une demi-heure. 20 ml d'éthanol sont versés et le sol prend peu à peu un aspect blanc opaque après vingt heures à l'air sous agitation magnétique. Après séchage durant quinze heures à  $120^\circ\text{C}$ , le solide obtenu est finement broyé. Trois températures de calcination ont été réalisées :  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ .

**Synthèse D : précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique + eau, procédé hydrolytique (eau initialement introduite)**

1 ml d'éthoxyde de niobium est versé dans 20 ml d'éthanol absolu. 0,25 ml d'eau distillée sont ajoutés en une seule injection, ce qui conduit instantanément à la formation d'un précipité blanc. Le mélange est laissé à l'air libre sous agitation magnétique durant vingt heures afin de permettre la formation du sol, l'évaporation du solvant et la formation du gel. Après séchage à 120°C et broyage, l'échantillon subit une calcination finale à 350°C, 450°C et 550°C.

**Synthèse E : précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide salicylique, procédé non hydrolytique**

20 ml d'éthanol absolu sont mélangés à 20 ml d'acide salicylique. La solution d'acide salicylique a été préparée en dissolvant de l'acide salicylique sous forme solide jusqu'à saturation : dans ce cas, des petites aiguilles blanches se forment à la surface du bécher. 1 ml d'éthoxyde de niobium est ajouté et l'ensemble est placé sous agitation magnétique durant une demi-heure. Le tout est ensuite dilué avec 20 ml d'éthanol. Le mélange est laissé sous agitation magnétique durant vingt heures afin de permettre la formation du sol, l'évaporation du solvant et la formation du gel qui prend peu à peu une couleur jaune et un aspect de « soufflé ». Le gel sec est placé à l'étuve durant quinze heures à 120°C. Après broyage du gel, la poudre obtenue est placée dans un four de calcination afin d'obtenir la cristallisation de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Trois températures de calcination différentes ont été mises en œuvre : 350°C, 450°C et 550°C.

**Synthèse F : précurseur chlorure de niobium + complexant acide acétique, procédé non hydrolytique**

15 ml de butan-2-ol sont mélangés à 3 ml d'acide acétique, auxquels sont ajoutés 1,3 mg de NbCl<sub>5</sub> (Aldrich, 99%) et conduit à une solution de couleur jaune. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant vingt heures afin de permettre la formation du sol, l'évaporation du solvant et la formation du gel qui perd peu à peu sa couleur jaune au profit d'une coloration blanche. Après séchage à 120°C durant quinze heures, le solide est calciné à 350°C, 450°C et 550°C.

**NTC : nanotubes de carbone commerciaux**

Cette synthèse n'en est pas une à proprement parler. Les nanotubes de carbone commerciaux de la marque Pyrograph®-III employés pour la synthèse B sont également étudiés et ont été calcinés à 450°C et 520°C afin de pouvoir réaliser une comparaison entre le comportement du composé mixte issu de la synthèse B, celui des nanotubes de carbone seuls et celui du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> issu de la synthèse A.

Calcination des gels

L'étape de calcination des gels est un traitement thermique qui permet de passer d'un état amorphe à un état cristallin en générant des matériaux cristallisés possédant une certaine surface spécifique. Elle permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi, et de matière non polymérisée. Cette étape de cristallisation peut être réalisée de manière contrôlée : sous air, sous atmosphère inerte ou bien sous atmosphère réductrice. La

température du four est un paramètre important : il est possible de contrôler la vitesse de montée en température ainsi que la température de calcination finale. Pour un gel donné, plus la température de calcination est élevée et plus le matériau est cristallisé mais plus la surface spécifique diminue, résultant du frittage des particules.

Les poudres préalablement séchées à l'étuve sont broyées puis placées dans un creuset avant d'être mises dans le four de calcination. Les températures de calcination varient entre 350°C et 550°C et chaque échantillon obtenu est caractérisé de manière routinière par diffraction des rayons X, par mesure de surfaces spécifiques, par microscopie électronique à balayage avant et après calcination. Des caractérisations supplémentaires telles que la microscopie électronique à transmission, les mesures granulométriques, les mesures de potentiel zeta, la spectrophotométrie UV-Visible n'ont été mises en œuvre que pour certains échantillons particuliers. Certaines études de surface par XPS ne seront détaillées que dans le chapitre III.

### III. B. 1. c. Mise en suspension (peptisation) / Choix du solvant

#### Transparence dans l'infrarouge

Afin de permettre une utilisation optimale du système d'observation entre 8 et 12  $\mu\text{m}$  (bande III) correspondant à la gamme de longueurs d'onde émises par les lasers utilisés, il est impératif que le système de limitation introduit soit « transparent » dans l'infrarouge.

Le nombre de solvants présentant un faible coefficient d'absorption dans l'infrarouge est limité. En effet, les solvants usuels comme l'eau ou l'éthanol sont complètement absorbants dans ces gammes de longueurs d'onde. Il faut donc trouver des solvants qui ne présentent pas de bande d'absorption en bande III ou qui soient faiblement absorbants. La discrimination des solvants se fait en conditions réelles, par passage de la cellule de mesure au spectrophotomètre IR, composée de deux fenêtres en KCl de 3 mm d'épaisseur pour une épaisseur de liquide traversée de 1 mm. Une seconde cellule de mesure a également été préparée pour laquelle l'épaisseur de liquide est de 3 mm. La description de cette cellule de mesure sera présentée dans le chapitre III de ce manuscrit.

Pour une longueur d'onde donnée, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption linéaire à l'aide du spectrophotomètre IR à partir de la transmittance mesurée pour deux épaisseurs différentes de liquide traversées (1 mm et 3 mm). Pour cela on utilise la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{l_2 - l_1} \ln \frac{T_{l_1}}{T_{l_2}} \quad (17)$$

Avec :

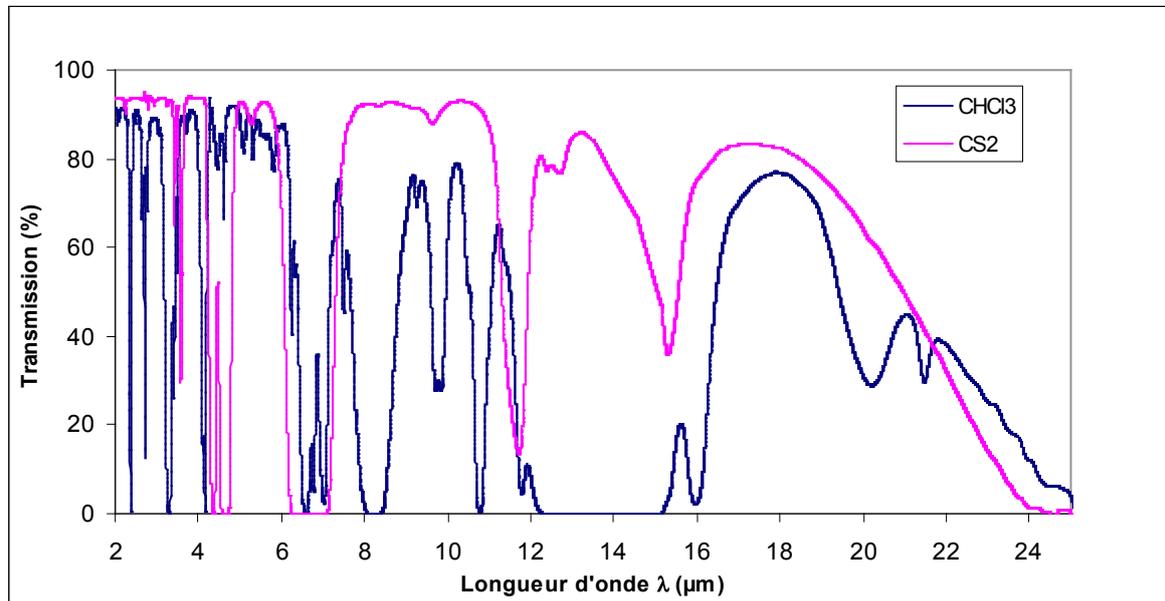
$\alpha$  : coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

$l_i$  : épaisseur de liquide traversée dans la cellule i

$T_{l_i}$  : transmittance de la cellule i pour une longueur d'onde donnée

La transparence dans l'infrarouge de deux solvants a été enregistrée et comparée, il s'agit du disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ).

Les spectres suivants (Figure 53) ont été obtenus à travers l'échantillon. Il s'agit donc de la transparence réelle du système utilisé par la suite pour les mesures de limitation optique, puisque le faisceau traverse également les deux fenêtres en KCl.



**Figure 53 : spectres IR du chloroforme et du disulfure de carbone pour une épaisseur de cellule égale à 1 mm**

Le spectre infrarouge du disulfure de carbone (Figure 53) présente peu de bandes d'absorption et est particulièrement transparent entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ . Son coefficient d'absorption linéaire à 10,6  $\mu\text{m}$  donné dans la littérature<sup>53</sup> et vérifié par l'expérience est de  $0,22 \text{ cm}^{-1}$ .

Le chloroforme présente quelques bandes d'absorption mais est relativement transparent autour de 10  $\mu\text{m}$ . Son absorbance linéaire n'étant pas donnée dans la littérature, nous devons la mesurer. Pour une épaisseur de liquide traversée de 1 mm, la transmission à 10,6  $\mu\text{m}$  est de 38%, pour une épaisseur de 3 mm, elle est égale à 5,5%. A l'aide de la formule donnée précédemment (17), on en déduit le coefficient d'absorption linéaire du chloroforme qui est de  $9,8 \text{ cm}^{-1}$ .

### III. B. 2. Caractérisations des matériaux pulvérulents et mise en suspension

#### III. B. 2. a. Matériaux pulvérulents

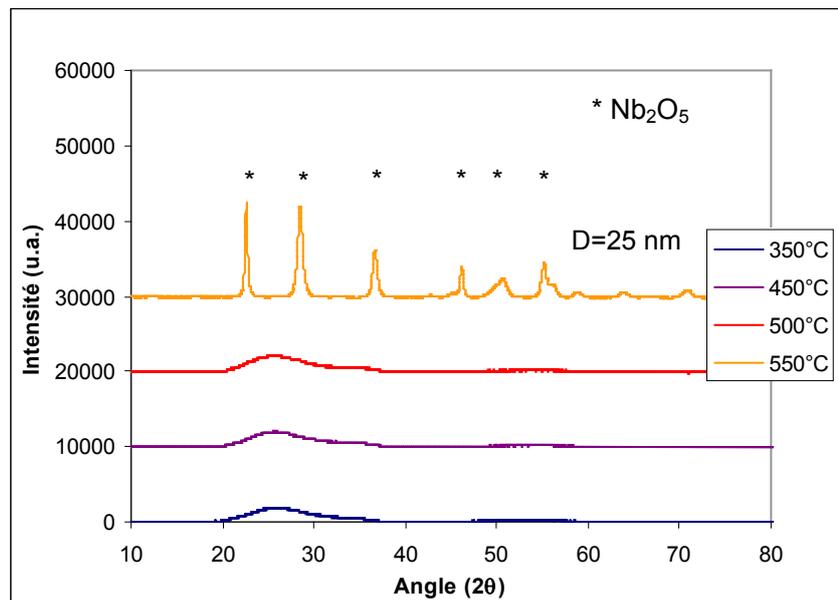
##### Diffraction des rayons X

La cristallinité du matériau, l'identification de phases ainsi que la taille moyenne des cristallites sont déterminées par la diffraction des rayons X.

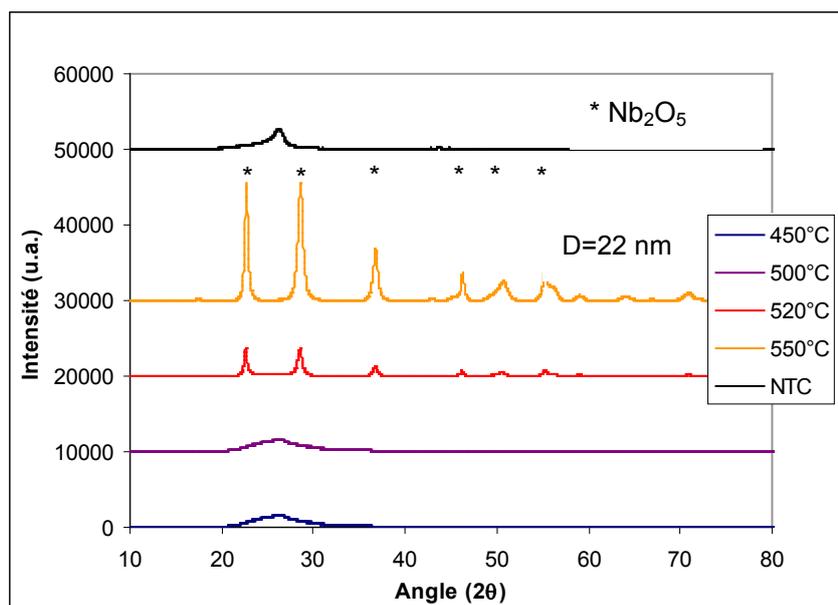
Les diffractogrammes présentés ci-dessous (Figures 54 à 57) concernent les synthèses A, B, C, et F ainsi que les nanotubes de carbone commerciaux. Ils ont été réalisés sur des échantillons calcinés aux températures citées précédemment et indiquées dans les légendes. La présence de

<sup>53</sup> Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE J. Quant. Elect. 1990, 26

pics bien définis indique une bonne qualité de cristallisation. En revanche, la présence d'un massif indique que l'échantillon est encore amorphe.

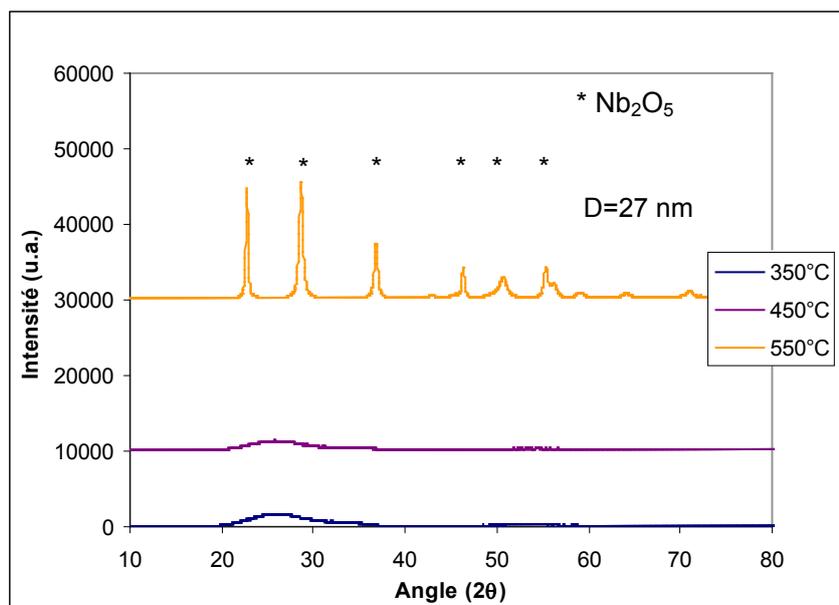


**Figure 54 : DRX du composé A (éthoxyde de niobium, acide acétique sans eau) calciné à 350°C, 450°C, 500°C et 550°C**



**Figure 55 : DRX du composé B (éthoxyde de niobium, acide acétique, nanotubes de carbone, sans eau) calciné à 450°C, 500°C, 520°C et 550°C et nanotubes de carbone commerciaux non calcinés**

Dans le cas des synthèses A et C, le même précurseur Nb(OEt)<sub>5</sub> et le même complexant, l'acide acétique, ont été employés. La seule différence réside en l'ajout du porogène PEG pour la synthèse C. Ainsi, l'introduction de l'agent porogène ne semble pas modifier la cristallinité pour une température de calcination donnée, ni les phases en présence.



**Figure 56 : DRX du composé C (éthoxyde de niobium, acide acétique, agent porogène PEG, sans eau) calciné à 350°C, 450°C et 550°C**

On constate que la température de cristallisation de ces gels se situe entre 500°C et 550°C. L'identification des pics par le logiciel EVA donne une bonne corrélation avec le composé  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  référencé 00-007-061 et 00-028-0317 dans la base de données JCPDS. La maille est primitive et hexagonale ( $a = 3,6$  ;  $b = 3,6$  ;  $c = 3,9$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$ ). On peut également remarquer que l'ajout du porogène n'a pas d'influence sur la taille moyenne des cristallites, égale à 25 et 27 nm respectivement.

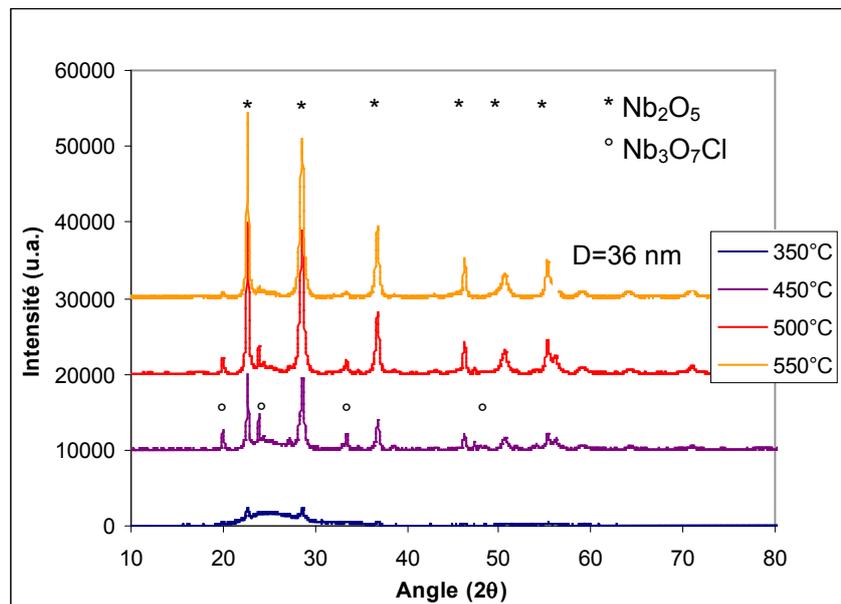
Les diffractogrammes RX des synthèses D et E utilisant le même précurseur l'éthoxyde de niobium, mais rajoutant de l'eau dans le cas de la synthèse D et remplaçant l'acide acétique par de l'acide salicylique dans la synthèse E, ne sont pas présentés, leur allure étant identique à celle des spectres présentés sur les Figures 54 et 56 ci-dessus, avec la présence des mêmes pics de diffraction et du même état de cristallinité en fonction de la température. Cependant la seule différence réside dans la taille moyenne des cristallites résultant de la synthèse D, égale à 102 nm, largement plus importante que pour toutes les autres synthèses. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau 15.

L'échantillon B, qui diffère de l'échantillon A par l'ajout de nanotubes de carbone, cristallise dans la même maille que les échantillons A, C, D et E. En revanche  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est déjà bien cristallisé à 520°C (Figure 55). Sa température de début de cristallisation est donc plus basse que celle des autres échantillons. La présence de nanotubes de carbone favorise vraisemblablement la cristallisation du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les nanotubes de carbone employés sont faiblement cristallisés si bien que leur pic de cristallisation apparaissant à  $26^\circ$  est masqué par la phase amorphe du pentoxyde de niobium (Figure 55).

La synthèse F (Figure 57) dont la différence majeure provient du précurseur, le chlorure de niobium  $\text{NbCl}_5$ , présente un diffractogramme totalement différent de tous les autres échantillons. On peut noter que dans ce cas le solvant éthanol a été remplacé par le butan-2-ol. Néanmoins, l'influence de l'alcool sur la cristallinité ou les phases observées semble peu probable.

Contrairement aux synthèses impliquant un précurseur alcoxyde, un début de cristallisation apparaît à 350°C pour l'échantillon issu de la synthèse F. Les pics sont bien définis dès 450°C,

cependant ils sont plus nombreux que pour les autres synthèses impliquant le précurseur éthoxyde de niobium.



**Figure 57 : DRX du composé F (chlorure de niobium, acide acétique, sans eau) calciné à 350°C, 450°C, 500°C et 550°C**

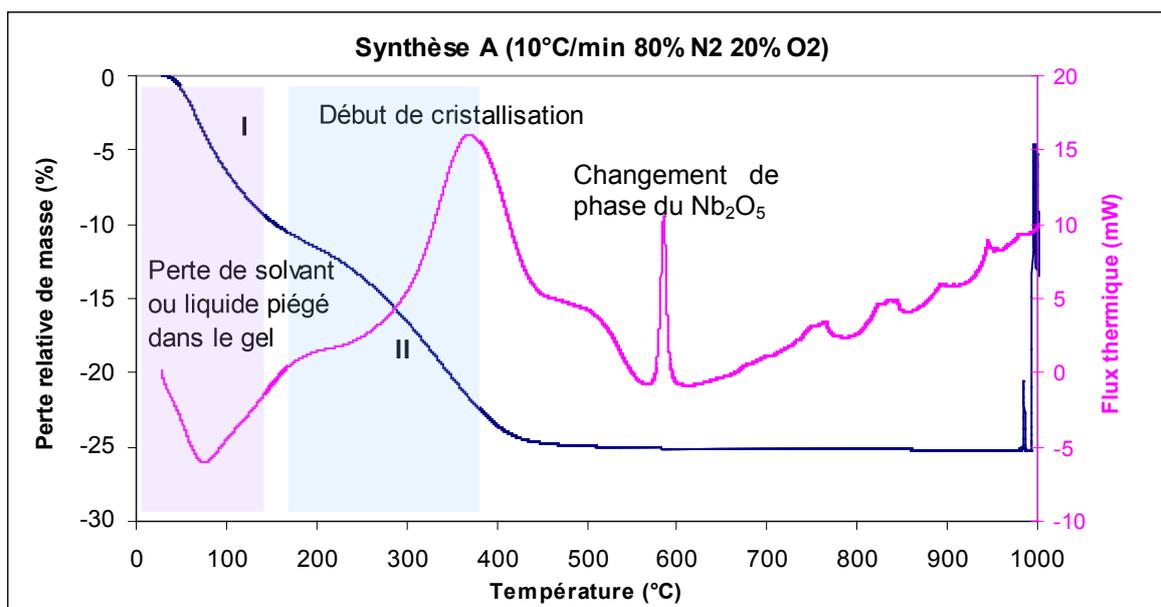
Dans ce dernier cas l'identification des phases indique que le composé obtenu n'est pas constitué de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pur, deux phases distinctes sont présentes : la première attribuée à  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est commune avec tous les composés et a pour référence 00-007-061, maille primitive hexagonale, et la seconde est une phase mixte contenant du niobium et du chlore de formule  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$  référencée 00-073-0295. La maille est orthorhombique, de paramètres  $a = 10,8$  ;  $b = 15,3$  ;  $c = 3,5$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Ce chlore provient du précurseur initial qui est le  $\text{NbCl}_5$ . On obtient donc un composé qui cristallise à basse température mais il est moins pur au regard de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Cependant à 550°C, les pics liés au chlore ont disparu et le diffractogramme est identique à celui des synthèses A, B, C, D et E.

Concernant les tailles moyennes de cristallites ou domaines cohérents de cristallisation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  relevées pour les échantillons cristallisés, on constate des tailles relativement proches pour les synthèses A et C (calcination à 550°C) voisines de 25nm. L'échantillon F, obtenu à partir du chlorure de niobium comme précurseur, présente quant à lui des tailles moyennes de cristallites plus importantes, de 30 nm et 36 nm, pour des températures de calcination de 500°C et 550°C, respectivement. On peut également insister sur le fait que l'échantillon D, résultant de la synthèse en présence d'eau, présente des tailles moyennes de cristallites largement plus élevées, d'environ 100 nm.

#### Analyse thermogravimétrique / Analyse calorimétrique différentielle

Les mesures d'analyse thermogravimétrique réalisées sur les échantillons séchés avant calcination permettent de simuler et d'identifier les modifications se produisant dans le gel au cours de la calcination. Ces mesures ont été réalisées sur les composés A à F et les

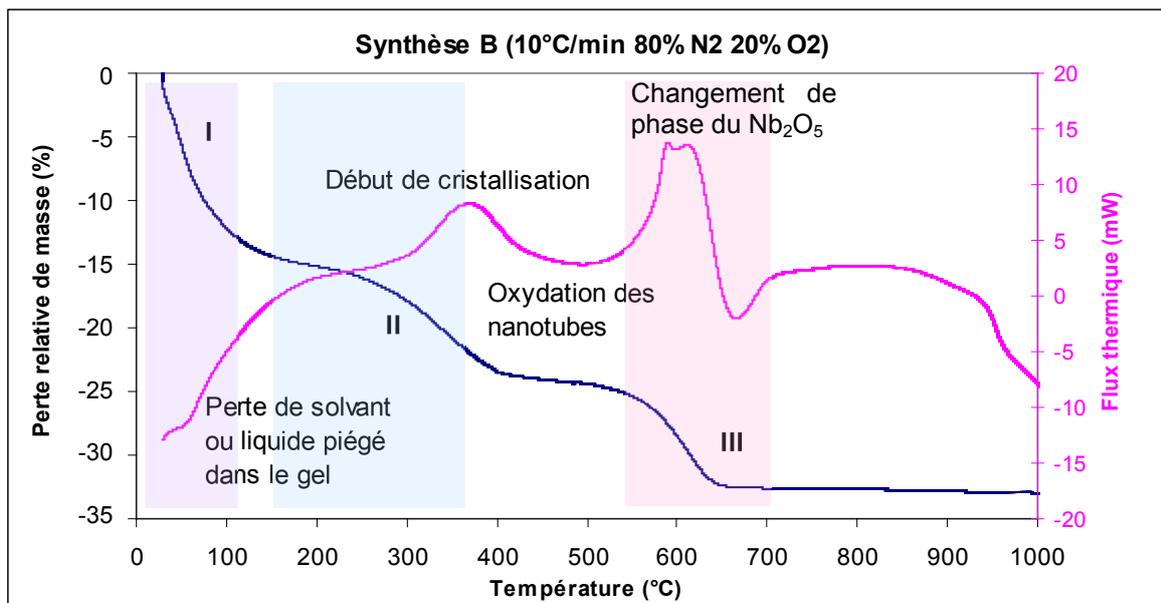
thermogrammes sont présentés dans les Figures 58 à 63. Pour tous les échantillons étudiés, les pics exothermiques (flux thermique positif) peuvent correspondre à un changement de phase ou à une oxydation du matériau, et les pics endothermiques peuvent correspondre à une décomposition, fusion ou vaporisation de matière. Bien que corrélables, le comportement du matériau dans un four de calcination et ses transformations au cours de la mesure ATG / ATD doivent être comparés avec attention. Il existe en effet un décalage de température entre ces deux mesures, du fait de la différence de masse introduite (de l'ordre de 500 mg pour une calcination, entre 5 et 10 mg pour la mesure ATG / ATD) et des configurations différentes des deux types de chauffage, même si la rampe de montée en température est identique (10°C/min).



**Figure 58 : mesure ATG/ATD sur l'échantillon séché issu de la synthèse A (éthoxyde de niobium, acide acétique sans eau)**

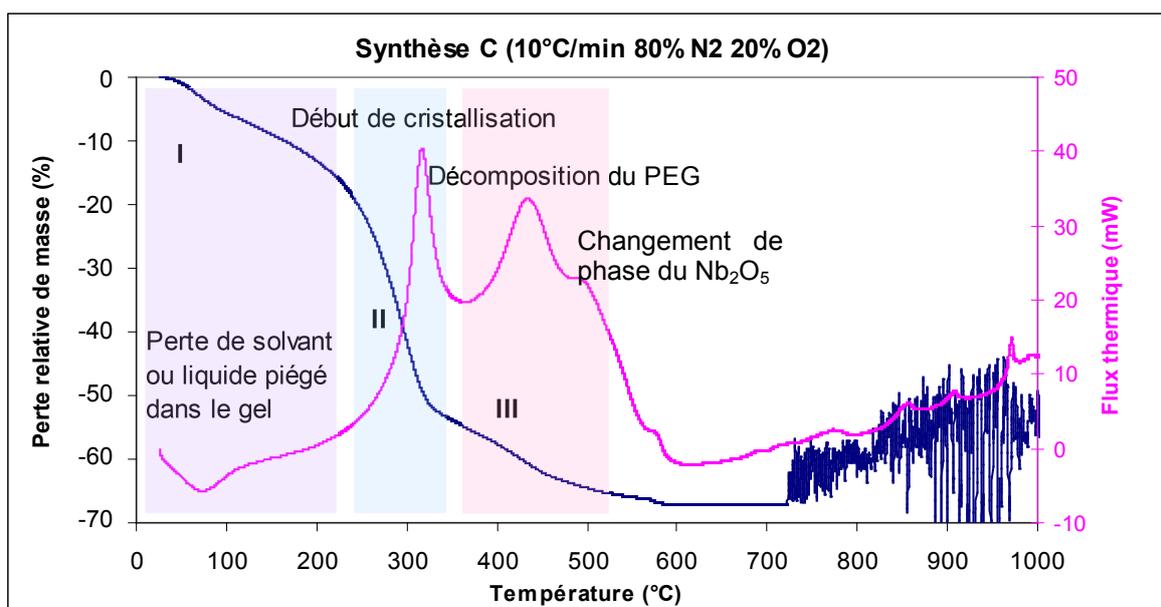
Le thermogramme relatif au composé A est divisé en plusieurs parties. Globalement la perte de masse totale de l'échantillon est de 25%. La perte de masse entre la température ambiante et 120°C (zone I), accompagnée d'un pic endothermique peut être attribuée à une évaporation du solvant ou liquide emprisonnés dans le gel (éthanol, acide acétique, eau ou acétate d'éthyle produit). La seconde zone de perte de masse (200°C - 400°C) se terminant par un pic exothermique peut être reliée au passage progressif ou début de cristallisation de la phase amorphe hydroxyde de niobium à  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristallisé, finalisée par l'épaulement (sans perte de masse) observé vers 500°C. Le dernier pic exothermique (vers 580°C), non accompagné d'une perte de masse, est probablement le résultat d'un changement de phase de l'oxyde  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pour arriver à la structure  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  identifiée à la DRX à une température de calcination de 550°C.

Le thermogramme du composé B, conduisant à la formation d'un oxyde mixte comportant des nanotubes de carbone et du pentoxyde de niobium, est complexe et diffère sensiblement des autres du fait de la présence des nanotubes de carbone.



**Figure 59 : mesure ATG/ATD sur l'échantillon issu de la synthèse B (éthoxyde de niobium, acide acétique, nanotubes de carbone, sans eau)**

Il se divise en plusieurs parties. De la température ambiante à 120°C (zone I) et de 200°C à 400°C (zone II), on retrouve les mêmes caractéristiques que pour la synthèse A. Cependant, par rapport au composé issu de la synthèse A, on observe une troisième zone supplémentaire (zone III), largement exothermique accompagné d'une perte de masse qui pourrait correspondre à l'oxydation des nanotubes de carbone en plus de la présence d'un pic exothermique plus fin déjà observé dans le cas de l'échantillon A et attribué à un changement de phase de l'oxyde  $Nb_2O_5$ . Dans ce cas, la perte de masse totale d'environ 33% plus importante que pour l'échantillon A est attribuée à l'oxydation des nanotubes de carbone.

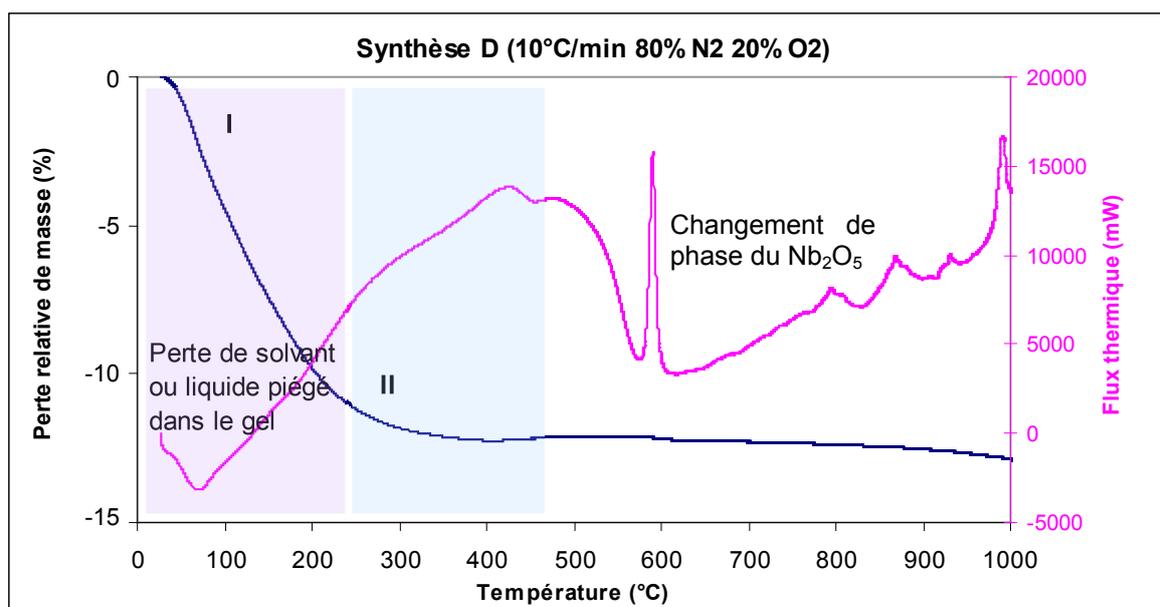


**Figure 60 : mesure ATG/ATD sur l'échantillon issu de la synthèse C (éthoxyde de niobium, acide acétique, agent porogène PEG sans eau)**

La perte de masse totale de cet échantillon, de l'ordre de 60%, est largement plus importante que celle observée pour les échantillons A et B (25% et 33% respectivement). De plus, ce thermogramme est différent des autres par la présence d'un pic exothermique à 450°C accompagné d'une perte de masse (zone II), les autres pics demeurant mais dans des proportions différentes. Rappelons que ce composé contient du polyéthylène glycol, agent utilisé afin d'accroître la porosité. Ainsi, la perte de masse conséquente observée sur la courbe bleue peut être divisée en trois zones principales :

- i) une zone I, comme pour les échantillons A et B, attribuée à la perte de solvants ou liquides piégés dans le gel
- ii) une zone II, assignée au début de cristallisation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$
- iii) une zone III, correspondant à la décomposition du porogène PEG vers 450°C (en parallèle avec le pic exothermique détecté vers 500°C déjà observé comme épaulement pour l'échantillon A).

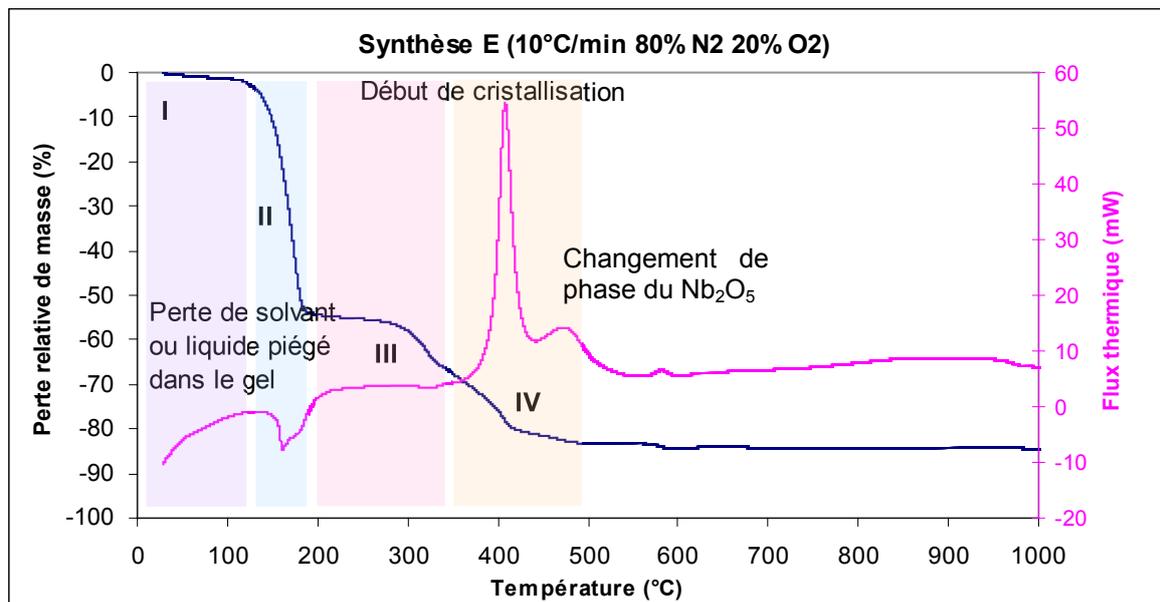
Il semblerait également que l'incorporation du PEG lors de la synthèse sol-gel diminue la température de passage de la forme hydroxyde amorphe vers la forme  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristallisée puisqu'on observe le pic exothermique associé vers 320°C pour l'échantillon C et vers 370°C pour les synthèses A et B.



**Figure 61 : mesure ATG/ATD sur l'échantillon issu de la synthèse D (éthoxyde de niobium, acide acétique avec eau)**

L'analyse des courbes ATG/ATD de l'échantillon D est sensiblement différente de celle des échantillons obtenus sans ajout d'eau introduite initialement. En effet, la perte de masse totale, inférieure à 15%, est largement plus faible que pour les échantillons issus des synthèses A, B et C, même si l'on retrouve les deux zones de perte de masse I et II déjà identifiées pour les synthèses précédentes (avec les pics endothermiques et exothermiques associés). De même, on retrouve vers 580°C le pic exothermique fin et intense attribué à un changement de phase du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Par contre, on observe entre 400 et 550°C un massif étendu, peu résolu, difficile à analyser et inexistant pour les autres échantillons. Il est clair que l'ajout d'une faible quantité

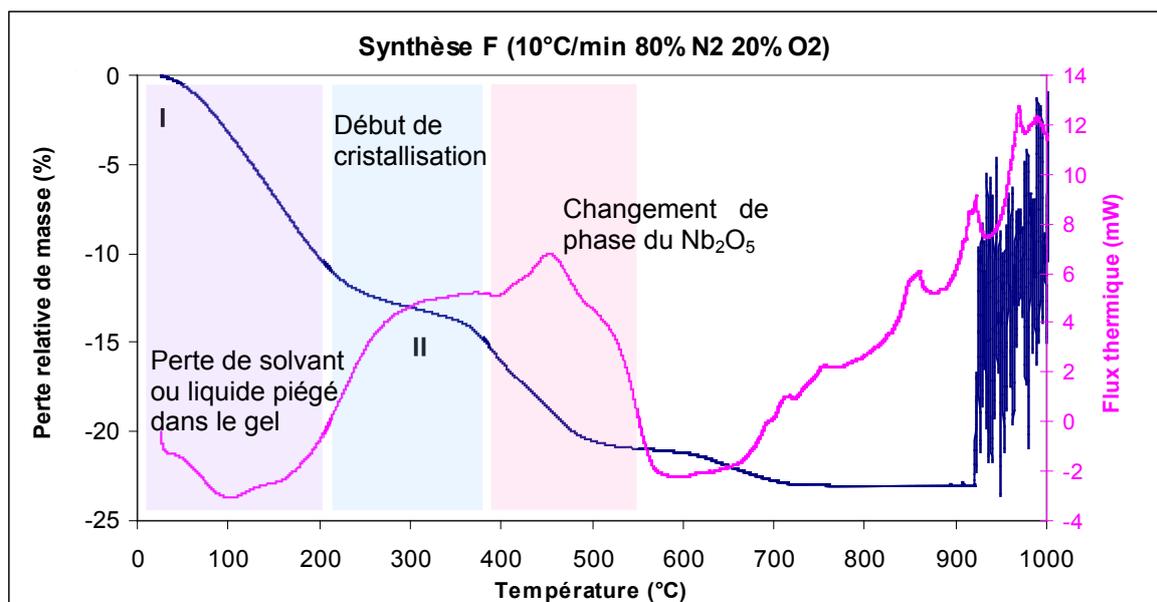
d'eau, précipitant la gélification de l'échantillon D conduit à un comportement thermique et gravimétrique particulier, en comparaison avec les autres synthèses.



**Figure 62 : mesure ATG/ATD sur l'échantillon issu de la synthèse E (éthoxyde de niobium, acide salicylique sans eau)**

Le thermogramme de l'échantillon issu de la synthèse E, pour lequel de l'acide salicylique a été employé au cours de la synthèse peut être découpé en 4 parties d'après l'analyse de la courbe de perte de masse :

- i) une zone I, qui s'étend de la température ambiante jusqu'à 120°C, identique à la première zone identifiée pour toutes les synthèses A à D
- ii) une zone II, entre 120°C et 200°C, correspondant à 50% de perte de masse, caractéristique de la synthèse E, que l'on peut donc attribuer à l'élimination (évaporation) ou décomposition d'acide salicylique piégé dans le gel et qui est accompagné d'un pic endothermique
- iii) une zone III, entre 200°C et 320°C, qui est caractérisée par une perte de masse faible, non accompagnée de variation de flux thermique
- iv) une zone IV, entre 350°C et 500°C, associée à un pic intense et fin exothermique (420°C) que l'on peut relier à un début de cristallisation. On note que ce début de cristallisation est largement plus intense et décalé d'environ 80°C à 100°C vers des températures plus élevées en comparaison avec tous les échantillons A à D analysés précédemment. Nous verrons dans les caractérisations microscopiques ci-après que ce décalage de début de cristallisation peut néanmoins s'expliquer par la morphologie particulière de l'échantillon issu de la synthèse E. Les épaulements suivants, à 480°C et 580°C déjà observés pour les échantillons précédents peuvent être attribués à des changements de phases pour aboutir à la phase identifiée à la DRX pour une température de calcination de 550°C. On note que la perte de masse totale, de l'ordre de 85%, largement plus importante que celle observée pour toutes les autres synthèses, est due majoritairement à l'élimination de l'acide salicylique.



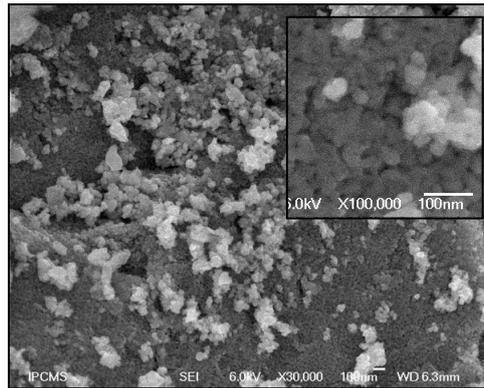
**Figure 63 : mesure ATG/ATD sur l'échantillon issu de la synthèse F (chlorure de niobium, acide acétique, sans eau)**

Le thermogramme de la Figure 63 est très différent de ceux présentés dans les Figures précédentes. Si l'on retrouve bien une perte de masse divisée en trois parties, le pic de début de cristallisation vers 320°C (zonde II) largement décalé en comparaison avec la synthèse A est masqué dans le massif compris entre 200°C et 550°C. Ceci s'explique par la présence de chlore dans le précurseur qui réduit la température de formation du pentoxyde de niobium. Néanmoins le pic de changement de phase, identifié vers 450°C (zone III) et attribué à l'obtention de la phase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  observée à la DRX présente deux caractéristiques en comparaison avec les échantillons A, B, C, D et E. Il est décalé à des températures plus faibles et il est accompagné par une perte de masse, le dernier point pouvant s'expliquer par la perte de chlore lorsque l'on passe de structures chlorure ou oxychlorure de niobium au pentoxyde de niobium.

#### Microscopies électroniques (MEB et MET)

La variation de paramètres tels que la nature de l'acide (salicylique, acétique), la nature du précurseur (pentaéthoxyde de niobium ou pentachlorure de niobium), la température de calcination, l'ajout de porogène ou d'eau initialement introduite, conduit à des matériaux ayant des morphologies très différentes (Figures 64 à 67). Ces matériaux sont présentés sauf mention contraire pour une température de calcination de 550°C, qui dans tous les cas correspond à la meilleure cristallinité du matériau avec la présence exclusive de la phase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

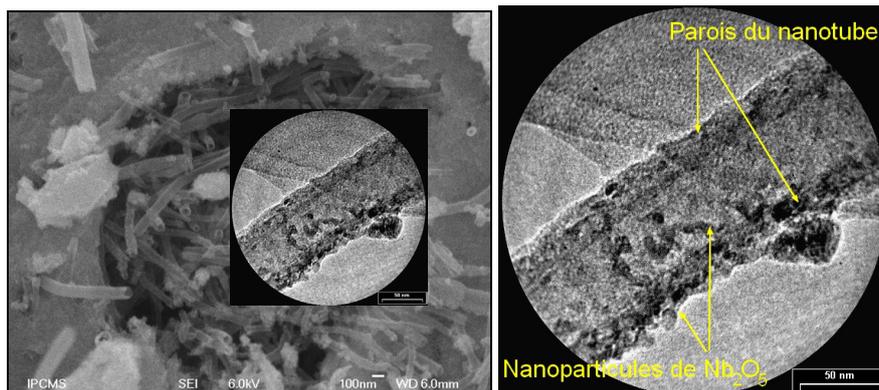
Synthèse A



**Figure 64 : image MEB  $Nb(OEt)_5$  + éthanol + acide acétique sans  $H_2O$  initialement introduit, calciné à  $550^\circ C$**

Cet échantillon, obtenu à partir d'éthoxyde de niobium en présence d'acide acétique et en condition non hydrolytique initiale conduit à une distribution relativement homogène de nanoparticules de  $Nb_2O_5$  relativement peu agglomérées et bien dispersées (Figure 64).

Synthèse B



**Figure 65 : images MEB (gauche) et MET(droite)  $Nb(OEt)_5$  + éthanol + acide acétique + nanotubes de carbone sans  $H_2O$  initialement introduit, calciné à  $520^\circ C$**

L'image MEB (Figure 65) met en évidence en première approche la présence de nanotubes de carbone qui semblent avoir une longueur de plusieurs centaines de nanomètres voire quelques micromètres et être bien ouverts aux deux extrémités. Cependant, un grossissement au microscope électronique à transmission permet de voir que ces tubes sont remplis et recouverts de nanoparticules de  $Nb_2O_5$  faiblement agglomérés. La température de calcination pour cet échantillon est de  $520^\circ C$ , ce qui est un compromis entre la température de cristallisation du  $Nb_2O_5$  et la température de dégradation des nanotubes de carbone. En effet, bien que  $550^\circ C$  corresponde à une température permettant une meilleure cristallinité de  $Nb_2O_5$ , elle conduit à une dégradation de la morphologie des nanotubes de carbone, comme on peut l'observer sur l'image MET de la Figure 66, qui semble même déjà s'amorcer légèrement à  $520^\circ C$  (Figure 67 à droite)

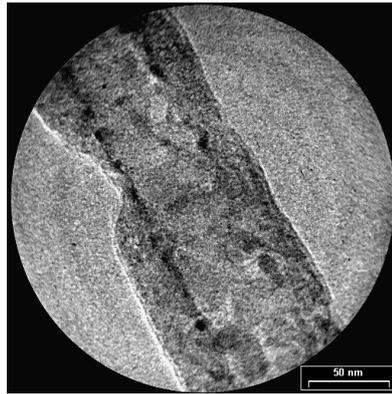


Figure 66 : image MET du composé B calciné à 550°C

### Traitement des NTC

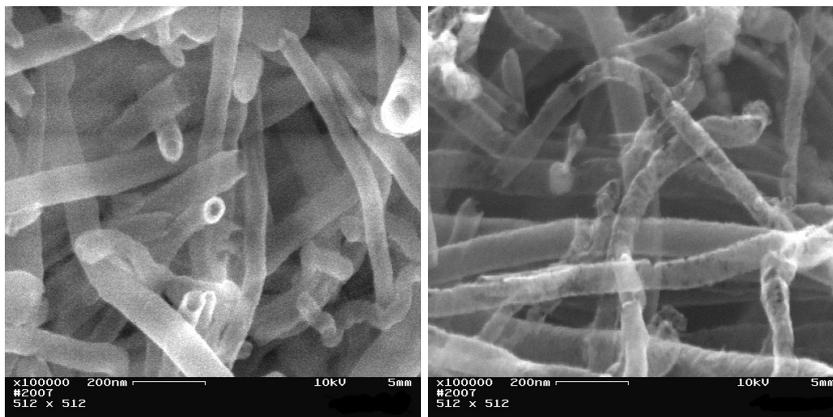


Figure 67 : images MEB des nanotubes de carbone non calcinés (gauche) et calcinés à 520°C (droite)

A 520°C, les nanotubes de carbone commencent à être légèrement dégradés. Ceci s'observe par l'apparition de fissures et d'irrégularité des parois en comparaison avec l'image MEB obtenue sur les nanotubes de carbone non calcinés (Figure 67 à gauche).

### Synthèse C

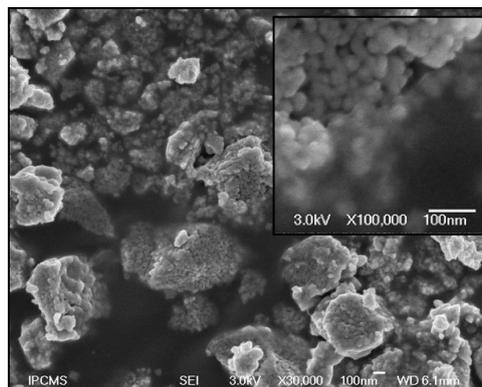
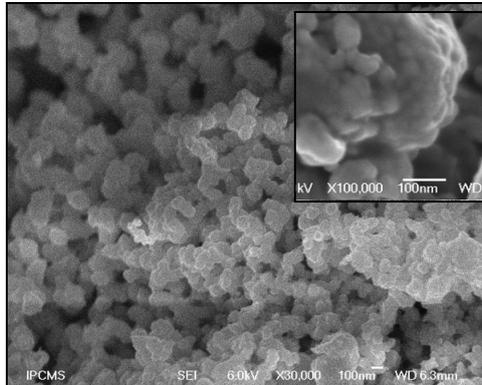


Figure 68 : images MEB Nb(OEt)<sub>5</sub> + éthanol + acide acétique + PEG, sans H<sub>2</sub>O initialement introduite, calciné à 550°C

Bien que cette synthèse ait été réalisée, à l'exception de l'ajout du PEG, dans les mêmes conditions de synthèse que pour la synthèse A et conduite à des tailles de cristallites analogues

(27 nm), cette image MEB (Figure 68) permet d'observer la présence de nanoparticules fortement agrégées avec des agrégats présentant des tailles variables et non homogènes.

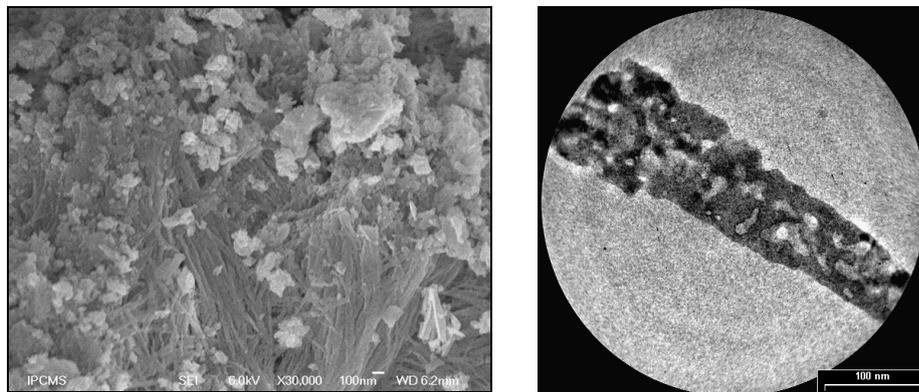
### Synthèse D



**Figure 69 : image MEB Nb(OEt)<sub>5</sub> + éthanol + eau, calciné à 550°C**

On observe pour la synthèse D la présence de particules de taille régulière et sphérique d'environ 100 nm (Figure 69) qui se révèlent être, après grossissement, une agglomération de particules plus petites regroupées sous formes d'amas sphériques. Rappelons que la particularité de cette synthèse réside en la présence d'eau initialement introduite lors de la synthèse sol-gel.

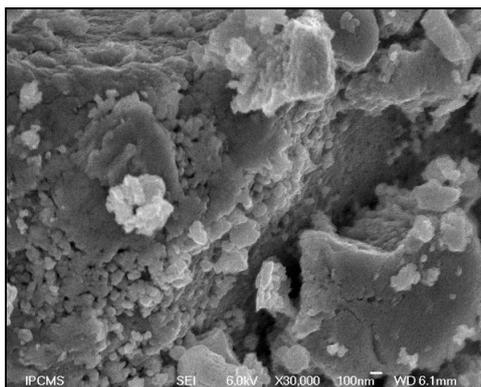
### Synthèse E



**Figure 70 : image MEB et MET Nb(OEt)<sub>5</sub> + éthanol + acide salicylique, sans H<sub>2</sub>O initialement introduite, calciné à 550°C**

L'ajout d'acide salicylique à la place de l'acide acétique lors de la synthèse a conduit à l'obtention d'une structure fibreuse à l'échelle microscopique (Figure 70). Celle-ci s'explique par l'arrangement de l'acide salicylique sous forme d'aiguilles micrométriques qui sert alors de structurant lors de la synthèse sol-gel. Lorsque la température de calcination atteint environ 200°C, l'acide salicylique fond, s'évapore puis se condense, tout ceci dans un intervalle de température de quelques dizaines de degrés. Cette morphologie filaire est conservée à l'échelle nanométrique. De manière plus détaillée, cette structure filaire d'environ une centaine de nanomètres de diamètre et plusieurs centaines, voire micromètres de longueur, est constituée d'un auto-assemblage de nanoparticules de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d'environ 15-20 nm de diamètre et de taille très homogène.

## Synthèse F



**Figure 71 : image MEB  $NbCl_5$  + butanol + acide acétique, sans  $H_2O$  initialement introduite, calciné à  $550^\circ C$**

Les nanomatériaux issus de la synthèse F ne présentent pas de morphologie remarquable. À partir de cette image MEB (Figure 71), il est possible de distinguer la présence des nanoparticules, cependant ces dernières sont fortement agrégées et très mal dispersées, voire fondues en certains endroits pour former des amalgames de plusieurs micromètres. On note que la particularité de cette synthèse vient du précurseur  $NbCl_5$ , alors que les autres synthèses utilisaient l'éthoxyde de niobium comme précurseur.

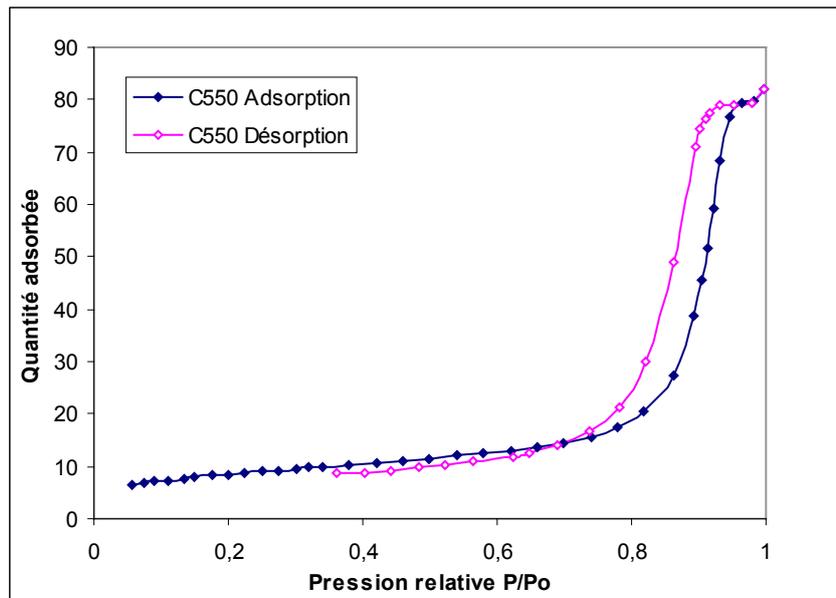
Ces images TEM et MEB permettent de mettre en évidence les différentes morphologies et textures obtenues par variation des paramètres au cours de la synthèse. La forte réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau a été modifiée par l'utilisation de différents complexants tels que l'acide acétique et l'acide salicylique, ayant pour conséquence une augmentation de la coordinence du métal. Celui-ci étant plus substitué et donc plus encombré, la cinétique des étapes d'hydrolyse et de condensation est diminuée<sup>32</sup>, ce qui conduit globalement à un auto-assemblage de nanoparticules. On peut également mentionner que la seule synthèse réalisée en présence d'eau initialement introduite conduit à des tailles moyennes de particules nettement plus grosses mais très homogènes.

### Isothermes de physisorption et distribution poreuse

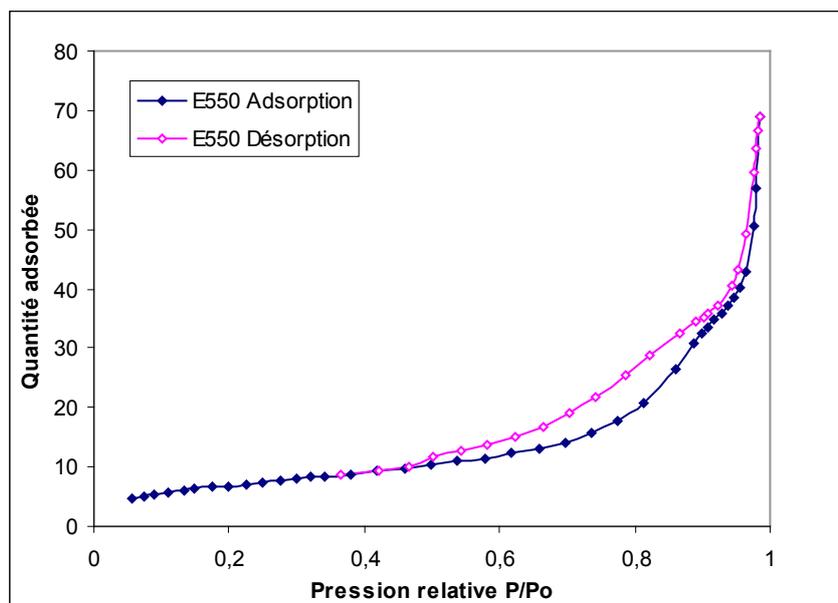
La mesure de la surface spécifique est obtenue par la méthode BET (Chapitre II, §I.D).

Le tracé des isothermes d'adsorption (courbe bleue) et de désorption (courbe rose) pour les échantillons A à F permet de les séparer en deux catégories. Les échantillons issus des synthèses A, B, C et F calcinés à  $550^\circ C$  (excepté pour l'échantillon B calciné à  $520^\circ C$ ), conduisent à des isothermes similaires à celles de l'échantillon C, présenté comme exemple en Figure 72. Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon issu de la synthèse D ont le même profil que celles de l'échantillon E (Figure 73).

<sup>32</sup> Thèse S. Parraud, Université de Lyon, 1990



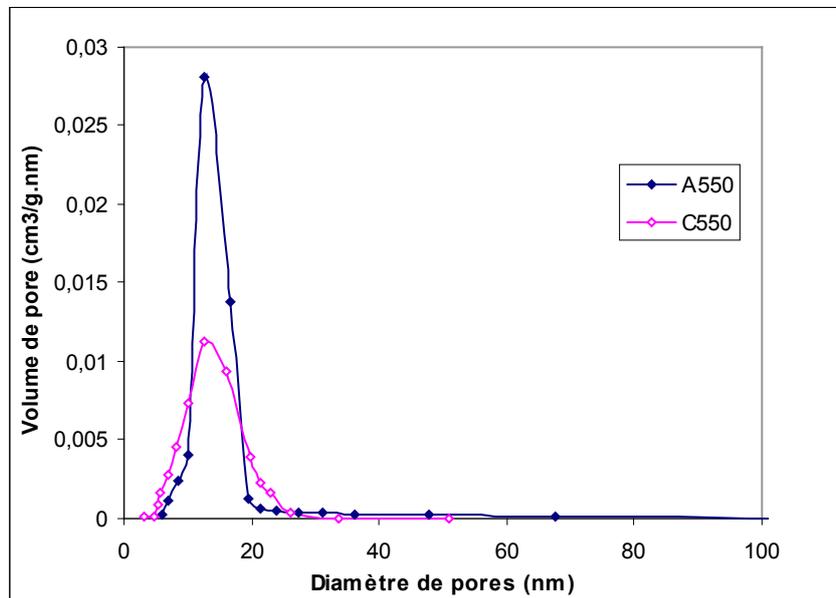
**Figure 72 : isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon C calciné à 550° (C550)**



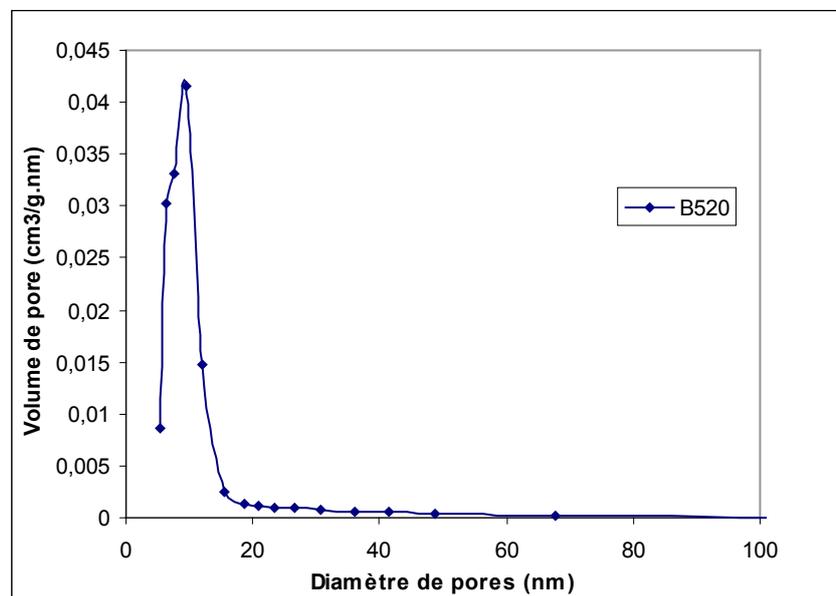
**Figure 73 : isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon E calciné à 550°C (E550)**

Dans les deux cas, les courbes d'adsorption et de désorption ne sont pas superposées. Elles présentent une hystérèse. Selon la classification donnée au paragraphe §I. D, l'isotherme de la Figure 72 est de type IV, qui caractérise les matériaux mésoporeux et celle de la Figure 73 présentent des caractéristiques à la fois du type II et IV. Rappelons que l'isotherme de type II caractérise les solides macroporeux pour lesquels la monocouche de molécules d'adsorbats se forme à basse pression relative alors qu'à plus haute pression relative, on observe la formation de multicouches de molécules d'adsorbats. Pour une isotherme de type IV, l'adsorption typiquement macroporeuse se fait à basse pression relative (comme pour le type II) puis à haute pression relative, l'adsorption dans les mésopores conduisant à la formation d'une multicouche ; puis le phénomène de condensation apparaît ensuite, provoquant une forte augmentation du volume d'adsorption.

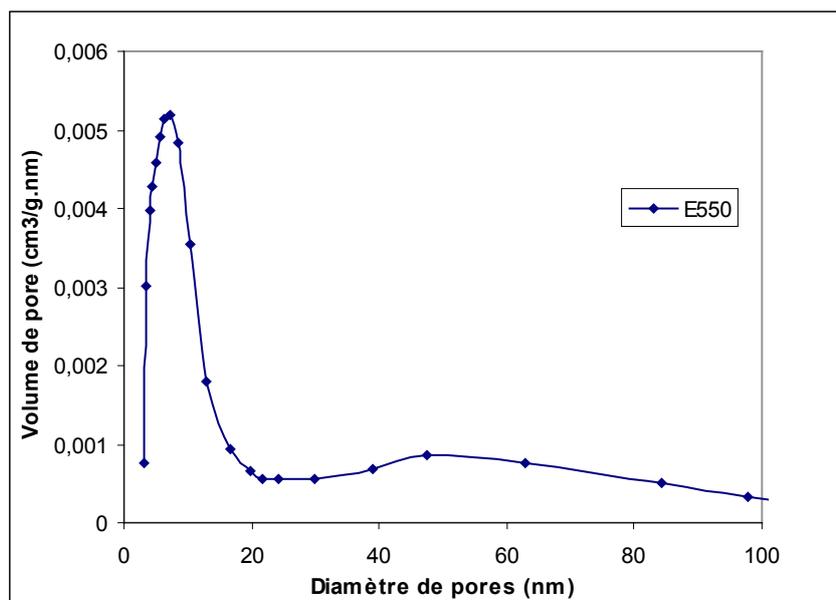
La mesure de taille de pores issue de l'analyse BET nous permet de voir que les matériaux issus des synthèses A à F présentent tous majoritairement des mésopores de petite taille (Tableau 15). Les mesures de diamètres de pores des échantillons A550, C550, B520 et E550 sont présentés en Figures 74 à 76, pour exemple.



**Figure 74 : mesure de taille de pores sur l'échantillon A calciné à 550°C (A550) (acide acétique) et C550 (agent porogène)**



**Figure 75 : mesure de taille de pores sur l'échantillon B calciné à 520°C (B520) (acide acétique et nanotubes de carbone)**

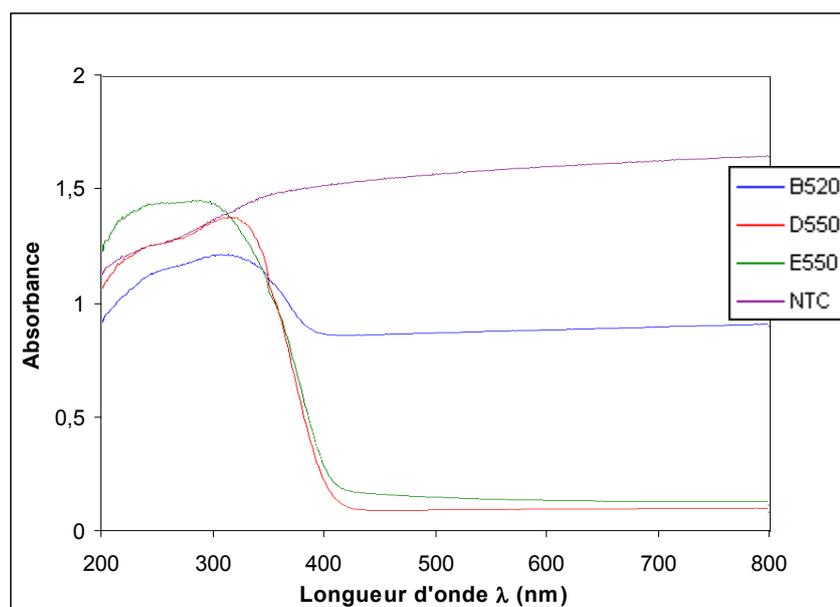


**Figure 76 : mesure de taille de pores sur l'échantillon E550 (acétique salicylique)**

L'échantillon E550 obtenu par utilisation du précurseur éthoxyde de niobium, éthanol et acide salicylique présente deux types de tailles de pores. On note cependant que, bien qu'il présente en grande majorité une mésoporosité centrée autour de 9nm, il existe également une contribution plus faible centrée autour de 50nm, qui expliquerait le comportement partiel du type isotherme II macroporeux. Rappelons que la morphologie de cet échantillon est particulière, il se présente sous forme de fibres de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La même observation a été faite pour l'échantillon D.

Mesure d'absorbance sur pastilles solides

La mesure de l'absorbance sur des pastilles solides a permis de déterminer les gammes de longueur d'onde, les longueurs d'onde maximum d'absorption, ainsi que la valeur de bande interdite de différents matériaux à base de pentoxyde de niobium.



**Figure 77: mesure de l'absorbance sur poudres issues des synthèses B, D et E et des NTC commerciaux**

Les nanomatériaux synthétisés à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont des semi-conducteurs. Ils possèdent donc une bande interdite. La mesure de la bande interdite des échantillons B (calciné à 520°C), D et E (calcines à 550°C) est obtenue en traçant la tangente de la courbe au point d'inflexion de la courbe d'absorbance. On relève la longueur d'onde  $\lambda$  correspondant à l'intersection de cette tangente avec la tangente de chaque courbe pour  $\lambda > 500$  nm, c'est-à-dire lorsque l'absorbance relevée est constante. L'absorption associée permet ainsi de calculer la valeur de bande interdite grâce à la relation de Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (18)$$

Avec :

$E$  : énergie

$h$  : constante de Planck

$c$  : vitesse de la lumière dans le vide

$\lambda$  : longueur d'onde

On obtient donc les résultats suivants (Tableau 11) :

Echantillon	Valeur de la bande interdite	Longueur d'onde relevée $\lambda$ (nm)
B520	3,2 eV	385
D550	3,1 eV	400
E550	3,1 eV	405
NTC	-	-

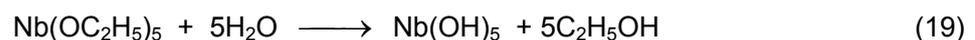
**Tableau 11 : valeur de la bande interdite des échantillons**

Les échantillons A, C et F calcines à 550°C n'ont pas été reportés car ils présentent les mêmes courbes d'absorbance et les mêmes valeurs de bande interdite que les échantillons B, D et E. Par conséquent, les matériaux synthétisés présentent une absorption similaire. La valeur de la bande interdite est inchangée.

Bilan réactionnel : synthèse sol-gel

Les réactions chimiques se produisant au cours de la synthèse de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par voie sol-gel par utilisation du précurseur alcoxyde peuvent être résumées de la manière suivante :

Etape d'hydrolyse :



Etape de condensation :



En pratique, un dimère formé de deux molécules de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est obtenu.

L'utilisation d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) diminue globalement les cinétiques d'hydrolyse et de condensation : on voit en effet que l'encombrement du niobium est augmenté par l'ajout de l'acide, ce qui le rend moins substituable.

Dans le cas de l'utilisation d'acide acétique, la réaction principale pouvant se produire est la suivante :



Ce produit est instable et peut conduire à la formation d'un ester par la réaction suivante :



Dans le cas des synthèses A à D, nous avons mis en présence de l'acide et de l'alcool, ce qui a pour conséquence une réaction d'estérification avec libération contrôlée d'acétate d'éthyle et d'eau. La réaction d'hydrolyse est donc possible bien que la réactivité du précurseur soit diminuée par la présence de l'acide acétique. La réaction est thermodynamiquement défavorisée par la substitution, tout en étant cinétiquement favorisée par l'évaporation de l'éthanol qui déplace les équilibres vers la droite lorsqu'il est l'un des produits de réaction. L'évaporation du solvant a également pour conséquence une augmentation de la concentration en niobium, ce qui accroît la probabilité de collision des espèces présentes.

L'acide salicylique agit sur le même principe dans le cas de la synthèse E. L'acide salicylique est un acide faible, tout comme l'acide acétique et l'encombrement généré par ce groupement est plus important que celui généré par le groupement acétate.

Dans le cas de la synthèse F, le précurseur employé est le pentachlorure de niobium ( $\text{NbCl}_5$ ) que l'on retrouve sous forme de dimère, il se présente sous forme de poudre et son coût est moins élevé que  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ . La dissolution de  $\text{NbCl}_5$  dans un alcool primaire ou secondaire conduit à la formation d'un chloroalcoxyde de formule  $\text{NbCl}_2(\text{OR})_3$ . L'utilisation d'un alcool tertiaire est déconseillée car il conduit à la formation d'oléfines, ce qui n'est pas souhaité<sup>23</sup>. Dans notre cas, nous avons utilisé du butan-2-ol, qui est un alcool secondaire. Le bilan de réaction de formation du chloroalcoxyde de niobium est donné ci-dessous.

Formation du chloroalcoxyde :



Le chloroalcoxyde de niobium formé peut ensuite subir les étapes d'hydrolyse et de condensation en milieu acide conduisant à la formation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### III. B. 2. b. Etude des suspensions

Afin d'avoir une suspension stable, il faut également que le solvant présente des interactions spécifiques avec les nanoparticules et que leur distribution dans le liquide soit homogène. Ceci est évalué par l'expérience visuelle et mesuré par granulométrie et spectrophotométrie UV-Visible.

<sup>23</sup> Synthesis of niobium pentoxide gels, C. Alquier, M. T. Vanderborre, M. Henry, J. Non-Crys. Solids, 1986, 79

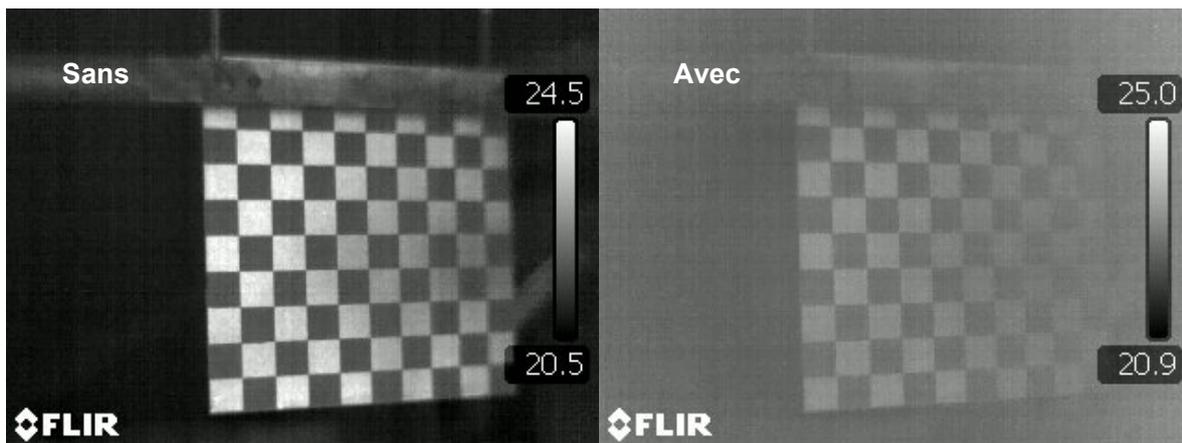
Aspect visuel de la sédimentationSuspensions dans le disulfure de carbone

Des mesures de comportement non linéaires ont été menées par la suite dans l'infrarouge avec le disulfure de carbone. Ce solvant présente des propriétés thermodynamiques et une structure linéaire telle qu'il est utilisé comme solvant de référence pour la mesure de l'indice de réfraction non linéaire<sup>54, 55, 56, 57</sup>. A ce jour, aucune suspension de particules pour des applications en limitation optique dans le disulfure de carbone n'a été présentée dans la littérature à notre connaissance.

Dans un premier temps, nous avons placé 10 mg de nanoparticules issues des synthèses présentées précédemment dans 5 ml de disulfure de carbone. Seule la poudre issue de la synthèse B calcinée à 450°C est restée visuellement en suspension après passage aux ultrasons durant 15 minutes, les autres poudres ayant immédiatement sédimenté à l'œil nu. L'utilisation des ultrasons a pour but d'homogénéiser le mélange et de rompre les liaisons les plus faibles entre les grains. Malgré son excellente transparence à 10,6  $\mu\text{m}$ , raie d'émission principale des lasers à  $\text{CO}_2$ , (Figure 53) le disulfure de carbone n'est visiblement pas un dispersant idéal pour réaliser de bonnes suspensions. De plus c'est un solvant toxique, extrêmement agressif et très volatil (pression de vapeur saturante 39,76 kPa, température d'ébullition 46°C).

Suspensions dans le chloroforme

Contrairement au disulfure de carbone, le chloroforme est moins transparent à 10,6  $\mu\text{m}$  (35% de transparence pour une épaisseur de liquide traversée de 1 mm, Figure 53), cependant son utilisation reste acceptable comme solvant pour l'étude de non linéarités. Pour confirmer, nous avons obtenu de bonnes images d'une mire à travers une cellule de 1 mm d'épaisseur de liquide traversée. Deux photos d'un objet sont prises avec une caméra infrarouge de la marque FLIR avec et sans cellule et sont présentées en Figure 78.



**Figure 78: images d'une mire avec et sans introduction de la cellule contenant le chloroforme**

<sup>54</sup> High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, Optics Letters, 1989, 14

<sup>55</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chauv, E. Koudoumas, X. Michaut

<sup>56</sup> Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to  $\text{CS}_2$ , M. Falconieri, G. Salvetti, Appl. Phys. B, 1998, 69

<sup>57</sup> Two- and three-photon absorption in  $\text{CS}_2$ , R.A. Ganeev, A.I. Rysanyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, Optics Communications, 2004, 231

L'image est un peu dégradée par l'introduction de la cellule contenant du chloroforme, mais la transparence reste acceptable pour nos utilisations ultérieures. Il est donc pertinent de continuer à travailler avec le chloroforme. Par ailleurs, ce solvant est également utilisé pour la limitation optique dans le visible et dans l'infrarouge proche <sup>58</sup>, ce qui en fait un solvant utilisable pour une limitation optique globale large bandes.

Les nanomatériaux à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été mis en suspension dans le chloroforme dans des fioles jaugées. Des images de l'état de la suspension ont été enregistrées durant 48 heures afin de suivre visuellement l'avancement de la sédimentation des particules (Figure 79). Cet avancement se traduit par la diminution progressive de l'opacité des fioles. Le temps initial correspond à la fin de l'agitation par ultrasons. Les nombres indiquent le temps écoulé en minutes à partir de la fin du traitement aux ultrasons. Le contenu des fioles est résumé dans le Tableau 12.

Fiole	Synthèse Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Température de calcination	Echantillon Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Fiole 1	D	550°C	D550
Fiole 2	C	550°C	C550
Fiole 3	F	550°C	F550
Fiole 4	E	550°C	E550
Fiole 5	A	550°C	A550
Fiole 6	B	520°C	B520

**Tableau 12 : récapitulatif du contenu des fioles**

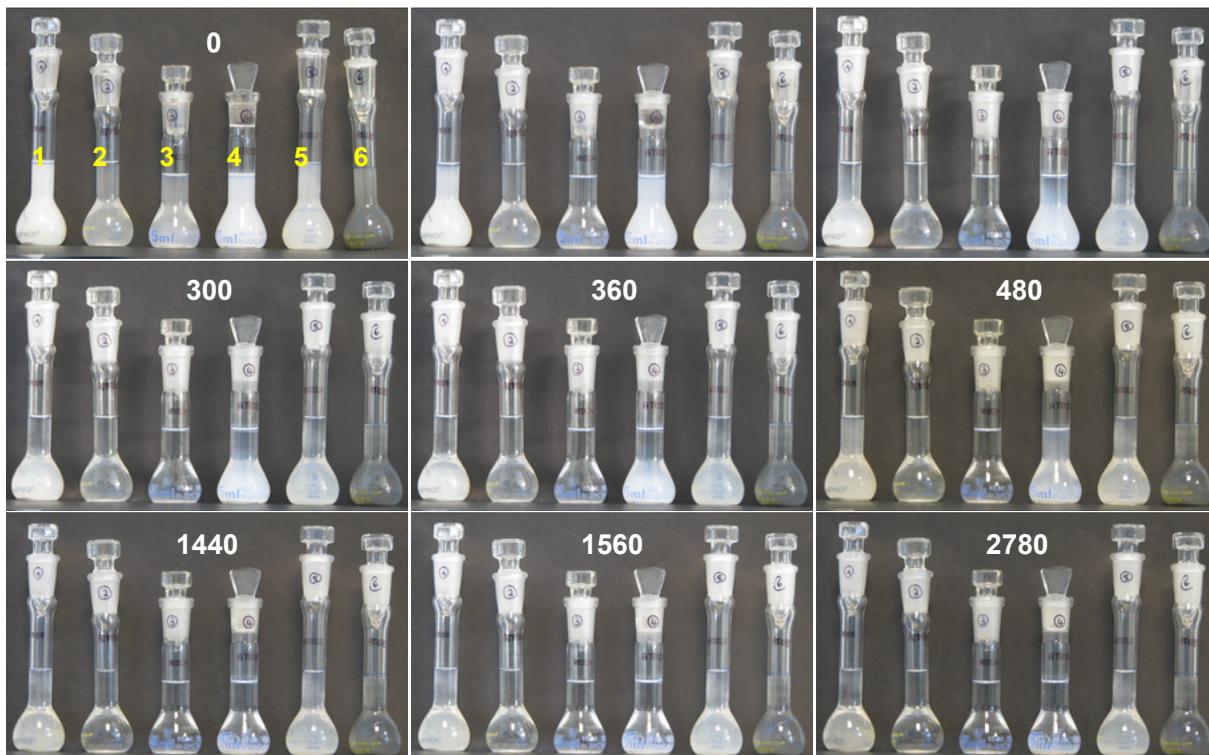
Le classement des fioles en ligne de 1 à 6 correspond à une observation des suspensions de la gauche vers la droite.

La plupart des échantillons en suspension sédimentent rapidement. Visuellement, l'état des suspensions à 2780 minutes n'est acceptable que dans les fioles 5 et 6, contenant des nanoparticules de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> issues de la synthèse A550 et B520, c'est-à-dire utilisant le pentoxyde de niobium comme précurseur sans eau initialement introduite et ayant une morphologie sphérique et le composé mixte à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / NTC (mêmes conditions de synthèse que le composé A avec l'addition des nanotubes de carbone).

Dans les autres cas, les fioles sont incolores, ce qui signifie que les particules ont visuellement sédimenté. Néanmoins, ces observations étant macroscopiques et simplement visuelles, donc dépendantes surtout de l'évolution des grains les plus gros en solution, elles ne sont pas suffisantes pour préjuger des stabilités des suspensions dans le temps et de leur utilisation potentielle en tant que limiteur optique.

La couleur blanchâtre observée montre que suspensions présentent de la diffusion. L'aspect bleuté observé sur certaines suspensions confirme la présence de particules de taille nanométrique.

<sup>58</sup> Combination of carbon nanotubes and two-photon absorbers for broadband optical limiting, N. Iazard, C. Ménard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski, E. Anglaret, Chemical Physics Letters, 2004, 391

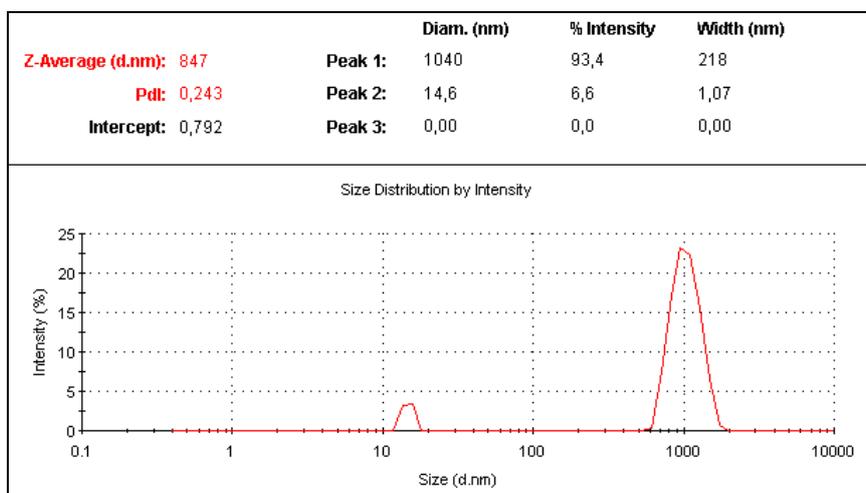


**Figure 79 : évolution de la sédimentation des suspensions à base de  $Nb_2O_5$**

En effet, cette visualisation macroscopique n'est absolument pas adaptée pour suivre l'évolution des grains les plus petits en suspension. Des tests complémentaires de granulométrie et de spectrophotométrie UV-Visible ont ainsi été nécessaires.

Résultats de granulométrie

Un exemple de mesure granulométrique réalisée sur la suspension contenant des particules issues de la synthèse E et calcinées à 550°C est présenté en Figure 80. La valeur retenue pour l'indice de réfraction du  $Nb_2O_5$  est de 2,3.



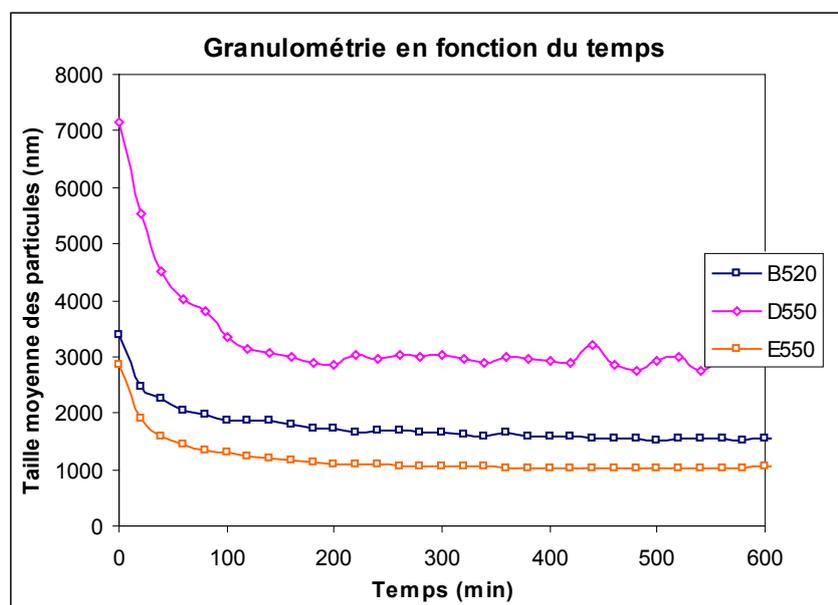
**Figure 80 : exemple de mesure granulométrique initiale sur une suspension issue de la synthèse E calciné à 550°C (pentoxyde de niobium +acide salicylique sans eau)**

L'évolution de la taille moyenne des particules est enregistrée à l'aide du Zétamètre ZS nano. Les mesures sont réalisées dans un premier temps en plaçant aux ultrasons durant 15 minutes 10 mg de particules dans 5 ml de chloroforme, suivies immédiatement des mesures granulométriques. Ceci permet ainsi d'avoir une signature granulométrique de la suspension à l'instant  $t_0$  initial.

Un profil granulométrique classe les particules en fonction de leur taille. Dans la mesure réalisée sur une suspension E (Figure 80), deux pics sont présents, ce qui nous indique que la distribution est bi-modale. Deux populations de particules existent, qui se présentent sous forme d'agrégats de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, et sous forme de nanoparticules de 15 nm de diamètre. Avec le temps, les plus grosses particules tendent à sédimenter et les plus petites particules restent en suspension. Ceci se traduit par un déplacement du pic principal vers des tailles de particules plus petites (non représenté ici).

Par la suite, l'enregistrement de l'évolution de la taille des particules en fonction du temps est réalisé en prenant un point toutes les 20 minutes durant six heures et les résultats concernant trois suspensions issues des synthèses B, D et E sont rassemblés en Figure 81 pour des températures de calcination de 520°C, 550°C et 550°C respectivement. Ces températures de calcination sont identiques à celles utilisées pour les mesures visuelles de sédimentation. La taille moyenne des particules est tracée en fonction du temps. Si elle est constante, la suspension est considérée comme stable.

Notons que la taille moyenne des particules issues des synthèses B, D et E, portée en ordonnée de la Figure 81 représente en fait la population la plus nombreuse relevée dans la distribution bi-modale du profil granulométrique, ceci pour chaque échantillon et n'est par conséquent pas forcément représentatif de l'évolution des particules les plus petites.



**Figure 81 : évolution de la taille des particules issues des synthèses B, D et E en suspension en fonction du temps**

La Figure 81 permet d'expliquer le fait que l'échantillon résultant de la synthèse D calciné à 550°C a la durée de stabilisation la plus longue. En effet, les tailles moyennes des cristallites et surtout des grains (résultantes de l'étude DRX et BET) sont les plus importantes, ce qui conduit à

des particules plus lourdes. Cet échantillon va avoir tendance à sédimenter davantage que les autres échantillons caractérisés par des tailles moyennes de particules plus petites. Les durées moyennes de stabilisation des différentes suspensions, qui correspondent au temps au bout duquel la taille moyenne des particules en suspension n'évolue plus (au sens des mesures granulométriques) sont représentés dans le Tableau 13.

Echantillon	Stabilisation
B520	100min
D550	180min
E550	100min

**Tableau 13 : durée de stabilisation déterminée à partir de la granulométrie**

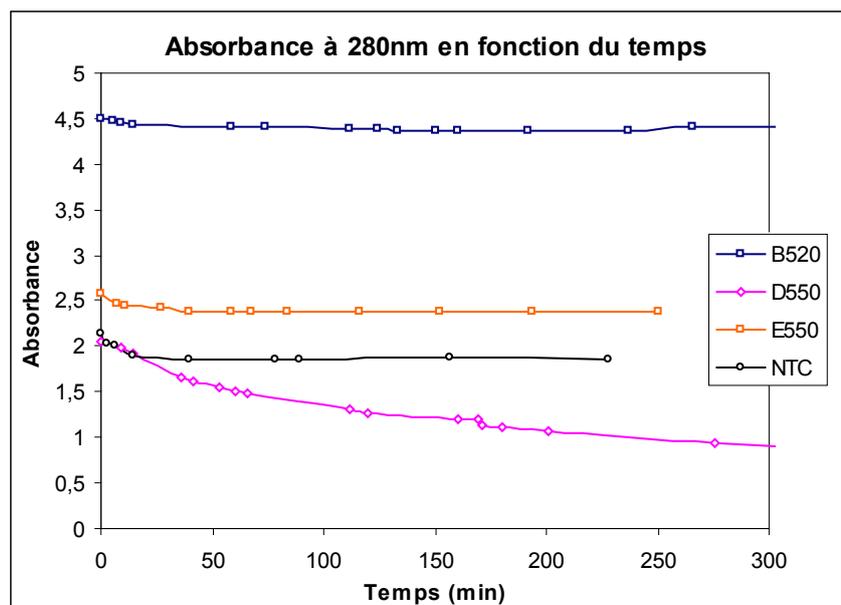
On observe ainsi que les suspensions constituées des échantillons issus des synthèses B et E, calcinés à 520°C et 550°C respectivement, se stabilisent le plus rapidement, au bout de 100 minutes, suivi de l'échantillon D dont la suspension ne semble stable qu'au bout de 180 minutes. On peut également noter que ce dernier échantillon se stabilise par des tailles moyennes de particules plus élevées. Néanmoins, nous sommes conscients que ces appréciations de la stabilité des suspensions des nanoparticules ne sont basées que sur l'évolution des particules les plus grosses, l'outil d'analyse limité en sensibilité ne permettant pas de suivre aussi précisément l'évolution des particules plus petites. De plus, la taille moyenne des « particules » est au minimum de l'ordre du micromètre, ce qui nous indique que les nanoparticules sont agrégées et non pas isolées.

Selon ces critères, les nanoparticules conduisant aux suspensions les plus stables sont celles issues de la synthèse B calcinées à 520°C (courbe bleue) et celles issues de la synthèse E, calcinées à 550°C (courbe rouge). La suspension D550 semble être la plus instable.

#### Résultats de l'analyse UV-Visible par spectrophotométrie

Compte-tenu des limites de sensibilité de mesure de la technique granulométrique, des mesures complémentaires de stabilité des échantillons en suspension ont été menées par spectrophotométrie UV-Visible. L'analyse UV-Visible repose sur la mesure de l'absorption des particules en suspension. Nous partons du principe que tant qu'il y a un minimum de particules restées en suspension, elles absorbent le rayonnement incident, selon la loi de Beer-Lambert. Une diminution de l'absorbance traduit une diminution du nombre de particules en suspension, et donc la sédimentation d'une partie d'entre elles.

Chaque suspension est analysée individuellement et la valeur de l'absorbance maximale pour une longueur d'onde de 280 nm est relevée régulièrement durant trois heures. Les résultats sont rassemblés en Figure 82. Seule l'évolution des échantillons les plus stables a été représentée.



**Figure 82 : évolution de l'absorbance des suspensions en fonction du temps**

D'après cette mesure, la suspension D550 semble être la plus instable, en accord avec les mesures granulométriques précédentes.

Echantillon	Stabilisation
B520	Bonne
D550	Mauvaise
E550	Bonne
NTC	Bonne

**Tableau 14 : mesure de stabilité à partir de la spectrophotométrie UV-Visible**

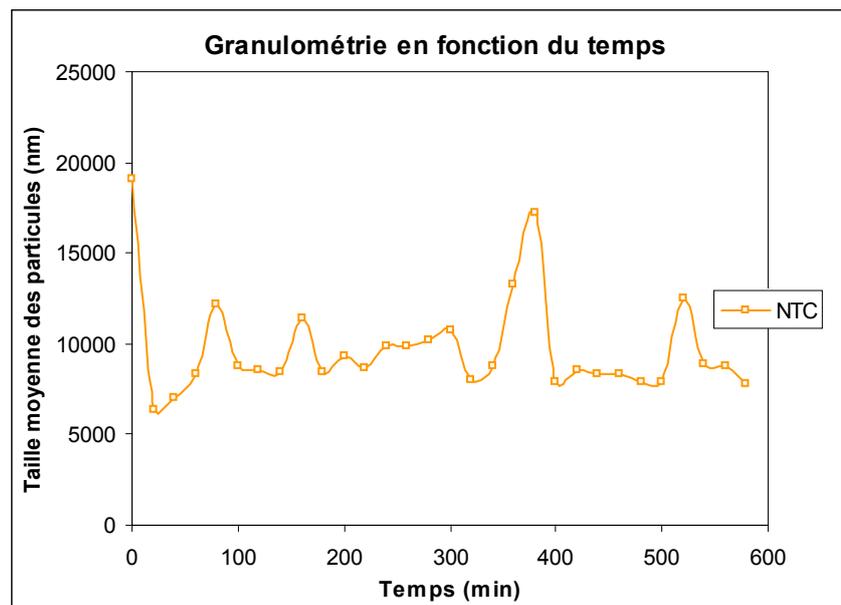
Ces mesures de spectrophotométrie UV-Vis et de granulométrie ont été réalisées sur des temps assez courts (trois à six heures). L'observation visuelle préliminaire avait été réalisée sur une durée de trente-six heures. Ces études ne permettent pas d'aboutir aux mêmes conclusions concernant la stabilité des matériaux. Compte-tenu des observations réalisées par microscopie à balayage et transmission, nous avons pu observer que la plupart des échantillons étaient agglomérés, il n'est donc pas surprenant d'observer une forte sédimentation des plus gros éléments dans le temps. Ces résultats permettent cependant de confirmer que l'échantillon D est le moins stable en suspension dans le chloroforme puisqu'on note une évolution de l'absorbance, même au-delà de 300 minutes. Rappelons que les mesures granulométriques n'avaient permis d'estimer une instabilité que sur une durée de 180 minutes. Ensuite, on observe que les échantillons issus des synthèses E et les nanotubes de carbone présentent des stabilisations en suspension plus rapides (40 minutes) et accentuées que celles déduites des études granulométriques. Les matériaux composites Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTC présentent quant à eux des stabilités quasi-immédiates.

Bien évidemment, ces différences de résultats de stabilité des matériaux en suspension proviennent des techniques différentes mises en œuvre. Alors que la granulométrie laser repose

sur la diffusion des particules en suspension sous faisceau laser, la spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'absorption d'un rayonnement UV-Visible de ces mêmes particules en suspension. Dans ce dernier cas, la mesure dépend donc de la nature (absorbance) et de la concentration des particules en suspension alors que dans le cas de la granulométrie, elle dépend de la taille et du nombre de particules en suspension.

#### Tests sur les nanotubes de carbone

Des mesures de stabilité ont également été réalisées sur des suspensions contenant les nanotubes de carbone Pyrograph® utilisés pour la synthèse du composé B. L'absorbance des nanotubes de carbone ne varie pas au cours du temps (Figure 82).



**Figure 83 : évolution de la taille des particules en suspension en fonction du temps**

Les résultats de mesure granulométrique sur une suspension de nanotubes de carbone dans le chloroforme (Figure 83) montre qu'elle n'est pas stable pour cette concentration mais néanmoins ces matériaux ne semblent pas sédimenter mais éventuellement uniquement s'agglomérer. En effet, les nanotubes de carbone s'agrègent et forment des fagots de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$ .

### **III. C. Résumé des caractérisations / influence des paramètres expérimentaux**

#### Tableau récapitulatif

L'état de cristallisation, la taille des cristallites, la surface spécifique ainsi que la taille moyenne des pores des poudres issues des synthèses A à F sont rassemblés dans le Tableau 15 :

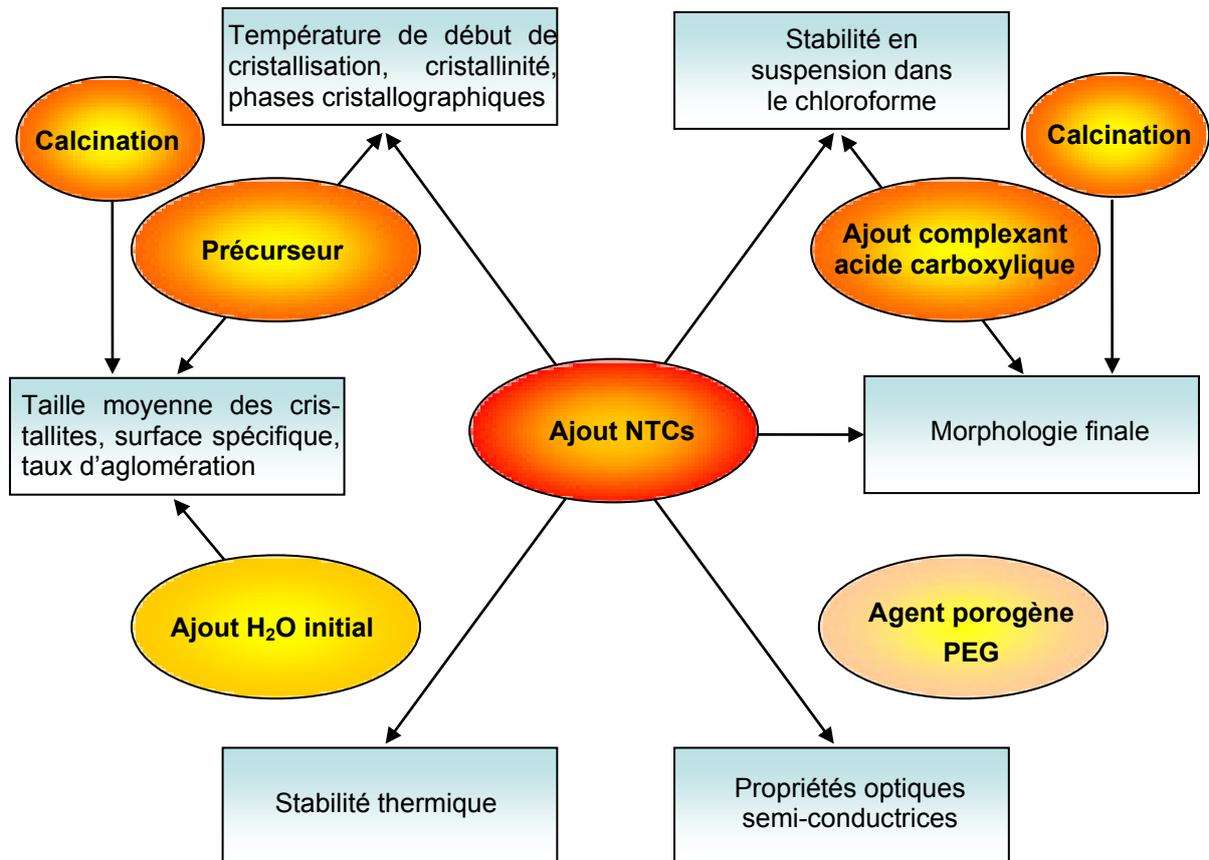
Dans tous les cas, l'étape de calcination conduit à une forte diminution de la surface spécifique. En effet, l'augmentation de la température a pour conséquence un frittage et une agglomération des particules élémentaires qui conduit globalement à une réduction de la porosité et par conséquent de la surface spécifique.

Synthèse Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Température de calcination	Nom	Cristallinité	Taille des cristallites	Surface spécifique	Taille de pores	Taille des grains	Isotherme
Synthèse A	120°C	A120	Amorphe		420 m <sup>2</sup> /g			
	350°C	A350	Amorphe		216 m <sup>2</sup> /g			
	450°C	A450	Amorphe					
	550°C	A550	Cristallisé	25 nm	50 m <sup>2</sup> /g	12 nm	27 nm	mésoporeux
	120°C	B120	Amorphe		309 m <sup>2</sup> /g			
Synthèse B	450°C	B450			160 m <sup>2</sup> /g			
	520°C	B520		25 nm	131 m <sup>2</sup> /g	9 nm		mésoporeux
	550°C	B550	Cristallisé	22 nm				
	120°C	C120	Amorphe					
	350°C	C350	Amorphe		94 m <sup>2</sup> /g			
Synthèse D	450°C	C450	Amorphe		65 m <sup>2</sup> /g			
	550°C	C550	Cristallisé	27 nm	30 m <sup>2</sup> /g	12 nm	45 nm	mésoporeux
	120°C	D120	Amorphe		75 m <sup>2</sup> /g			
	350°C	D350	Amorphe		24 m <sup>2</sup> /g			
	450°C	D450	Début crist.		16 m <sup>2</sup> /g			
Synthèse E	550°C	D550	Cristallisé	102 nm	13 m <sup>2</sup> /g	8 / 50 nm	103 nm	mésoporeux
	120°C	E120						
	350°C	E350						
	450°C	E450						
	550°C	E550	Cristallisé	24 nm	43 m <sup>2</sup> /g	9 / 45 nm	31 nm	mésoporeux
Synthèse F	120°C	F120	Amorphe		8 m <sup>2</sup> /g			
	350°C	F350	Début crist.		7 m <sup>2</sup> /g			
	450°C	F450	Cristallisé	30 nm	20 m <sup>2</sup> /g			
	550°C	F550	Cristallisé	36 nm	24 m <sup>2</sup> /g	< 12 nm	56 nm	
	NTC	-	NTC		43 m <sup>2</sup> /g			
	450°C	NTC450			65 m <sup>2</sup> /g			
	520°C	NTC520			123 m <sup>2</sup> /g			

**Tableau 15 : récapitulatif des caractéristiques des matériaux synthétisés**

On note, en comparant la taille moyenne des cristallites à celle des grains, que les synthèses C et F conduisent à des taux d'agglomération plus importants que pour les autres synthèses, ce qui était bien confirmé sur les images MEB (Figures 68 et 71, respectivement).

La Figure 84 tente de faire une synthèse de l'influence des paramètres expérimentaux que nous avons étudiés.



**Figure 84 : synthèse de la corrélation entre les paramètres expérimentaux de la synthèse sol-gel et de la post-calcination et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux à base de  $Nb_2O_5$**

Cette figure permet de mettre en évidence que l'ajout de nanotubes de carbone a l'effet le plus déterminant sur les caractéristiques et propriétés physico-chimiques étudiées dans ce chapitre. Par contre, l'addition du porogène PEG ne semble pas avoir d'influence sur la synthèse de  $Nb_2O_5$  par voie sol-gel.

L'étude paramétrique de l'influence de certains paramètres de synthèse sur l'obtention de solides à base de  $Nb_2O_5$  nous a conduit à mettre en évidence certaines corrélations entre ces facteurs (nature du précurseur, présence ou non d'eau initiale, ajout d'un porogène, ajout d'un complexant à base d'acide carboxylique ou d'un matériau unidimensionnel tel que les NTCs, ...) et leurs caractérisations physico-chimiques. Sans réaliser des études très poussées et complexes de la relation paramètres de synthèse/caractérisations, en terme de cristallinité, phases cristallographiques en présence, morphologie, surface spécifique, propriétés optiques et de stabilité en suspension, nous avons cependant pu dégager quelques grandes lignes et tendances, à savoir :

- la cristallisation de  $Nb_2O_5$  pour une température de calcination de  $550^\circ C$  dans la maille primitive hexagonale avec une très bonne cristallinité, ceci quels que soient les paramètres de synthèse sol-gel étudiés.

Pour des températures de calcination inférieures à  $550^\circ C$ , on a une influence de la nature du précurseur et de l'addition d'un autre composant, les nanotubes de carbone multifeuillets sur la

température de début de cristallisation et sur la cristallinité. L'utilisation des nanotubes de carbone abaisse légèrement la température de début de cristallisation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alors que celle du précurseur chlorure de niobium permet une cristallisation dès  $350^\circ\text{C}$  avec néanmoins la présence de phases chlorées intermédiaires.

- la taille moyenne des cristallites et la surface spécifique

Les paramètres déterminants pour la taille moyenne des cristallites et la surface spécifique sont la présence d'eau initialement introduite (obtention de grosses cristallites d'environ 100 nm) et dans une moindre mesure la nature du précurseur (obtention de cristallites d'environ 40 nm en partant du chlorure de niobium). Toutes les autres synthèses conduisent à des tailles de cristallites entre 25 et 30 nm, indépendamment des autres paramètres de synthèse.

On peut également relever que le précurseur chlorure de niobium semble conduire à un taux d'agglomération des cristallites plus important.

- la morphologie finale

On observe surtout une influence importante de la morphologie unidimensionnelle, soit induite par l'agent carboxylique complexant, l'acide salicylique, soit imposée par l'addition de nanotubes de carbone. Dans les deux cas, on conserve cette morphologie particulière pour le solide final obtenu.

- les propriétés optiques et semi-conductrices

Pour cette caractérisation, le paramètre expérimental le plus important est incontestablement le couplage de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  avec les nanotubes de carbone formant le composite  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTC}$ . Par conséquent, on obtient un déplacement important de l'absorption vers les longueurs d'onde du visible (jusqu'à 550 nm) accompagnée d'une augmentation conséquente de la bande interdite du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ceci pourrait être attribué à un effet de confinement quantique du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

- la stabilité thermique

Le paramètre influent, dans ce cas, est la présence de nanotubes de carbone, plus fragiles thermiquement et conduisant, par conséquent à une stabilité thermique moindre pour le composite  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTC}$ . Les autres paramètres de synthèse ne semblent pas avoir d'effets très importants sur la stabilité thermique du solide obtenu.

- la stabilité en suspension

La stabilité des solides en suspension dans le chloroforme, solvant retenu pour les mesures de limitation optique, dépend principalement de la morphologie du matériau, une morphologie unidimensionnelle conduisant apparemment à une bien meilleure stabilité en suspension.

### III. D. Matériaux retenus

Afin d'être intégrées dans un dispositif de limitation optique, les suspensions doivent être transparentes dans les gammes de longueurs d'onde étudiées (8-12  $\mu\text{m}$ ) et être stables dans le temps. Par suite de la difficulté à mettre des nanoparticules en suspension dans le disulfure de carbone, son agressivité envers les autres matériaux ainsi que son extrême rapidité d'évaporation, il a été décidé de privilégier le chloroforme. Le chloroforme est un solvant beaucoup plus facile à manipuler, sa toxicité est moindre, la transparence dans l'infrarouge est acceptable, nous avons donc poursuivi les études de limitation optique avec ce liquide.

Parmi les matériaux qui ont pu être mis en suspension dans le chloroforme et dont les études granulométriques et d'observation UV-Visible semblent indiquer une bonne stabilité en

suspension dans le chloroforme, on compte donc les nanoparticules issues de la synthèse E550, les nanoparticules issues de la synthèse B520 et contenant du  $Nb_2O_5$ . Par comparaison, nous avons ajouté à l'étude des nanotubes de carbone multifeuillets commerciaux, utilisés pour la synthèse B.

Etant donné le nombre important d'échantillons obtenus pour les six types de synthèse et étant donnée la lourdeur et la complexité des tests d'évaluation en limitation optique dans l'infrarouge, rendant impossible une étude systématique de tous les échantillons synthétisés, il nous a fallu, suite aux différentes caractérisations réalisées dans ce chapitre, faire un choix des échantillons à tester. Nous avons ainsi choisi de sélectionner certains échantillons :

- les matériaux issus de la synthèse B qui sont les plus intéressants du point de vue de leur stabilité dans le chloroforme. De manière plus approfondie, l'influence de trois températures de calcination, 120°C, 450°C et 520°C a été testée.
- les nanotubes de carbone commerciaux NTC utilisés comme référence et qui ne semblent pas sédimenter en suspension mais uniquement s'agglomérer dans le chloroforme. De la même manière, trois états de calcination ont été comparés, non calcinés, calcinés à 450°C et à 520°C, comme pour les échantillons composites  $Nb_2O_5$  / NTCs issus de la synthèse B.
- l'échantillon E550, qui s'est révélé être stable en suspension dans le chloroforme.
- les échantillons A et C calcinés à 550°C n'ont pas été retenus suite aux caractérisations par granulométrie ou spectrophotométrie. Cependant, pour ne pas exclure un effet éventuel de la température de calcination sur ces synthèses, les échantillons A120 et C120 seront également testés.

Compte-tenu de ces résultats, le Tableau 16 rassemble la liste des échantillons qui seront testés en limitation optique dans la suite de cette étude.

Synthèse	Spécificité	Température de calcination	Abréviation
Synthèse A	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique, procédé non hydrolytique (sans eau initialement introduite)	120°C	A120
Synthèse B	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique + nanotubes de carbone, procédé non hydrolytique (sans eau initialement introduite)	120°C	B120
Synthèse B		450°C	B450
Synthèse B		520°C	B520
Synthèse C	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique + agent porogène (PEG), procédé non hydrolytique	120°C	C120
Synthèse E	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide salicylique, procédé non hydrolytique	120°C	E120
Synthèse E		550°C	E550
NTC	Nanotubes de carbone commerciaux	-	NTC
NTC		450°C	NTC450
NTC		520°C	NTC520

**Tableau 16 : échantillons conservés pour les études en limitation optique**

## **IV. Conclusions du chapitre II**

Ce second chapitre a permis de présenter les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour l'analyse des nanomatériaux et des suspensions contenant les nanomatériaux. La voie de synthèse retenue pour la synthèse du pentoxyde de niobium et de matériaux composites est la méthode sol-gel. La variation de paramètres lors de l'élaboration des oxydes métalliques tels que la nature du précurseur, la nature du complexant, la présence ou non d'eau initialement introduite, l'incorporation de nanotubes de carbone, ou encore la température de calcination a conduit à l'obtention de matériaux présentant des morphologies, des cristallinités, des porosités, des propriétés optiques et des surfaces spécifiques différentes. Certains nanomatériaux présentés dans ce chapitre ont une bonne stabilité dans le chloroforme, alors que le disulfure de carbone ne permettait pas d'aboutir à des suspensions stables. Nous avons donc continué à travailler avec le chloroforme. L'obtention de suspensions stables dans le temps est un critère essentiel pour la suite de l'étude en limitation optique. Néanmoins, certains matériaux ne satisfaisant pas à ces critères de stabilité ont également été testés et comparés ultérieurement en limitation optique, ce qui nous permettra d'étudier d'une part les performances intrinsèques du matériau (indépendamment de la stabilité en suspension) et d'autre part les performances du matériau associé à sa stabilité en suspension.

Le chapitre III de ce manuscrit permettra au lecteur de découvrir les techniques mises en œuvre afin de mesurer les effets non linéaires des matériaux retenus.



## CHAPITRE III : Etude des propriétés non linéaires des suspensions de nanoparticules

---

I. Dispositifs de mesure des propriétés optiques non linéaires	122
I. A. Mise en évidence de phénomènes non linéaires	122
I. A. 1. Mesure des non linéarités par la méthode du Z-scan	122
I. A. 2. Mesure de la vitesse de commutation par la méthode pompe-sonde	125
I. A. 3. Visualisation en caméra ultra-rapide	126
I. B. Développement des bancs expérimentaux	127
I. B. 1. Banc n°1 : $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , $t_p = 160 \text{ ns}$	127
I. B. 1. Banc n°2 : $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$ , $t_p = 500 \mu\text{s}$	131
I. B. 2. Mise au point de la cellule de mesure	133
I. B. 3. Validation des bancs expérimentaux	135
II. Mise en évidence des phénomènes non linéaires sur les suspensions de nanomatériaux	137
II. A. Réponse des échantillons par l'open Z-scan	137
II. A. 1. Etude des suspensions à $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$ , $E = 10 \text{ mJ}$ , $t_p = 500 \mu\text{s}$	137
II. A. 2. Etude des suspensions $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ; $E = 2\text{mJ}$ ; $t_p = 160 \text{ ns}$	140
II. B. Réponse des échantillons par le close Z-scan	149
II. B. 1. Etude de la variation de l'indice de réfraction du solvant	149
II. B. 2. Etude de la variation de l'indice de réfraction des suspensions	153
II. C. Mesure de la vitesse de commutation par la méthode pompe-sonde	154
II. D. Observation des phénomènes non linéaires par visualisation en imagerie rapide	157
III. Corrélation entre les propriétés optiques et les propriétés physico-chimiques des nanoparticules	160
III. A. Influence de la nature chimique ou physique des particules	161
III. B. Influence de la morphologie	161
III. C. Influence de la surface spécifique/taille des nanomatériaux/dispersion	162
III. D. Influence de l'effet de surface/état et composition de surface	163
III. E. Influence de la cristallinité des matériaux	166
III. F. Couplage Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Nanotubes de carbone	166
IV. Conclusions du chapitre III	168

---

## CHAPITRE III : Etude des propriétés non linéaires des suspensions de nanoparticules

Ce chapitre présente les résultats de limitation optique obtenus sur les différents bancs de mesure d'effets non linéaires mis au point à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint Louis. Les dispositifs utilisés pour la mise en évidence et la mesure de phénomènes non linéaires sont présentés et le développement des bancs optiques est détaillé. Les résultats utilisant les différentes techniques de mesure optique obtenus sur les suspensions contenant les nanomatériaux décrits dans le chapitre II sont discutés afin de tenter de définir les paramètres ayant une influence notable sur leur réponse optique.

### I. Dispositifs de mesure des propriétés optiques non linéaires

Les propriétés de limitation optique des suspensions de nanomatériaux ont été mises en évidence sur des bancs optiques spécialement conçus et adaptés pour mesurer des effets non linéaires. Cette étude est réalisée dans la bande III de l'infrarouge (8-12  $\mu\text{m}$ ), ce qui complique sensiblement la réalisation des bancs et l'alignement des optiques par rapport aux études effectuées dans le domaine du visible. Les techniques employées pour quantifier les effets non linéaires des suspensions reposent sur la méthode du Z-scan et sur la méthode pompe-sonde qui permet d'enregistrer les vitesses de commutation des phénomènes <sup>1,2</sup>.

#### I. A. Mise en évidence de phénomènes non linéaires

##### I. A. 1. Mesure des non linéarités par la méthode du Z-scan

Le schéma de principe de la méthode du Z-scan est présenté en Figure 85. Un faisceau laser Gaussien se propageant selon une direction  $z$  est focalisé dans un échantillon par une lentille convergente. L'échantillon à étudier est translaté le long de l'axe de propagation du faisceau et l'intensité transmise par l'échantillon est intégralement collectée par un détecteur. L'énergie reçue sur le détecteur D est enregistrée en fonction de la position  $z$  de l'échantillon.

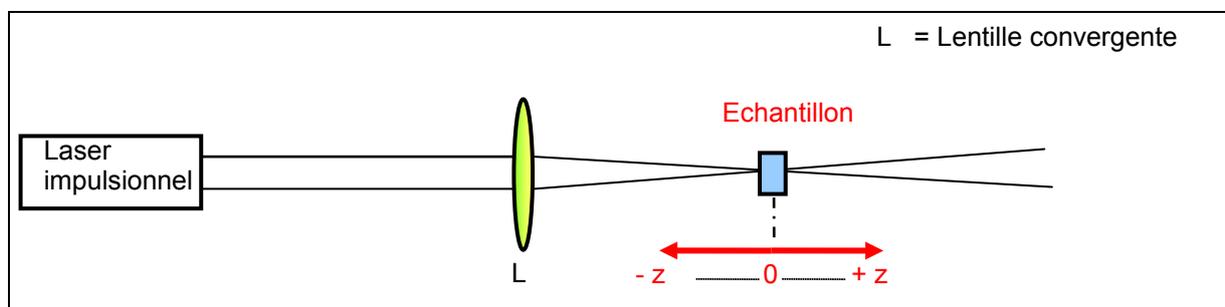


Figure 85 : schéma de principe de la méthode Z-scan

<sup>1</sup> Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, Sheik-Bahae, A. A. Said T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, Journal of Quantum Electronic, 1989, 26

<sup>2</sup> High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, Opt. Lett., 1989 14

La position  $z = 0$  correspond au point focal de la lentille, les  $z$  négatifs sont attribués aux positions comprises entre la lentille et le point focal, les  $z$  positifs sont attribués lorsque l'échantillon est au-delà du point focal.

Cette méthode est divisée en deux parties, l'open Z-scan et le close Z-scan, décrites dans les paragraphes suivants.

I. A. 1. a. Open Z-scan

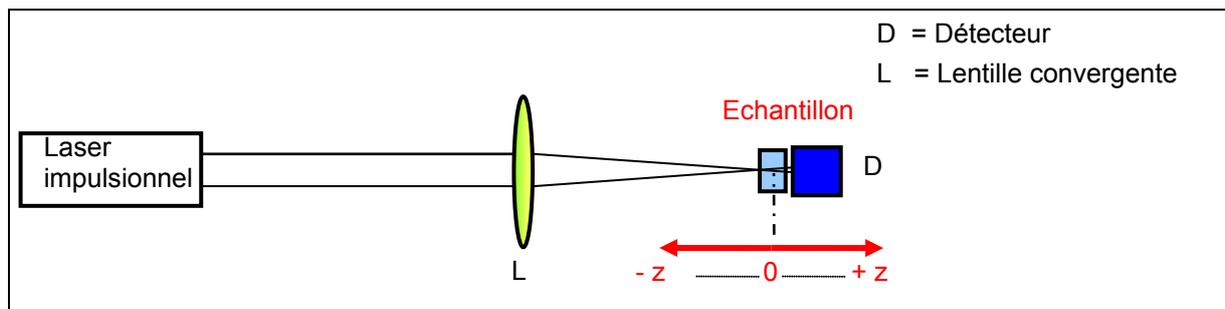


Figure 86 : schéma simplifié de la mesure en open Z-scan

La mesure en open Z-scan permet de collecter le rayonnement transmis à travers l'échantillon et arrivant sur le détecteur. Par soustraction, elle permet donc également de mesurer le rayonnement perdu par diffusion ou rétrodiffusion. L'intensité arrivant sur le détecteur est enregistré en fonction de la position de l'échantillon par rapport au point focal (position 0). Le signal transmis  $T(z)$  par le détecteur est mesuré en fonction de la position de l'échantillon et normalisé par la transmission linéaire  $T_{lim}$  obtenue en régime linéaire, et donc, loin du point focal. La relation suivante est utilisée pour tracer la courbe de transmission normalisée :

$$T_{norm}(z) = \frac{T(z)}{T_{lim}} \quad (1)$$

Une courbe présentant une forte chute de la transmission au point focal traduit la présence d'une absorption non linéaire<sup>3</sup> ou d'un comportement diffusif (Figure 87).

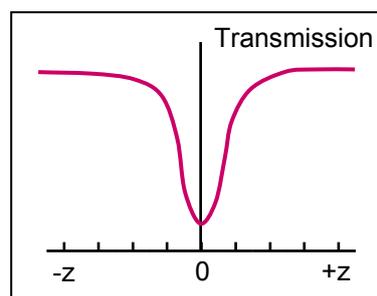


Figure 87 : profil de courbe obtenue en open Z-scan

Cependant, la mesure Z-scan ne permet pas de distinguer d'éventuels mécanismes non linéaires en compétition puisque la transmission mesurée est intégrée temporellement.

<sup>3</sup> Two- and three-photon absorption in CS<sub>2</sub>, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, Optics Communications, 2004, 231

## I. A. 1. b. Close Z-scan

L'expérience en close Z-scan permet de mesurer les variations de l'indice de réfraction non linéaire. A la différence de la description précédente, le détecteur est placé en champ lointain. L'intensité transmise par l'échantillon est mesurée à travers une ouverture finie (diaphragme). Le détecteur est placé derrière le diaphragme et l'intensité reçue est enregistrée en fonction de la position  $z$  de l'échantillon (Figure 88).

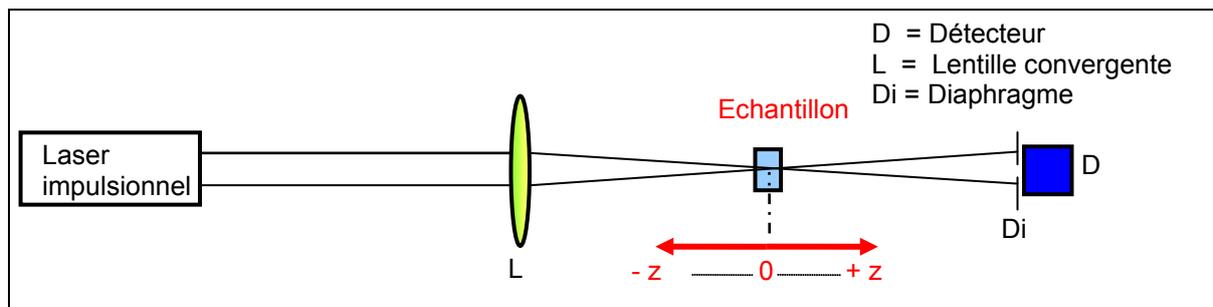


Figure 88 : schéma simplifié de la mesure en close Z-scan

Lorsque l'échantillon est déplacé autour du point focal, les phénomènes d'auto-focalisation et défocalisation modifient la phase du front d'onde induite par un changement de l'indice de réfraction, ce qui conduit à une modification de l'intensité du faisceau enregistrée par le détecteur.

Pour comprendre le lien entre la réfraction non linéaire de l'échantillon et la transmission enregistrée en fonction de la position  $z$  de l'échantillon, il faut supposer l'existence d'un milieu possédant un indice de réfraction non linéaire et une épaisseur inférieure à la longueur de diffraction du faisceau focalisé. Ce milieu peut alors être considéré comme une lentille mince possédant une focale variable. Loin du point focal ( $z < 0$ ), la densité de puissance du faisceau est faible et la réfraction non linéaire est négligeable. Dans ces conditions, l'énergie transmise mesurée reste constante et indépendante de la position  $z$ . Lorsque l'échantillon s'approche du point focal, la densité de puissance qu'il reçoit augmente et le milieu se comporte alors comme une lentille. Une lentille négative formée en avant du point focal aura tendance à collimater le faisceau dans le diaphragme placé en champ lointain, conduisant à une augmentation de l'intensité reçue par le détecteur. Ce phénomène est connu sous le nom d'auto-focalisation.

Lorsque l'échantillon est au point focal, la trajectoire du faisceau n'est alors pas perturbée. L'intensité mesurée par le détecteur a une valeur identique à celle qui serait mesurée en l'absence d'échantillon. Au-delà du plan focal, l'auto-défocalisation apparaît et accroît la divergence du faisceau. Ceci se traduit par une diminution de l'intensité mesurée par le détecteur placé derrière le diaphragme. Loin du point focal ( $z > 0$ ), l'irradiance est de nouveau faible et la réfraction non linéaire est négligeable. Dans ces conditions, l'intensité reçue par le détecteur reste constante et indépendante de la position  $z$ .

Un maximum de transmission pré-focal ( $z < 0$ ), suivi d'un minimum de transmission post-focal ( $z > 0$ ) est la signature z-scan d'une non linéarité négative et donne une courbe présentant un pic puis une vallée (Figure 89).

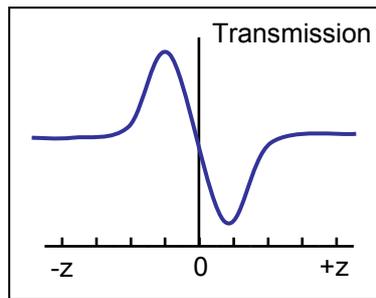


Figure 89 : profil de courbe obtenue en close Z-scan

A l'inverse, l'observation d'un minimum puis d'un maximum de transmission est la signature caractéristique d'une non linéarité positive<sup>4, 5</sup>.

En considérant un faisceau Gaussien TEM<sub>00</sub> se propageant dans la direction +z, cette courbe est modélisée par l'équation suivante :

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2 = n_0 + \Delta n \quad (2)$$

Avec :

$n_0$  : indice de réfraction linéaire

$n_2$  : indice de réfraction non linéaire

$E$  : champ électrique

$I$  : Intensité

L'indice de réfraction non linéaire est obtenu à partir de la relation suivante :

$$n_2 = \frac{\Delta\phi_0}{2\pi L_{eff} I_0} \quad (3)$$

Avec :

$\Delta\phi_0$  : déphasage du rayonnement laser

$L_{eff}$  : longueur effective

$I_0$  : intensité du rayonnement

Le détail de ces calculs est présenté dans la partie §II.B de ce chapitre.

## I. A. 2. Mesure de la vitesse de commutation par la méthode pompe-sonde

### I. A. 2. a. Principe de la méthode pompe-sonde

La méthode pompe-sonde permet de mesurer simultanément des phénomènes rapides (de l'ordre de la nanoseconde) tels qu'une chute de transmission, et lents (de l'ordre de la micro ou

<sup>4</sup> Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption, X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou, Optics Communications, 2001, 197

<sup>5</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut, Chemical Physics Letters, 2003, 369

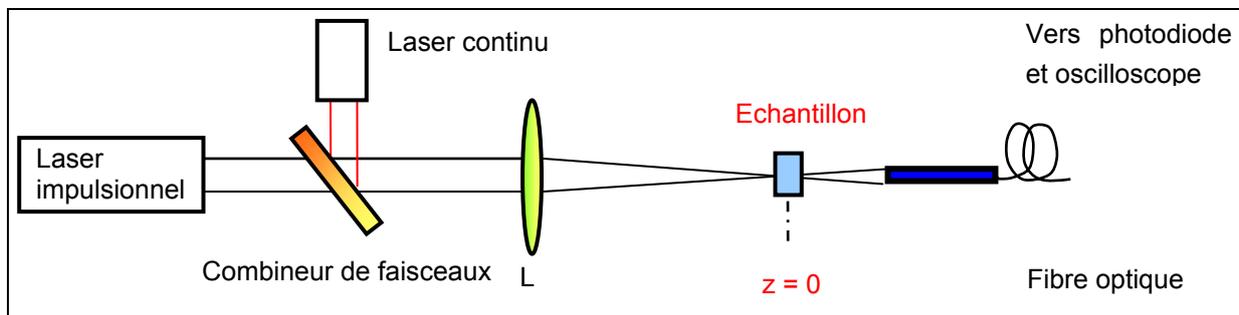
milliseconde), tels que la relaxation du système et le retour à son état initial <sup>6</sup>. Elle consiste à superposer deux faisceaux laser de longueur d'ondes différentes au niveau de l'échantillon. La sonde est un laser continu de faible puissance (quelques milliwatts) ; on peut donc considérer une propagation dans l'échantillon ne modifiant pas le milieu. La pompe est le laser impulsionnel qui génère les non linéarités dans le milieu.

Une modification des propriétés du milieu (par la formation d'une lentille thermique, par la diffusion non linéaire) aura une incidence sur la trajectoire du faisceau de la sonde. Le rayonnement du laser de sonde est collecté par une fibre optique couplée à une photodiode. La chute de transmission est enregistrée à l'oscilloscope.

### I. A. 2. b. Montage pompe-sonde

Afin de mesurer le niveau de la variation de l'indice de réfraction et donc la variation totale de la défocalisation en fonction du temps, une sonde (laser continu de faible puissance) est insérée sur le chemin optique du laser impulsionnel. Le temps de formation de la lentille thermique est déterminé par le temps de relaxation moléculaire et des changements de densité acoustique du fluide, alors que la chute de transmission dépend uniquement des phénomènes de diffusion <sup>7</sup>. La formation de la lentille thermique présente un grand intérêt concernant les processus de limitation optique.

Le montage pompe-sonde est relativement délicat à mettre en œuvre. En effet, il est impératif de bien superposer la pompe et la sonde dans l'échantillon.



**Figure 90 : représentation simplifiée du montage pompe-sonde**

La Figure 90 présente une version simplifiée du montage pompe-sonde. La fibre optique est placée de telle sorte qu'en l'absence de phénomène non linéaire, elle collecte l'intégralité du rayonnement issu du laser de sonde. Cette fibre optique est reliée à une photodiode reliée à un oscilloscope.

### I. A. 3. Visualisation en caméra ultra-rapide

Le but de la visualisation en caméra ultra-rapide est d'observer la présence éventuelle de microbulles de solvant passé à l'état gazeux ou de particules sublimées et de lentille

<sup>6</sup> Pump-Probe Experiments at 1064nm in Singlewall Carbon Nanotubes Suspensions , L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, IEEE J. Quant. Elect, 2000, 36

<sup>7</sup> Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime, P. Brochard, V. Grolier-Mazza, R. Cabanel, J. Opt. Soc. Am. B, 1997, 14

thermique<sup>8</sup>.

A la différence du montage utilisé pour l'expérience pompe sonde, l'échantillon est uniformément éclairé par une source de lumière incohérente émettant une lumière blanche de telle sorte à avoir un champ de visualisation large (Figure 91). Une caméra ultrarapide placée derrière l'échantillon enregistre le rayonnement visible transmis. La fenêtre d'entrée de la caméra est opaque au rayonnement infrarouge et est placée au-delà du point focal.

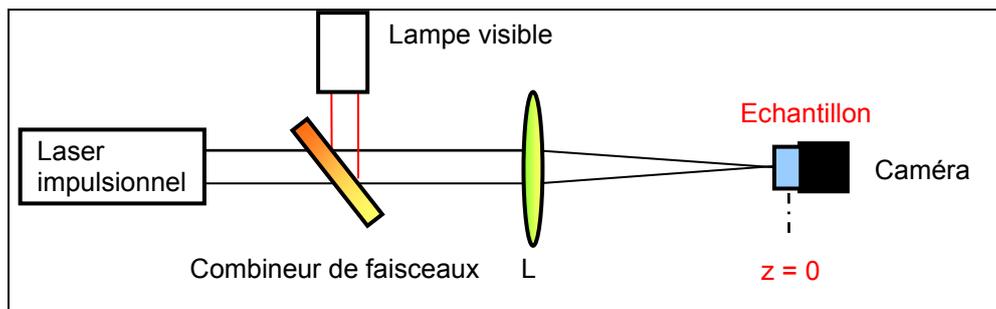


Figure 91 : représentation schématique de la visualisation en caméra ultra-rapide

Les conséquences des perturbations se produisant dans l'échantillon au cours de l'impulsion laser peuvent être visualisées dans le visible.

### I. B. Développement des bancs expérimentaux

Deux bancs ont été développés pour cette étude. Ils sont différenciés par leur durée d'impulsion et leur longueur d'onde.

Le banc n°1 émet des impulsions à  $10,6 \mu\text{m}$  de  $160 \text{ ns}$ .

Le banc n°2 émet des impulsions à  $10,25 \mu\text{m}$  de  $500 \mu\text{s}$ .

#### I. B. 1. Banc n°1 : $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , $t_p = 160 \text{ ns}$

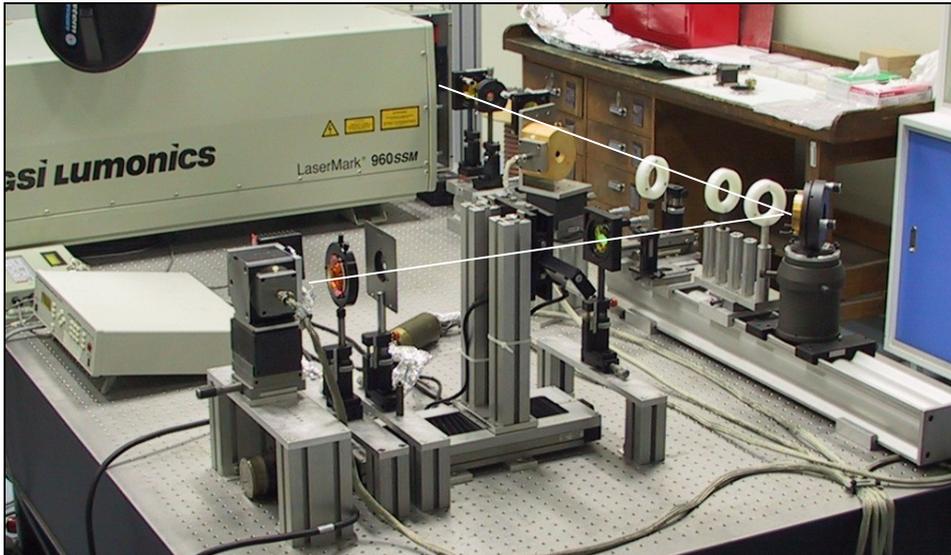
Le laser employé pour cette étude est un laser  $\text{CO}_2$  utilisé pour le marquage dans l'industrie, modèle LaserMark 950 SSM produit par la société GSI Lumonics. Le faisceau émis par ce laser était initialement multimode, ce qui n'est pas adapté pour l'analyse Z-scan, qui suppose l'utilisation d'un faisceau gaussien du type  $\text{TEM}_{00}$ <sup>1</sup>.

Les profils spatiaux et temporels ont pu être améliorés par modification des miroirs au sein de la cavité, et par introduction d'un filtre spatial à l'extérieur de la cavité. En pratique, cela a consisté à remplacer le miroir plan du fond de cavité par un miroir hémisphérique doré de focale  $1 \text{ m}$  ayant une réflexion maximale à  $10,6 \mu\text{m}$ , et à remplacer le miroir plan de sortie par une lame en sélénure de zinc (ZnSe) semi-transparente possédant un facteur de transmission de  $85\%$  à  $10,6 \mu\text{m}$ . En sortie de cette lame a été ajouté un diaphragme de  $6\text{mm}$  d'ouverture.

<sup>8</sup> Shadowgraphic imaging of carbon nanotube suspensions in water and in chloroform, L. Vivien, J. Moreau, D. Riehl, P. A. Alloncle, M. Autric, F. Hache, E. Anglaret, J. Opt. Soc. Am. B, 2002, 19

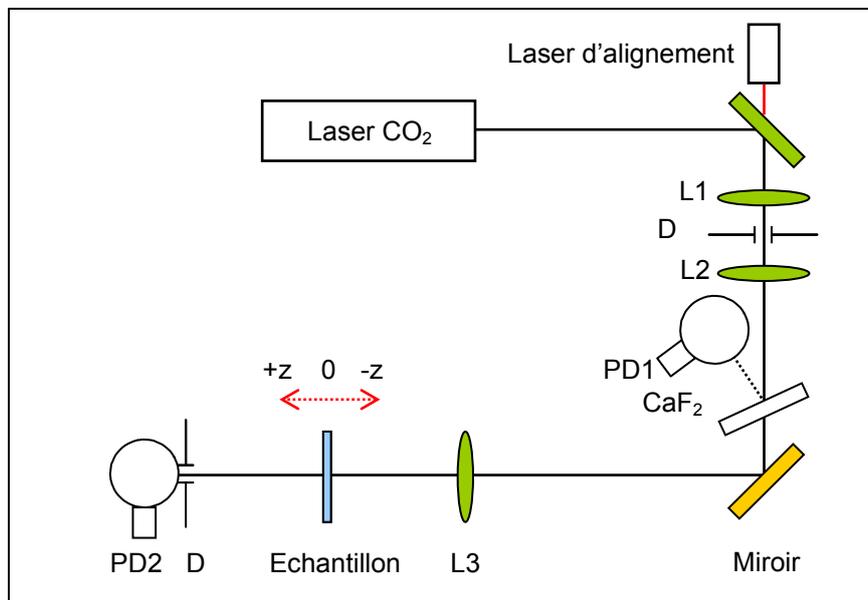
<sup>1</sup> Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, Sheik-Bahae, A. A. Said T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, Journal of Quantum Electronic, 1989, 26

Le filtrage spatial consiste à supprimer des modes transverses, permettant d'obtenir des impulsions certes moins énergétiques, mais avec un profil spatial de faisceau gaussien.



**Figure 92 : banc optique à 10,6 µm en configuration close Z-scan**

Une photo du montage expérimental est présentée en Figure 92. Le schéma correspondant à ce montage est présenté en Figure 93. En appliquant un léger angle sur l'une des lames atténuatrices de 7 mm en  $\text{CaF}_2$ , une partie du faisceau incident est réfléchiée et collectée sur le détecteur PD1 et constitue le signal de référence. Ce détecteur PD1 (Photodiode PVM-10.6 de Vigo System SA possédant un temps de montée inférieure à la nanoseconde) est placé à la sortie d'une sphère intégrante dont le but est d'homogénéiser le faisceau.



**Figure 93 : représentation du banc optique à 10,6 µm en configuration close Z-scan**

Après avoir traversé des lames atténuatrices, le faisceau arrive sur une lentille de focalisation en ZnSe traitée antireflet à 10,6 µm, de focale 125 mm. Dans le cas de la mesure en open Z-scan, l'échantillon est translaté autour du point focal de cette lentille au moyen d'une table de translation motorisée (ESP500). Le signal issu de l'échantillon est collecté sur le détecteur PD2

(Photodiode identique au détecteur PD1) également placé à la sortie d'une sphère intégrante, solidaire de l'échantillon.

Nous nous sommes assurés qu'à tout moment, l'intégralité du rayonnement entre dans cette sphère intégrante. Dans le cas de la mesure en close Z-scan, le détecteur est placé à distance de 310 cm de la lentille et l'ouverture finie de la sphère intégrante (égale à 10 mm) joue le rôle de diaphragme. Les signaux issus des deux détecteurs sont visualisés à l'oscilloscope. Ceci permet de contrôler la reproductibilité des impulsions et d'enregistrer leur profil temporel. L'intégrale du signal permet de connaître l'énergie reçue à chaque impulsion.

Le laser est utilisé en mode impulsif à une fréquence de 0,2 Hz.

#### Caractéristiques du faisceau laser dans le cône de focalisation de la lentille convergente

La mesure du waist a été réalisée en introduisant des diaphragmes de diamètres différents centrés sur l'axe de propagation du faisceau incident. Par convention, l'énergie est mesurée en  $1/e^2$  de l'énergie totale, ce qui signifie que les diaphragmes sont translats jusqu'à ce que l'énergie passant à travers le diaphragme soit égale à 86% de l'énergie totale reçue en l'absence de diaphragme.

Pour un faisceau gaussien, l'intensité est décrite par :

$$I(r, z) = I_0(z) \exp(-2r^2/w^2) \quad (4)$$

Pour une position  $z$  donnée, on a :

$$I(r) = I_0 \exp(-2r^2/w^2) \quad (5)$$

Pour  $r = w$ , on obtient :

$$I(w) = I_0 \exp(-2) = I_0 \cdot 0,86 \quad (6)$$

La connaissance du waist  $w$  en tout point de la caustique (enveloppe du faisceau) est nécessaire pour pouvoir calculer la densité de puissance arrivant sur l'échantillon en fonction de sa position  $z$ .

En particulier, le waist  $w_0$  au niveau du point focal a une valeur de 120  $\mu\text{m}$ .

D'autres méthodes utilisant des analyseurs de faisceaux permettent également de caractériser le faisceau spatialement<sup>9, 10</sup>. Nous avons ainsi pu voir que le faisceau issu du laser Lumonics était Gaussien de mode TEM<sub>00</sub>.

Le profil temporel du laser Lumonics est présenté en Figure 94. Il se décompose en deux parties : 1/6 de l'énergie totale est comprise dans le pic principal qui a une largeur à mi-hauteur égale à 160 ns. Les 5/6 restants sont présents dans la seconde partie du profil temporel de l'impulsion. Ce profil temporel est caractéristique des lasers CO<sub>2</sub> mode TEA (Excitation Transversale à pression Atmosphérique).

---

<sup>9</sup> Beam Profile Analysis : Propagation factor quantifies laser beam performance, C. Roundy, Laser Focus World, 1999, 12

<sup>10</sup> <http://www.ophiropt.com/laser-measurement-instruments/beam-profilers>

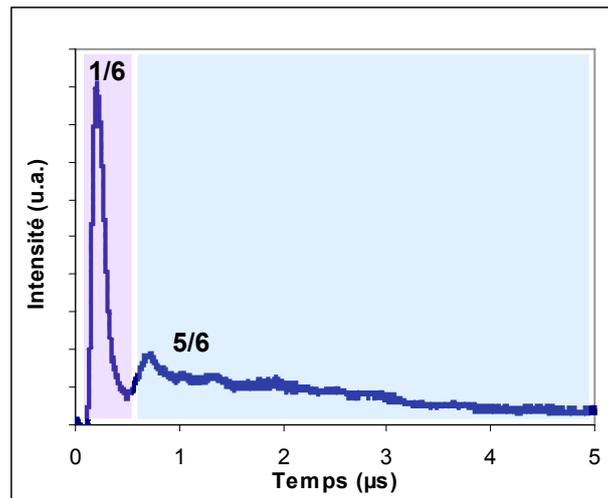


Figure 94 : profil temporel du laser CO<sub>2</sub> Lumonics

Pour une énergie totale de 10 mJ, la puissance crête par impulsion au niveau du point focal est alors de  $46.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$ . Elle est de  $9.2.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  pour une énergie totale de 2 mJ.

#### Expérience pompe-sonde

Dans le cas de l'expérience pompe-sonde, une fibre optique remplace le détecteur PD2 et est placée en champ lointain. Une représentation schématique du montage se trouve en Figure 95. La fibre optique est reliée à une photodiode Osram BPX65 sensible dans le visible possédant un temps de montée de 12 ns, connectée à un oscilloscope numérique Lecroy LT374L. Le faisceau de sonde (laser Hélium-Néon continu émettant à 633 nm) est superposé au laser de pompe au moyen d'un combineur de faisceau (lame C).

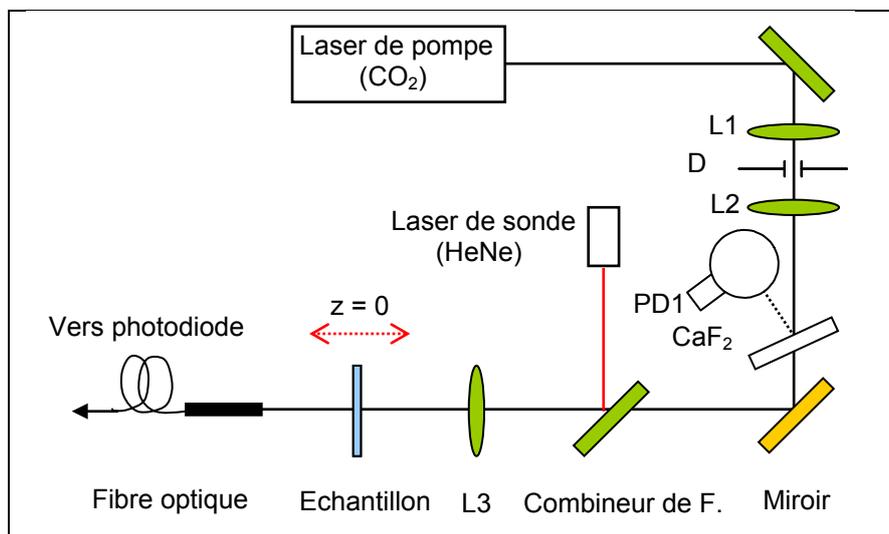


Figure 95 : représentation schématique du montage pompe-sonde

#### Visualisation en caméra ultra-rapide

Dans le cas de l'expérience en visualisation ultra-rapide, le laser de sonde Hélium-Néon est remplacé par une source de lumière incohérente émettant une lumière blanche (Figure 96). L'intérêt est d'augmenter la zone éclairée et d'éviter les interférences ou speckle se produisant

avec une source cohérente, telles que celles obtenues avec un laser Nd:YAG émettant à 532 nm. La caméra ultra rapide Photron Fastcam APX-RS est placée derrière l'échantillon et l'acquisition des images est réalisée à une fréquence de 4200 Hz, ce qui est un compromis entre la résolution des pixels et la vitesse d'acquisition.

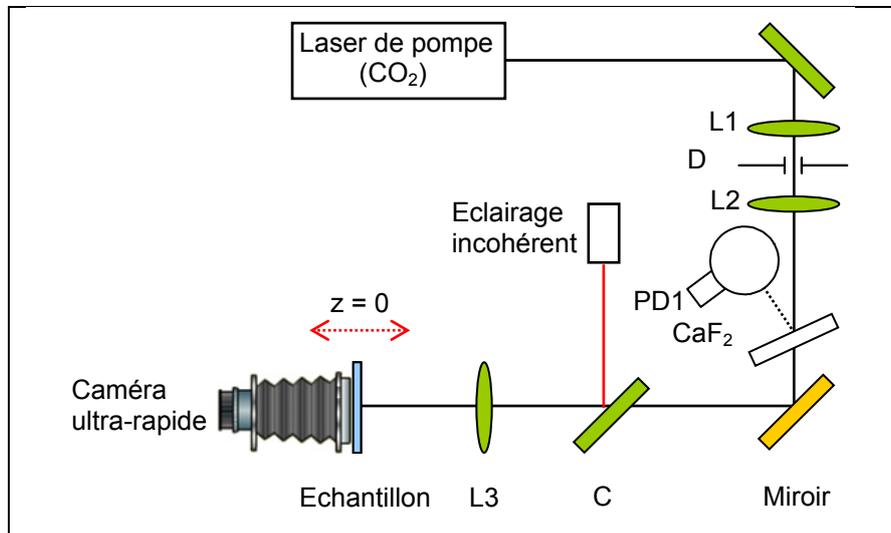


Figure 96 : représentation schématique du montage de visualisation ultra-rapide

Ce montage de visualisation ultra-rapide a été également utilisé pour observer l'apparition de la lentille thermique non pas en vision directe mais en vision transverse. Une cellule a été spécialement utilisée pour cette visualisation. La caméra est alors placée perpendiculairement au rayonnement infrarouge comme indiqué sur la Figure 97.

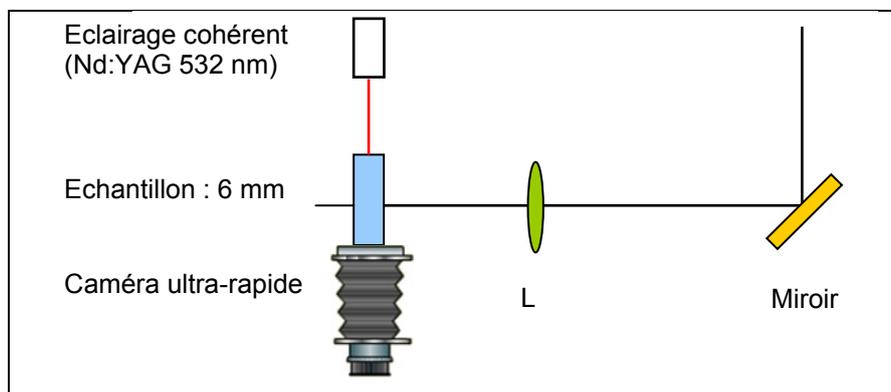


Figure 97 : montage de visualisation ultra-rapide en vision transversale

### I. B. 1. Banc n°2 : $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$ , $t_p = 500 \mu\text{s}$

Le banc n°2 présente deux différences majeures par rapport au banc n°1 : la longueur d'onde émise par le laser est de 10,25  $\mu\text{m}$  et non plus de 10,6  $\mu\text{m}$ . Cette valeur a pu être ajustée grâce au réseau placé dans la cavité.

Elle correspond au maximum de transmission du chloroforme dans la bande III, relevé sur le spectre obtenu par spectrophotométrie FTIR en Figure 53 du chapitre II. Ainsi il a été possible de réaliser des mesures pour une absorption faible du chloroforme ( $2,3 \text{ cm}^{-1}$  à  $10,25 \mu\text{m}$ )

La seconde différence concerne la durée d'impulsion qui est de  $500 \mu\text{s}$  avec un profil temporel en créneau. En effet, le laser  $\text{CO}_2$  Edinburgh est un laser continu présentant une grande stabilité dans lequel nous « découpons » des impulsions au moyen d'une roue en rotation présentant une fente.

Le montage du banc optique est présenté en Figures 98 et 99 pour une configuration en close Z-scan.

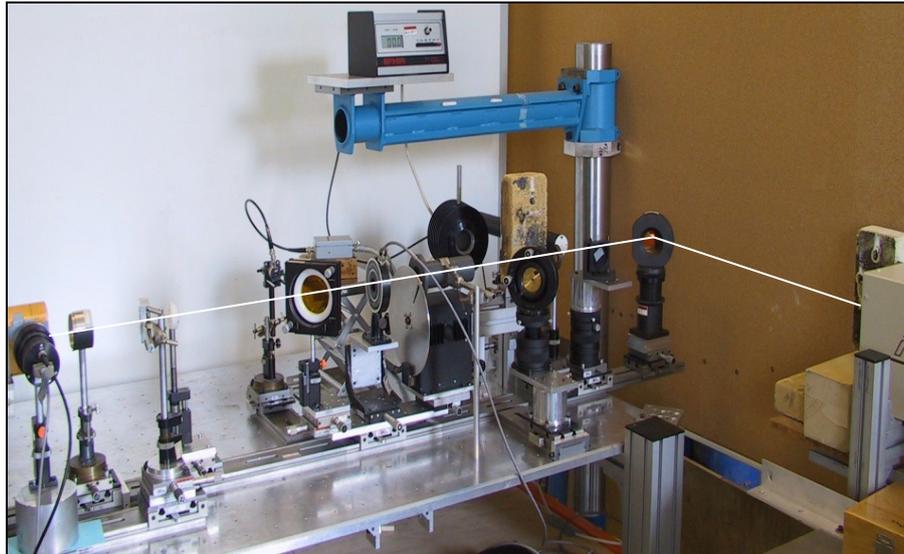


Figure 98 : banc optique à  $10,25 \mu\text{m}$  en configuration close Z-scan

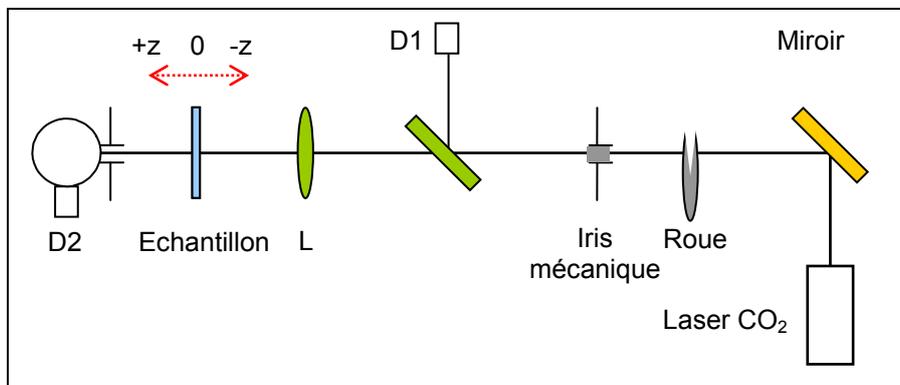


Figure 99 : représentation schématique du banc optique à  $10,25 \mu\text{m}$  en configuration close Z-scan

#### Réalisation d'un profil impulsionnel à partir d'un laser continu

L'ensemble des résultats présentés est évalué à  $\pm 5\%$ . Des impulsions de  $500 \mu\text{s}$  sont générées par l'utilisation d'une roue métallique dans laquelle une ouverture a été réalisée.

La fréquence de rotation de la roue ainsi que la largeur de fente ont été adaptés afin d'obtenir des impulsions de  $500 \mu\text{s}$ .

$$V = \omega \cdot R = 2\pi \cdot f \cdot R \quad (7)$$

Avec :

$V$  : vitesse de rotation instantanée

$f$  : fréquence de rotation de la roue

$R$  : rayon de la roue

Cette durée d'impulsion est atteinte pour  $R = 10$  cm ;  $f = 33$  Hz ; et une fente d'ouverture 1 cm au niveau du passage du faisceau. Ce système ne permet pas d'avoir des impulsions isolées puisque le rayonnement traverse la roue à chaque rotation, c'est-à-dire toutes les 33 ms. Nous plaçons donc un iris mécanique à la sortie de la roue dont l'ouverture est synchronisée avec la voie « trigger » de l'oscilloscope. Il a ainsi été possible d'obtenir des impulsions d'une durée de 500  $\mu$ s toutes les 3 s. Le profil temporel d'une impulsion ainsi créée est donné en Figure 100.

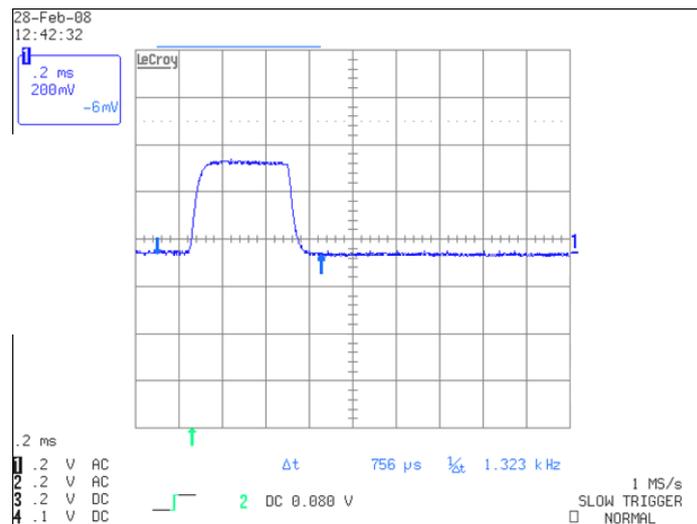


Figure 100 : profil temporel d'une impulsion avec le laser Edinburgh

### Energie moyenne par impulsion

La reproductibilité en énergie des impulsions est très bonne : en effet, elle dépend de la stabilité du laser, qui est proche de 95% pour ce laser quasi-continu. Avec une puissance dans le créneau de 20 W et une durée d'impulsion de 500  $\mu$ s, l'énergie arrivant sur l'échantillon est de 10 mJ par impulsion. Le waist  $w_0$  au niveau du point focal pour ce laser est égal à 95  $\mu$ m.

La puissance crête par impulsion au niveau du point focal est alors de  $70 \cdot 10^3$  W.cm<sup>-2</sup>.

### I. B. 2. Mise au point de la cellule de mesure

Afin d'étudier le comportement non linéaire des suspensions, une cellule de mesure a été spécialement conçue à l'ISL. Les solvants contenus pouvant être agressifs, cette dernière doit avant tout être étanche. Ses constituants doivent également être inertes vis-à-vis des solvants, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas se décomposer à leur contact. Ces cellules de mesure ont en effet accueilli des solvants plusieurs mois durant.

Une autre contrainte, concerne le choix des fenêtres, qui doivent être transparentes dans l'infrarouge, résister à des densités de puissance crête importantes sans être endommagées et ne pas présenter de comportement non linéaire entre 8 et 12  $\mu$ m dans le domaine de puissance étudié.

Des mesures de seuil d'endommagement sur le laser Lumonics (Banc n°1) ont donc été réalisées et la synthèse de ces résultats est présentée en Tableau 17. Le calcul du seuil

d'endommagement est réalisé en prenant en compte l'énergie effective, c'est-à-dire les 1/6 de l'énergie totale de l'impulsion présente dans le pic principal (hypothèse).

Fenêtre	Energie totale de l'impulsion (J)	Seuil d'endommagement		
		Energie dans le pic $E_p=1/6 E_{TOT}$ (J)	Fluence $F=2E_p/S$ ( $J.cm^{-2}$ )	Densité de puissance crête ( $W.cm^{-2}$ )
NaCl	$6,5.10^{-3}$	$1,08.10^{-3}$	4,8	$3.10^7$
KCl	$11.10^{-3}$	$1,8.10^{-3}$	8,2	$5.10^7$
ZnSe	$2.10^{-3}$	$3,3.10^{-4}$	1,5	$9,2.10^6$

**Tableau 17 : seuils d'endommagement des fenêtres**

Les fenêtres en ZnSe présentent une tenue au flux faible. Notre choix s'est donc porté sur des fenêtres en KCl, présentant un endommagement mesuré expérimentalement à partir de 11 mJ lorsque l'échantillon est au point focal. Ces dernières fenêtres sont hygroscopiques, ce qui nécessite de les conserver dans une atmosphère sèche et qui interdit l'utilisation de solvants aqueux.

La densité de puissance crête sur le banc n°2 est nettement plus faible puisqu'elle est de l'ordre de  $70.10^3 W.cm^{-2}$  pour des impulsions de 10 mJ. Toutes les fenêtres peuvent donc être employées sur le banc n°2.

L'épaisseur de liquide traversé doit être choisie de telle sorte qu'elle soit inférieure à la longueur de diffraction (longueur de Rayleigh) du faisceau focalisé (Figure 101). Cette condition sur l'épaisseur de liquide traversée n'est pas anodine : cela signifie que l'effet non linéaire n'influe pas sur la propagation du faisceau. Dans le cas d'un milieu épais, la propagation du faisceau à l'intérieur du milieu modifie la structure du déphasage. Un milieu est donc mince lorsque l'on peut négliger la divergence naturelle du faisceau laser au cours de sa propagation dans le milieu. La longueur caractéristique de diffraction est obtenue par la relation suivante :

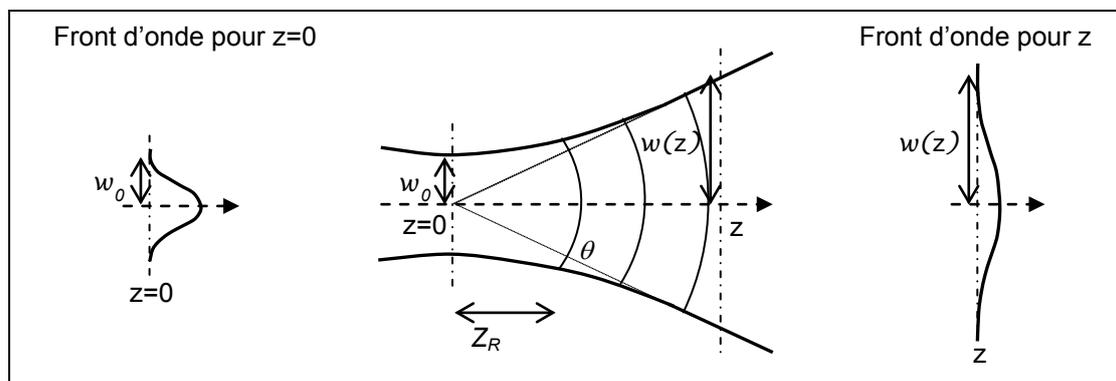
$$Z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda} \quad (8)$$

Avec :

$Z_R$  : longueur caractéristique de diffraction (longueur de Rayleigh)

$w_0$  : waist au point focal

$\lambda$  : longueur d'onde du laser



**Figure 101 : calcul de la longueur de Rayleigh en fonction des paramètres de faisceau**

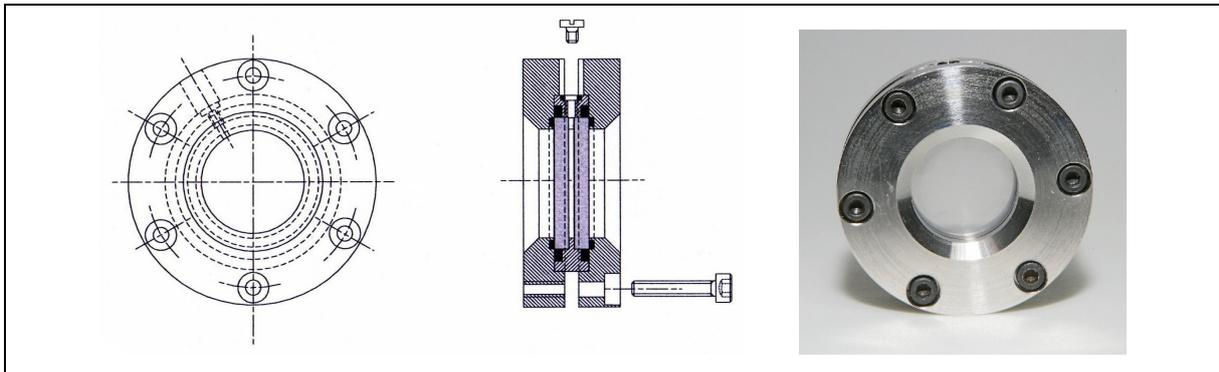
Avec un waist égal à  $120\ \mu\text{m}$  et une longueur d'onde de  $10,6\ \mu\text{m}$  pour le banc n°1, la longueur  $Z_R$  correspondante est égale à  $4,2\ \text{mm}$ .

Avec un waist égal à  $95\ \mu\text{m}$  et une longueur d'onde de  $10,25\ \mu\text{m}$  pour le banc n°2, la longueur  $Z_R$  correspondante est égale à  $2,7\ \text{mm}$ .

Afin d'être dans des conditions de milieu « fin », l'épaisseur de liquide traversée par le faisceau laser doit être inférieure à cette valeur, ce qui est bien le cas avec une épaisseur de  $1\ \text{mm}$ .

La cellule développée présente les caractéristiques suivantes (Figure 102) :

- fenêtres en KCl de  $3\ \text{mm}$  d'épaisseur
- épaisseur de liquide traversé de  $1\ \text{mm}$
- bagues métalliques
- joints d'étanchéité en Viton
- orifice de remplissage pouvant laisser passer des canules de  $400\ \mu\text{m}$  de diamètre, bouché au moyen d'une vis.



**Figure 102 : schéma et photo de la cellule de mesure développée à l'ISL**

#### Procédure standard de préparation des échantillons

Afin d'assurer la répétabilité dans la préparation des suspensions, elles ont été préparées de la manière suivante :

Une quantité définie de nanomatériaux (entre  $1\ \text{mg}$  et  $6\ \text{mg}$  suivant l'effet recherché) a été ajoutée à  $20\ \text{g}$  de solvant dans un pilulier, puis placée aux ultrasons durant  $15\ \text{minutes}$  afin de séparer au mieux les agrégats. La suspension est prélevée au moyen d'une seringue de verre équipée d'une canule en métal de  $400\ \mu\text{m}$  de diamètre. L'injection dans la cellule est immédiatement réalisée, ce qui constitue le temps initial pour les mesures (noté  $t_0$ ). Le spectre de transmission de la cellule est enregistré au moyen d'un spectrophotomètre. Ceci permet, entre autres, de valider la transmission linéaire initiale, qui doit être égale pour tous les échantillons.

#### **I. B. 3. Validation des bancs expérimentaux**

L'unique solvant utilisé dans la littérature pour la mise en évidence de phénomènes non linéaires à  $10,6\ \mu\text{m}$  est le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) qui possède une structure linéaire.

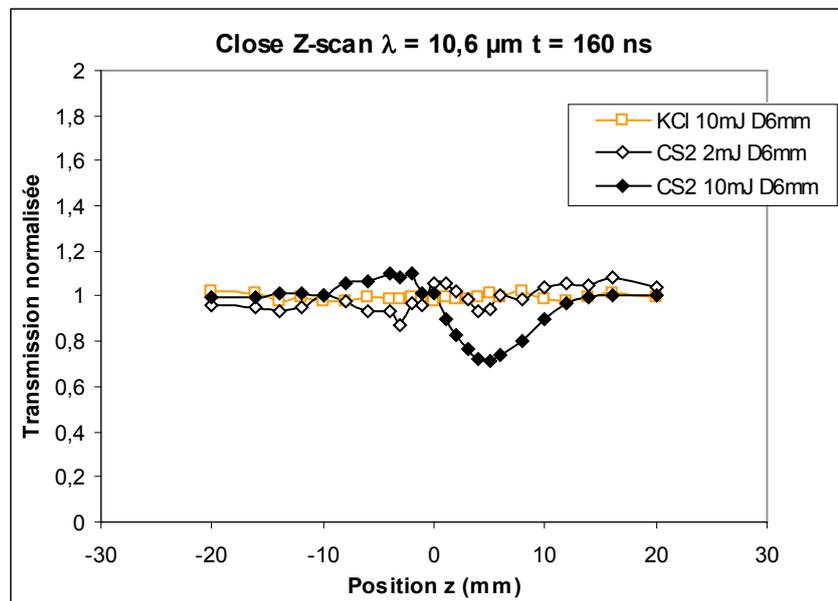
Pour des impulsions ultracourtes, le mécanisme dominant pour la réfraction non linéaire est l'effet de réorientation moléculaire également connu sous le nom d'effet Kerr. Pour les impulsions plus longues, les non linéarités ont une origine thermodiffusive ou électrostrictive <sup>11</sup>.

Les paramètres que nous pouvons faire varier sont :

- l'énergie incidente (2 mJ ou 10 mJ)
- l'ouverture du diaphragme placé juste devant le détecteur (6 mm ou 10 mm)

La validation des bancs expérimentaux a été réalisée avec le solvant de référence pour l'infrarouge entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ , le disulfure de carbone, largement étudié et tabulé dans la littérature.

Nous avons donc placé du disulfure de carbone dans une cellule d'épaisseur 1 mm. Un diaphragme possédant une ouverture de 6 mm est fixé devant le détecteur, lui-même placé en champ lointain. La mesure Z-scan est réalisée pour des énergies arrivant sur l'échantillon égales à 2 mJ et 10 mJ (Figure 103).



**Figure 103 : mesure en open Z-scan sur le  $\text{CS}_2$  pour des énergies égales à 2 et 10 mJ**

Une mesure de contrôle réalisée sur les fenêtres en l'absence de solvant a permis de confirmer qu'elles ne présentent pas de comportement non linéaire. Pour des énergies incidentes égales à 2 mJ, aucune variation significative de la transmission n'est observée. Cette énergie n'est donc pas suffisante pour générer des non linéarités dans le disulfure de carbone. En revanche, lorsque l'énergie incidente est égale à 10 mJ, une courbe possédant un profil pic-vallée est obtenue (Figure 103). Ceci peut être corrélé avec les résultats obtenus dans la littérature pour des impulsions à 10,6  $\mu\text{m}$  de 300 ns <sup>2</sup> et permet ainsi de valider les bancs expérimentaux même s'ils seront utilisés ultérieurement avec le chloroforme.

<sup>11</sup> Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond pulses: application to  $\text{CS}_2$ , M. Falconieri, G. Salvetti, Appl. Phys. B, 1999, 69

<sup>2</sup> High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, M. Sheik-bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, Optics letters, 1989, 14, 17

## **II. Mise en évidence des phénomènes non linéaires sur les suspensions de nanomatériaux**

Dans la suite de cette étude, nous travaillerons désormais avec le chloroforme. Les abréviations de tous les échantillons candidats testés en limitation optique ont été rassemblées dans le Tableau 16 du chapitre II précédent. Les critères de sélections de ces matériaux ont été détaillés dans le chapitre II. Tous les matériaux n'ayant pu être systématiquement testés et comparés dans toutes les configurations, nous avons dû sélectionner certaines catégories de matériaux. Nous avons ainsi testé l'effet du solvant, l'effet de la présence des nanotubes de carbone, l'effet de la température de calcination jouant sur la cristallinité, l'effet de la nature des matériaux, l'influence du type de synthèse sol-gel, l'influence de la concentration des nanomatériaux en suspension et la stabilité dans le temps.

### **II. A. Réponse des échantillons par l'open Z-scan**

#### **II. A. 1. Etude des suspensions : $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$ , $E = 10 \text{ mJ}$ , $t_p = 500 \mu\text{s}$**

Compte-tenu de l'utilisation d'un laser quasi-continu, les écarts des transmissions relevées pour chaque mesure sont très faibles et de l'ordre de 1%.

Une première discrimination sur l'efficacité des particules en suspension a été réalisée sur le banc Edinburgh présenté précédemment. Les masses de nanoparticules initialement introduites dans le chloroforme sont indiquées dans le Tableau 18. Les futures suspensions sont ensuite placées 15 minutes aux ultrasons. Puis la cellule de mesure est remplie à l'aide d'une seringue et cette étape constitue le  $t_0$ . Les mesures présentées dans la partie suivante ont été enregistrées juste après avoir injecté les suspensions dans la cellule.

Après introduction de la suspension dans la cellule de mesure, la mesure Z-scan est réalisée. Le signal transmis par l'échantillon est collecté sur un détecteur et tracé en fonction de la position  $z$  de l'échantillon par rapport au point focal de la lentille de focalisation (Figure 104). Ce signal est normalisé en prenant pour référence la valeur de la transmission relevée loin du point focal et en l'absence de phénomènes non linéaires.

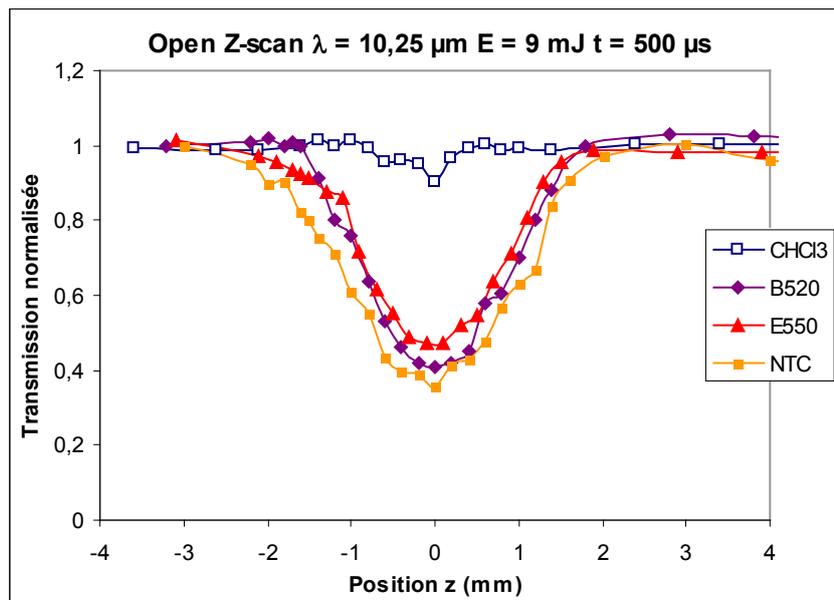
#### **Comparaison des suspensions contenant des nanomatériaux à morphologie unidimensionnelle**

Dans un premier temps, nous avons mesuré et comparé les propriétés non linéaires des matériaux B520 et E550, retenus dans le chapitre II au vu de leurs caractérisations et propriétés physico-chimiques. Rappelons que ces échantillons ont la particularité de présenter une morphologie unidimensionnelle. Ils seront par conséquent comparés aux nanotubes de carbone (NTC) commerciaux (Figure 104).

Les matériaux carbonés sont très absorbants dans l'infrarouge. Afin de comparer des suspensions présentant une transmission linéaire équivalente, la quantité de nanomatériaux a été ajustée pour chaque suspension et la masse de nanotubes de carbone multifeuillets finalement introduite est de 1 mg.

Solvant	Particules	Description	Masse particules
CHCl <sub>3</sub>	-	-	0 mg
CHCl <sub>3</sub>	B520	Nanocomposite mixte Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NTC calciné à 520°C	11 mg
CHCl <sub>3</sub>	E550	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calciné à 550°C	11 mg
CHCl <sub>3</sub>	NTC	Nanotubes de carbone commerciaux	1 mg

**Tableau 18 : récapitulatif des mesures Z-scan réalisées sur trois suspensions de nanoparticules dans le chloroforme**



**Figure 104 : mesure en open Z-scan sur des suspensions contenant des nanotubes de carbone (NTC), du pentoxyde de niobium (E550) et le nanocomposite (B520)**

L'ensemble des résultats de chute de transmission pour  $z = 0$  (échantillon au point focal de la lentille) sont rassemblés dans le Tableau 19.

Solvant	Particules	Chute de Transmission ( $\lambda=10,25 \mu\text{m}$ )
CHCl <sub>3</sub>	-	10%
CHCl <sub>3</sub>	B520	60%
CHCl <sub>3</sub>	E520	53%
CHCl <sub>3</sub>	NTC	65%

**Tableau 19 : récapitulatif des chutes de transmission relevées sur les courbes Z-scan pour les suspensions de nanoparticules dans le chloroforme**

Le relevé de la courbe Z-scan du chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) montre qu'il présente une faible chute de transmission à 10,25  $\mu\text{m}$ . En revanche, l'introduction d'éléments tels que des nanoparticules d'oxyde de niobium (suspension E550), les nanocomposites Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTC (suspension B520) ou encore des nanotubes de carbone multifeuillets (suspension NTC) conduit à une chute importante du signal arrivant sur le détecteur. Les nanotubes de carbone conduisent à une chute de transmission un peu plus importante que le nanocomposite B520, lui-même plus efficace que le pentoxyde de niobium seul (E550). C'est également le matériau le plus absorbant.

Estimation de l'élévation de température du solvant dans le cône de focalisation

Nous sommes dans le cas du régime adiabatique qui s'applique pour les matériaux possédant une absorption faible et pour des durées d'irradiation courtes (ns). Il est donc possible d'utiliser la relation de l'enthalpie qui permet de faire une estimation de l'élévation de température lors d'une impulsion laser. L'enthalpie est une fonction d'état extensive de la thermodynamique, dont la variation permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation à pression constante d'un système thermodynamique.

Dans notre cas, la variation d'enthalpie est égale à l'énergie absorbée.

$$\Delta H = mC_p \Delta T = E \quad (9)$$

Avec :

$\Delta H$  : variation d'enthalpie du système

$m$  : masse impliquée dans la réaction

$C_p$  : capacité calorifique

$\Delta T$  : variation de température au cours de la réaction

$E$  : énergie absorbée

Dans le cône de focalisation au niveau du point focal, le faisceau laser peut être considéré comme parallèle et le liquide concerné par l'échauffement est compris dans un cylindre.

$L_{eff}$  : longueur effective de l'échantillon, donnée par la relation suivante :

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha \cdot L)}{\alpha} \quad (10)$$

Avec :

$\alpha$  : coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon, mesurée par spectrophotométrie IR

$L$  : épaisseur de l'échantillon

Pour  $\alpha_{10,25\mu m} = 2,2 \text{ cm}^{-1}$  ;  $L = 1 \text{ mm}$ , la longueur effective de l'échantillon est égale à 0,09 cm et la taille du waist mesurée est de 95  $\mu\text{m}$ .

Par conséquent le volume effectif de liquide compris dans le cône de focalisation est de  $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$ . D'après les mesures d'absorption à l'aide du spectrophotomètre et d'énergie loin du point focal en présence puis en l'absence de la cellule remplie de chloroforme, il s'avère que celle-ci absorbe 25% de l'énergie incidente du fait de son coefficient d'absorption à 10,25  $\mu\text{m}$ .

Une mesure de l'énergie à l'entrée de la cellule nous indique que l'énergie incidente est de 10mJ et est diminuée de 25% à la sortie, loin du point focal. Ces résultats sont corroborés avec la mesure réalisée en spectrophotométrie infrarouge. Considérons donc une énergie absorbée de 2,5 mJ, avec  $C_p = 1,45 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $\rho_{CHCl_3} = 1,48 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Avec ces données, on obtient :

$$\Delta T_{CHCl_3} = 45^\circ\text{C}$$

La variation de température dans le cône de focalisation formé par le waist au cours d'une impulsion de 500  $\mu$ s du système serait de l'ordre de 45°C.

Ce calcul suppose que cette augmentation de température est instantanée et homogène dans le volume de focalisation, en négligeant la diffusion thermique. Localement, cette augmentation de température pourrait donc être ponctuellement encore plus importante.

La température de vaporisation du chloroforme étant égale à 62°C, la température dans la cellule avant impulsion étant de 22°C, une augmentation de température de 45°C suffit pour provoquer la vaporisation du solvant. Ainsi, un des mécanismes non linéaire proposé peut être la diffusion non linéaire par formation de bulles de solvant. L'énergie incidente de 10mJ est donc suffisante et confirme l'hypothèse de formation de bulles de solvant.

### Apport des nanoparticules

L'amplitude de la chute de transmission étant nettement amplifiée par la présence de nanoparticules, cela permet d'affirmer qu'elles apportent une contribution notable à l'échauffement du solvant et à l'apparition de micro-bulles. La présence de ces particules augmente la valeur du coefficient d'absorption du milieu. Nous supposons donc que les nanoparticules en suspension absorbent le rayonnement et le restituent sous forme de chaleur au liquide environnant, créant ainsi des points chauds.

### **II. A. 2. Etude des suspensions $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ; $E = 2\text{mJ}$ ; $t_p = 160 \text{ ns}$**

La reproductibilité des impulsions de ce laser étant de l'ordre de 5%, chaque point obtenu est le résultat de la moyenne des transmissions relevées pour 10 impulsions, en ayant soustrait les deux valeurs extrêmes.

La quantité de nanoparticules à mettre en suspension est pesée puis introduite dans un pilulier (1 mg, 3 mg, ou encore 6 mg). 20 g de solvant sont ensuite ajoutés et le pilulier est bouché. Les futures suspensions sont ensuite placées 15 minutes aux ultrasons. Puis la cellule de mesure est remplie à l'aide d'une seringue et cette étape constitue le  $t_0$ . Les mesures présentées dans la partie suivante ont été enregistrées juste après avoir injecté les suspensions dans la cellule (Tableau 20).

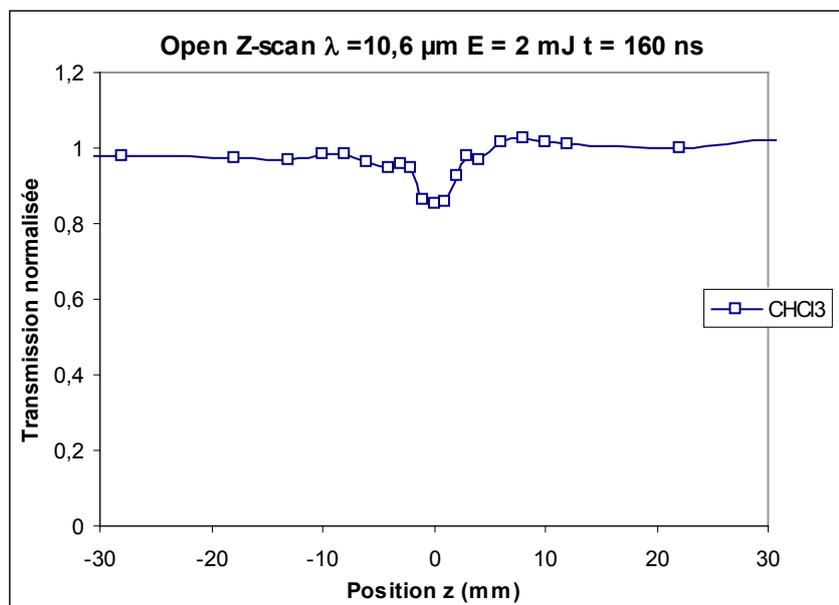
Solvant	Particules	Description	Masse particules
CHCl <sub>3</sub>	-		0
	NTC	Nanotubes de carbone commerciaux	1 mg
	NTC520	Nanotubes de carbone commerciaux calcinés à 520°C	1 mg
	B120	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique + nanotubes de carbone, procédé non hydrolytique (sans eau initialement introduite)	3 mg
	B520		3 mg
	ZnSe	Sélénure de Zinc (commercial)	3 mg

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde de fer III (commercial)	
	CA	Charbon actif commercial	3 mg
	A120	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique, procédé non hydrolytique (sans eau initialement introduite)	3 mg
	C120	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide acétique + agent porogène (PEG), procédé non hydrolytique	3 mg
	E120	Précurseur alcoxyde de niobium + complexant acide salicylique, procédé non hydrolytique	3 mg

**Tableau 20 : récapitulatif des mesures Z-scan réalisées sur les suspensions de nanoparticules**

II. A. 2. a. Effet du solvant

Une mesure en open Z-scan a été réalisée sur le solvant seul afin d'étudier son comportement sur le banc n°1 (Figure 105).



**Figure 105 : mesure en open Z-scan sur le chloroforme**

Pour des impulsions de 160 ns d'énergie totale 2 mJ, le chloroforme présente une chute de transmission de près de 20% au niveau du point focal.

Si l'on reprend le calcul exposé dans la partie II. A. 1 pour le chloroforme, en prenant en compte les différences suivantes compte-tenu du profil temporel de l'impulsion :

- la mesure de l'énergie à l'entrée de la cellule nous indique que l'énergie incidente est de 2 mJ et est diminuée de 70% à la sortie du fait de la forte absorbance du chloroforme à 10,6 μm, loin du point focal. Ces résultats sont corroborés avec la mesure réalisée en spectrophotométrie infrarouge

- un coefficient d'absorption  $\alpha_{10,6\mu m} = 9,7 \text{ cm}^{-1}$

- un waist de 120  $\mu\text{m}$  et une longueur effective de 0,64 mm formant un volume de focalisation égal à  $2,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$

Considérons donc une énergie absorbée de 1,4 mJ, avec  $C_p = 1,45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

On obtient :

$$\Delta T_{\text{CHCl}_3} = 23^\circ\text{C}$$

La variation de température dans le cône de focalisation formé par le waist au cours d'une impulsion du laser au système serait de l'ordre de  $23^\circ\text{C}$ .

Ce calcul suppose que cette augmentation de température est instantanée et homogène dans le volume de focalisation, en négligeant la diffusion thermique et la variation de pression. Localement, cette augmentation de température pourrait donc être encore plus importante.

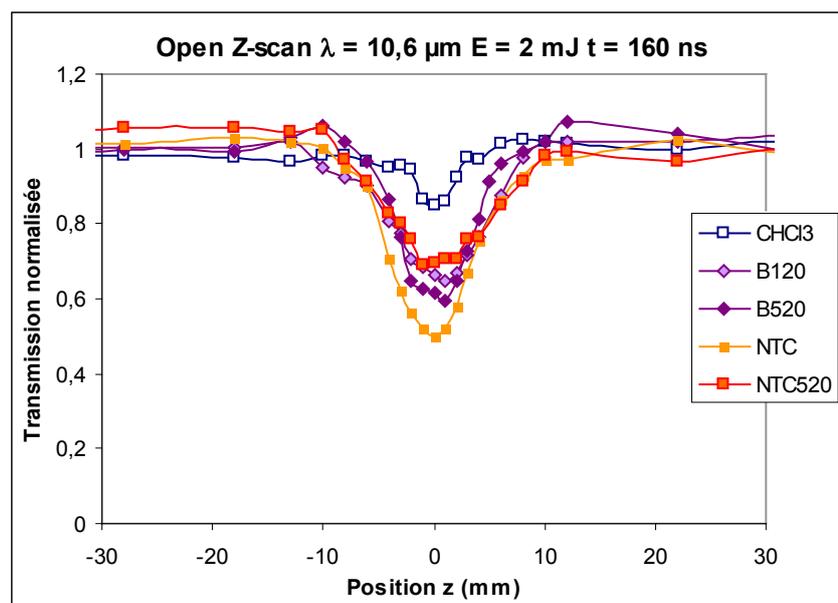
D'après ces calculs, l'élévation de température ne semble pas être suffisante pour atteindre la température de vaporisation du chloroforme pour des énergies incidentes égales à 2mJ.

Cependant, la présence d'impuretés en suspension dues au solvant pourrait augmenter localement sensiblement l'absorption ce qui conduirait à la formation de microplasmas. Nous ne calculerons pas cet échauffement mais il est probable qu'il soit localement supérieur à  $40^\circ\text{C}$  ce qui permettrait d'atteindre les  $62^\circ\text{C}$  nécessaires à la vaporisation du solvant et par conséquent à l'apparition d'une diffusion non linéaire par formation de bulles de solvant : ceci pourrait expliquer le faible effet non linéaire obtenu avec le chloroforme seul.

De plus, nous avons considéré que tous les paramètres thermodynamiques sont constants, hors le coefficient d'absorption varie linéairement avec la température.

#### II. A. 2. b. Comparaison des suspensions contenant des nanomatériaux à base de NTC. Influence de la température de calcination

En Figure 106 sont rassemblés les résultats de mesures Z-scan obtenus sur différentes suspensions contenant des nanotubes de carbone.



**Figure 106 : mesure Z-scan sur les composés contenant des nanotubes de carbone (nanotubes commerciaux et nanocomposite  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTC}$ )**

La chute de transmission relevée au point focal est de 50% pour les nanotubes de carbone commerciaux non calcinés et de 30% pour les nanotubes de carbone calcinés à 520°C. On note cependant que la concentration des nanotubes de carbone est trois fois moins importante que celle du composite (1 mg et 3 mg respectivement). Les matériaux composites Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTC issus de la synthèse B présentent une chute de transmission comprise entre 30% et 40%. En comparaison avec la chute de transmission de 20% pour le solvant seul, on en déduit que l'introduction de ces nanomatériaux unidimensionnels augmente considérablement les effets non linéaires, qui se traduisent par une chute de transmission notable au niveau du point focal pour  $z = 0$ .

Il semblerait que la température de calcination soit un paramètre essentiel dans l'efficacité non linéaire. Comme présenté en Figure 67 (droite) du Chapitre II, les nanotubes de carbone calcinés à 520°C sont partiellement dégradés et on constate avec les résultats de la Figure 22 que la chute de transmission est plus importante pour les nanotubes non calcinés (50%) que pour les nanotubes calcinés (30%). Cependant, la différence de chute de transmission entre le composé B calciné à 120°C et 520°C est de 10%. Rappelons que ce composé ne contient que 10% de nanotubes de carbone en masse, l'effet de la calcination a donc une conséquence moindre sur l'absorption linéaire de ces échantillons.

Les échantillons issus des synthèses B et les NTC ont en commun leur morphologie tubulaire avec une symétrie de révolution. Lors de la calcination à 520°C, la morphologie des nanotubes de carbone est partiellement détruite, ce qui se traduit par un comportement non linéaire plus faible.

L'hypothèse annoncée précédemment sur la formation de microplasmas sur impuretés semble être confirmée par les résultats des Figures 106 et suivantes (107 à 112). La présence de nanoparticules en suspension augmente l'effet non linéaire par rapport au solvant seul.

II. A. 2. c. Comparaison des suspensions contenant des nanomatériaux issus des différentes synthèses utilisant l'alcoxyde comme précurseur. Echantillons non cristallisés, non calcinés

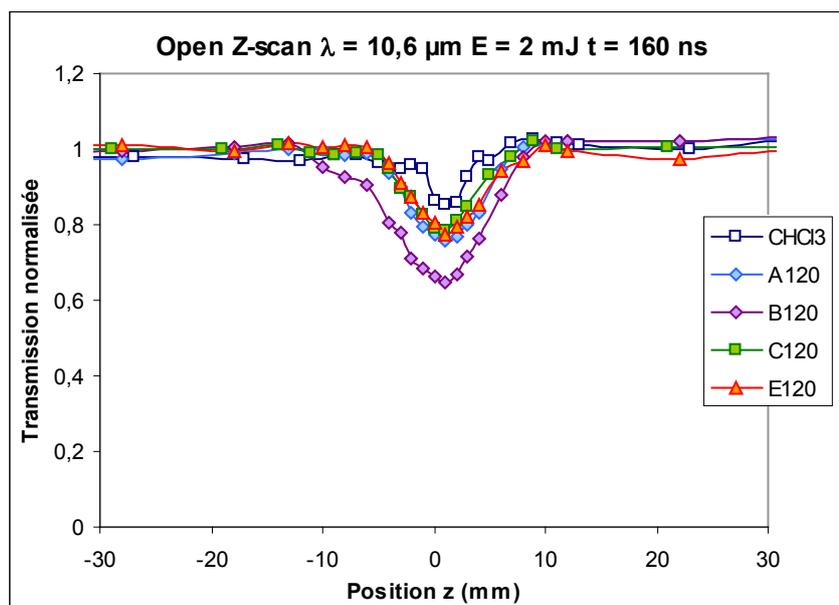


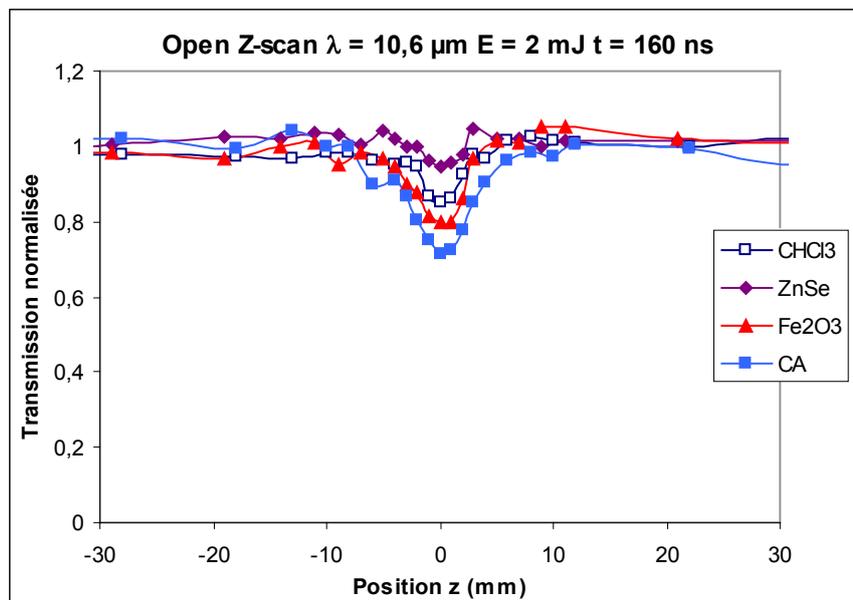
Figure 107 : mesure Z-scan sur les composés A, B, C et E non calcinés

Les mesures présentées en Figure 107 sont réalisées sur des suspensions contenant le pentoxyde de niobium issu des différentes synthèses présentées dans le chapitre II utilisant le pentoxyde de niobium comme précurseur, à l'exception de la synthèse E qui conduisait à une suspension très instable. Les poudres sont séchées à 120°C et les suspensions A120, C120 et E120 présentent une chute de transmission maximale identique de l'ordre de 25%, supérieure à celle du chloroforme seul, mais moins importante que celle obtenue sur la suspension du nanocomposite B120. La présence de nanotubes de carbone associés à  $Nb_2O_5$  semble augmenter considérablement l'effet non linéaire et donc la chute de transmission de l'énergie arrivant sur le détecteur. Ce nanocomposite présente la plus grande non linéarité, il possède à la fois les propriétés des nanotubes de carbone et la stabilité du pentoxyde de niobium. Cependant, nous avons vu précédemment (Figure 106), qu'une calcination de ce composite conduisant à une meilleure cristallinité de  $Nb_2O_5$  (cas de l'échantillon composite B) exaltait encore davantage les propriétés non linéaires par rapport au matériau amorphe.

#### II. A. 2. d. Influence de la nature des nanomatériaux en suspension

Les matériaux synthétisés à base de  $Nb_2O_5$  ont été comparés avec des matériaux commerciaux de nature différente ne contenant pas d'oxyde de niobium.

Les résultats présentés en Figure 108 ont été obtenus sur des suspensions contenant des poudres de séléniure de zinc ( $ZnSe$ ), d'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) et de charbon actif (CA). Ce dernier cas nous permet également de comparer l'influence de la morphologie des nanomatériaux carbonés. En effet, le CA présente une morphologie granulaire classique, totalement différente de celle des nanotubes de carbone unidimensionnels.



**Figure 108 : mesure Z-scan sur divers matériaux**

La suspension contenant le charbon actif est celle qui présente la chute de transmission la plus importante (30%) cependant inférieure à celle des nanotubes de carbone commerciaux (50%).

En revanche, la suspension contenant le ZnSe est celle qui présente la chute de transmission la moins importante. Ce résultat n'est pas surprenant puisque ce matériau est couramment utilisé dans ce domaine de longueur d'onde au regard de son coefficient d'absorption extrêmement faible. La présence de particules de ZnSe ne peut donc pas contribuer à la formation de points chauds dans la suspension lors de l'impulsion laser. La présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  conduit à un comportement non linéaire intermédiaire.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau 22. On rappelle que ZnSe, CA et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  possèdent des surfaces spécifiques de  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### II. A. 2. e. Influence de la « concentration » des nanomatériaux en suspension

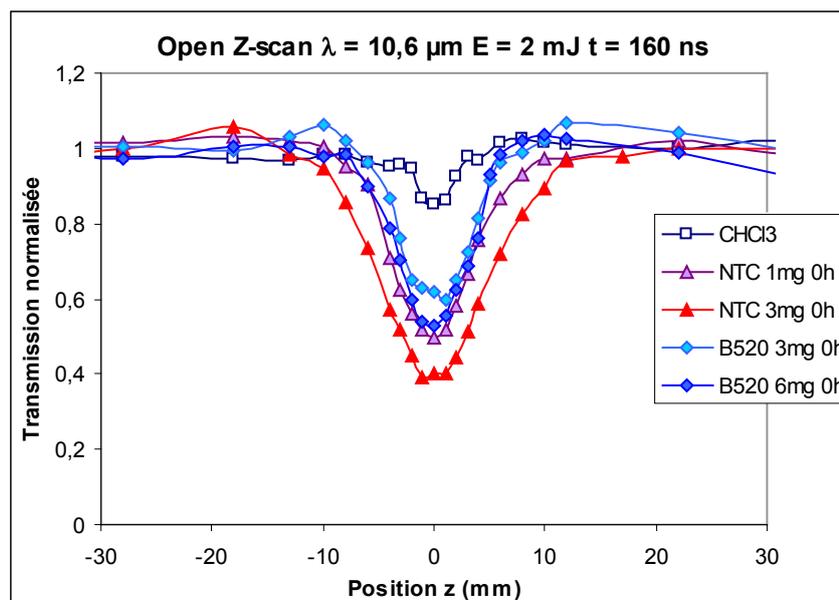
L'influence de la concentration des nanomatériaux en suspension n'a été testée que sur les deux types de matériaux qui présentaient les chutes de transmission les plus intéressantes : les matériaux composites  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTC}$  calcinés à  $520^\circ\text{C}$  et les nanotubes de carbone commerciaux.

Les mesures suivantes ont été réalisées sur une suspension de nanotubes de carbone à deux concentrations différentes (1 mg et 3 mg de poudre introduite dans 20 g de chloroforme) et sur la suspension du nanocomposite B520 à deux concentrations également (3 mg et 6 mg de poudre introduite dans 20 g de chloroforme). Comme dans la partie précédente, les mesures Z-scan ont été réalisées dès l'arrêt des ultrasons (Tableau 21).

Solvant	Particules	Masse particules introduites
$\text{CHCl}_3$	NTC	1 mg
$\text{CHCl}_3$	NTC	3 mg
$\text{CHCl}_3$	B520	3 mg
$\text{CHCl}_3$	B520	6 mg

**Tableau 21 : récapitulatif des mesures Z-scan réalisées sur des suspensions de nanoparticules à différentes concentrations**

La chute de transmission est d'autant plus importante que la quantité de nanoparticules introduites dans la suspension est élevée (Figure 109). Cependant il n'y a pas de relation de proportionnalité entre la quantité de matière introduite et l'effet non linéaire mesuré. Ceci confirme le fait que toutes les particules introduites ne contribuent pas à l'effet non linéaire. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'une concentration trop importante en nanoparticules peut conduire à leur agrégation et/ou à leur sédimentation. Ainsi, les plus grosses particules ne se trouvent plus en suspension et ne contribuent donc pas au phénomène non linéaire.



**Figure 109 : mesure Z-scan sur les nanotubes de carbone en suspension pour 1 et 3 mg introduits**

L'ensemble de ces résultats résumant l'influence de la morphologie, de la température de calcination (ou de la cristallisation), de la nature et de la concentration des matériaux en suspension est synthétisé dans le Tableau 22 et sera discuté plus en détail dans la partie III : corrélation entre les propriétés optiques et les propriétés physico-chimiques des nanoparticules.

Particules	Masse particules introduites	Chute de Transmission( $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ )
Solvant seul	-	15-20%
NTC	1 mg	50%
NTC520	1 mg	30%
B120	3 mg	30%
B520	3 mg	40%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3 mg	
ZnSe	3 mg	10%
Charbon actif	3 mg	20%
A120	3 mg	20%
C120	3 mg	20%
E120	3 mg	20%
NTC	1 mg	50%
NTC	3 mg	70%
B520	3 mg	40%
B520	6 mg	50%

**Tableau 22 : récapitulatif des chutes de transmission relevées sur les courbes Z-scan**

II. A. 2. f. Influence de la stabilité des suspensions

La stabilité des suspensions au cours du temps est étudiée en réalisant des mesures Z-scan à des intervalles de temps réguliers. Il s'agit d'une stabilité à relativement court terme, qui complète les mesures réalisées par granulométrie et spectrophotométrie UV-Visible présentées dans le Chapitre II. Cette étude a été menée sur les deux types de matériaux qui semblent être les plus prometteurs, les nanotubes de carbone commerciaux, et les nanocomposites calcinés à 520°C (B520), ceci à des concentrations de 1 et 3 mg et 3 et 6 mg, respectivement. Afin d'évaluer l'influence de la cristallinité de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le composite, l'échantillon B120 amorphe a également été testé. Le Tableau 23 rassemble les masses de nanoparticules initialement introduites dans le chloroforme. Cette étude de stabilité permet d'évaluer la tenue en suspension de ces particules. Une suspension stable ne devrait pas présenter de variations dans l'amplitude de la chute de transmission au cours du temps. Nous verrons que ce n'est malheureusement pas le cas.

Solvant	Particules	Masse particules
CHCl <sub>3</sub>	NTC	1 mg
CHCl <sub>3</sub>	NTC	3 mg
CHCl <sub>3</sub>	B520	3 mg
CHCl <sub>3</sub>	B520	6 mg
CHCl <sub>3</sub>	B120	3 mg

Tableau 23 : récapitulatif des mesures Z-scan réalisées sur des suspensions de nanomatériaux

Cas des nanotubes de carbone commerciaux

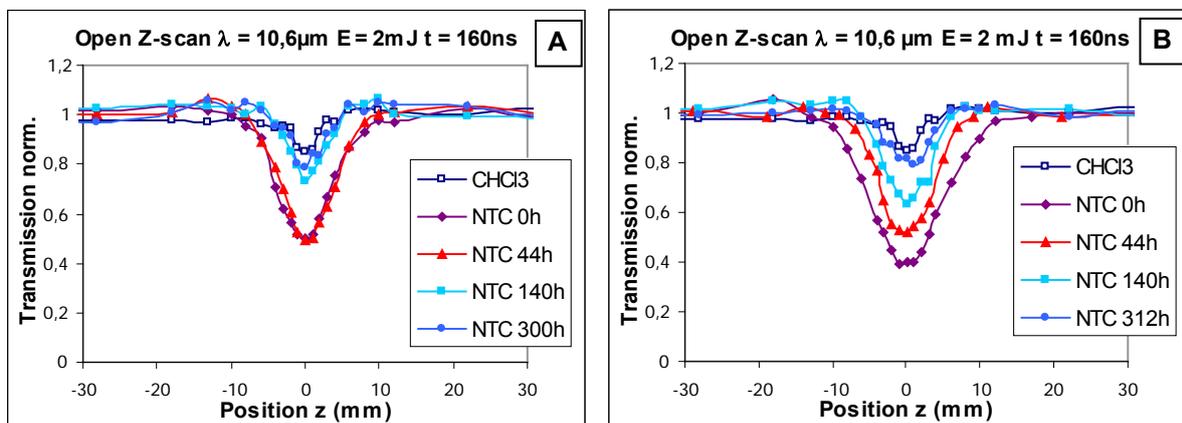


Figure 110 : évolution dans le temps de la suspension de nanotubes de carbone (A) masse introduite 1 mg (B) masse introduite 3 mg

Les Figures 110 présentent les résultats obtenus sur la suspension de nanotubes de carbone multifeuilletés commerciaux dans le chloroforme pour des masses introduites initialement de 1 mg et 3 mg respectivement. Les cellules contenant les suspensions n'ont pas été agitées durant la durée de l'expérience. Il est intéressant de noter que les courbes présentent une signature semblable entre 0 et 44 heures, ce qui indique une stabilité de la suspension. La chute de transmission enregistrée est alors importante : elle est de l'ordre de 50%. Au bout de 300 heures

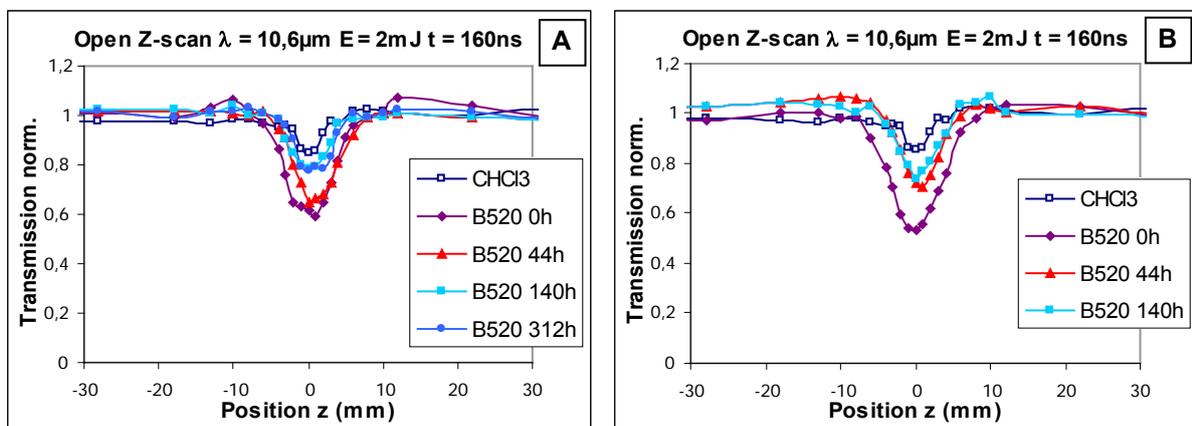
(ce qui correspond à plus de 12 jours) cette transmission est de l'ordre de 30%. Le solvant seul présente une chute de 15%, des particules sont donc encore en suspension au bout de 12 jours et permettent d'accroître la non-linéarité du système. La diminution de l'amplitude de la chute de transmission est attribuée à la sédimentation d'une partie des nanoparticules. Celles-ci n'étant plus en suspension, le rayonnement absorbé est moindre et l'échauffement du solvant est plus faible.

La stabilité des nanoparticules en suspension est donc un élément essentiel dans l'efficacité des suspensions de nanoparticules comme limiteur optique.

La Figure 110b rassemble les résultats obtenus avec une masse de nanotubes initialement introduite égale à 3 mg. La chute de transmission au temps initial est de 60% (déjà vu précédemment), ce qui est plus élevé que pour le cas précédent avec 1 mg. L'amplitude de la chute de transmission diminue également avec le temps ce qui signifie que cette suspension est instable. De plus, nous avons pu voir à l'œil nu la forte agrégation des nanotubes dans la cellule de mesure. On observe cependant une évolution (chute initiale) plus rapide que dans le cas de la solution moins concentrée en nanotubes de carbone.

Ainsi, l'amplitude de l'effet non linéaire initial est proportionnelle à la masse de nanotubes de carbone introduite. Par contre, sa stabilité initiale est inversement proportionnelle à la concentration de ces nanomatériaux. Néanmoins sur des durées plus longues, la stabilité en suspension et par conséquent les propriétés optiques ne semblent plus dépendre de la concentration initiale.

#### Cas des nanotubes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTC (Synthèse B)

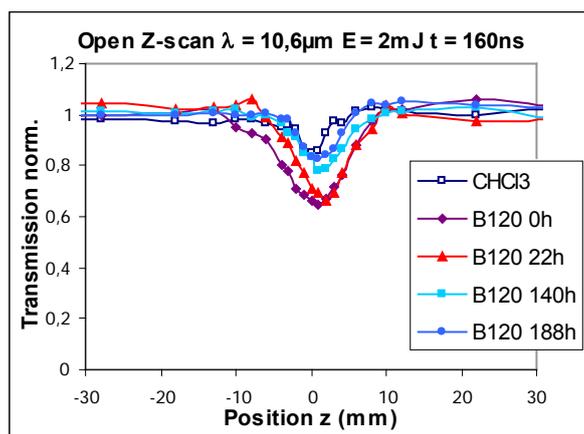


**Figure 111 : évolution dans le temps de la suspension du composé B520 (A) masse introduite 3 mg (B) masse introduite 6 mg**

Les résultats présentés en Figure 111 concernent une suspension contenant le nanocomposite Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTC (B520) calciné à 520°C. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, les chutes de transmissions au temps initial sont de 40% et 50% pour des masses initialement introduite de 3 et 6 mg respectivement (Figures 111a et 111b). De même que dans le cas des nanotubes de carbone, l'amplitude de la chute de transmission diminue avec le temps, la diminution initiale étant inversement proportionnelle à la concentration des nanomatériaux en suspension, ce qui traduit une diminution des espèces absorbantes en suspension.

De même, sur des durées plus longues, les propriétés du système ne dépendent plus de la concentration initiale des matériaux en suspension.

En effet, une stabilisation de la chute de la transmission est observée au bout de plusieurs jours. Il semble que dans ce cas on mesure l'effet du solvant seul. Cependant la petite différence de 5-8% par rapport au solvant seul pourrait s'expliquer par le fait que des petites particules restent encore en suspension après que les plus grosses aient sédimenté, et elles contribueraient à l'apparition de points chauds et donc à l'apparition d'un phénomène de diffusion non linéaire. Les mêmes résultats sont observés pour l'échantillon séché non calciné, donc non cristallisé.



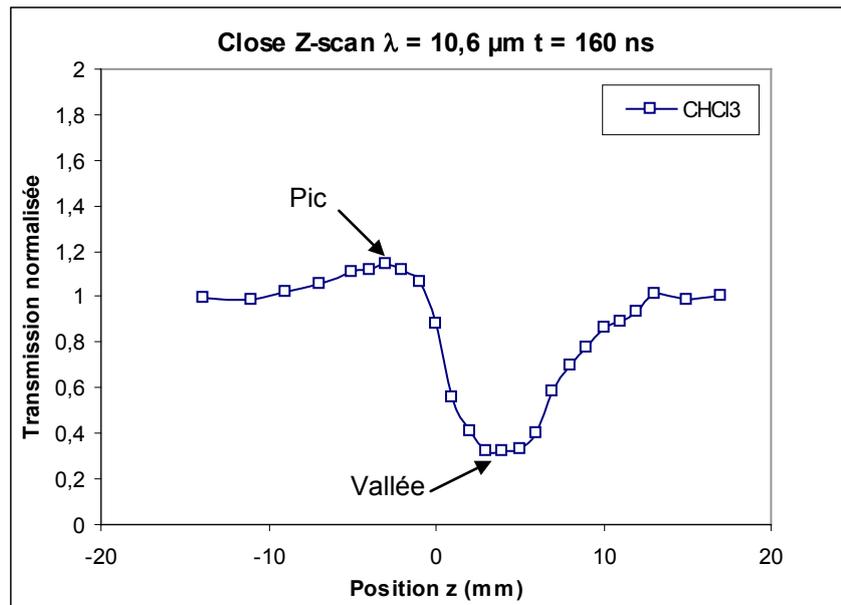
**Figure 112 : évolution dans le temps de la suspension du composé B120 (masse introduite 3 mg)**

Les résultats obtenus présentés dans les Figures 110 à 112 sont caractérisés par une diminution de l'amplitude de la non linéarité au cours du temps. Ceci traduit une instabilité des nanoparticules en suspension. Cependant on peut noter que même sur des dizaines de jours, la chute de transmission est plus importante en présence de nanoparticules que dans le chloroforme seul.

## II. B. Réponse des échantillons par le close Z-scan

### II. B. 1. Etude de la variation de l'indice de réfraction du solvant

La Figure 113 présente les résultats obtenus par la méthode du close Z-scan uniquement sur le solvant chloroforme. La transmission de l'échantillon en fonction de sa position est enregistrée. Une courbe à l'allure pic-vallée avec une amplitude importante entre le maximum et le minimum de transmission est obtenue. L'apparition d'un pic puis d'une vallée indique la présence d'une non linéarité réfractive négative qui se traduit tout d'abord par une focalisation du faisceau avant le point focal et par une défocalisation du faisceau au-delà du point focal et à proximité du détecteur.



**Figure 113 : mesure en close Z-scan pour des impulsions de 2 mJ et un diaphragme d'ouverture de 10 mm**

Cette courbe est dissymétrique, ce qui indique que plusieurs phénomènes non linéaires sont impliqués. Une diminution de l'amplitude du pic et/ou une augmentation de la profondeur de la vallée peuvent être attribuées à une absorption multiphotonique, à une saturation de l'absorption ou encore à des phénomènes diffusifs. Les mécanismes de saturation provoquent l'effet inverse. Cependant la mesure en close Z-scan ne permet pas de différencier ces différents phénomènes. A partir des informations fournies dans la littérature, nous partons du principe que les impulsions sont relativement longues et que par conséquent des phénomènes thermiques apparaissent. L'échauffement provoqué par l'absorption du faisceau incident dans le milieu entraîne une modification locale de la densité autour de l'axe du faisceau. Le matériau tend à se dilater et une variation de l'indice de réfraction, proportionnelle à la variation de densité, est observée. Ceci s'accompagne d'un choc thermique qui engendre une onde de pression se propageant à la vitesse de propagation du son dans le liquide ( $v_s$ ). Ce phénomène connu sous le nom de lentille thermique a été présenté pour la première fois en 1964<sup>12</sup>.

Le temps de montée de la lentille thermique dans un liquide est déterminé par le temps de transition acoustique et est donné par la relation suivante :

$$\tau_{ta} = \frac{w_0}{v_s} \quad (11)$$

Avec :

$w_0$  : taille du waist à la position considérée

$v_s$  : vitesse du son dans le liquide

Cet effet thermique dépend de la taille du faisceau sur l'échantillon, de l'énergie et donc de la durée de l'impulsion. En régime stationnaire, on considère que toute l'énergie absorbée est relaxée sous forme de chaleur.

<sup>12</sup> Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model, S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, Appl. Opt. 1965, 21

Avec  $w_0 = 120 \mu\text{m}$  ;  $v_s \text{ CHCl}_3 = 990 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , le temps de transition acoustique  $\tau_{ta}$  est égal à 120 ns.

Ce temps est inférieur à la durée de l'impulsion.

Le temps de formation de la lentille thermique est de 120ns.

Le temps de relaxation de la lentille thermique est beaucoup plus long, il est gouverné par la diffusion thermique et la bibliographie donne des valeurs de l'ordre de 100 ms. De ce fait, nous pouvons considérer l'échauffement du milieu comme un état quasi-stationnaire dans lequel le changement moyen de l'indice de réfraction non linéaire au point focal peut être déterminé sous la forme suivante : la variation de l'indice de réfraction non linéaire est proportionnelle à la variation de température. Nous pouvons utiliser la relation suivante <sup>7</sup>:

$$\Delta n_{thermique} \approx \frac{dn}{dT} \frac{F_0 \cdot \alpha}{2 \cdot \rho \cdot C_p} \quad (12)$$

Avec :

$dn/dT$  : coefficient thermo-optique

$F_0$  : fluence.  $F_0 = I \cdot \tau_p$

$\alpha$  : coefficient d'absorption linéaire

$\rho$  : densité

$C_p$  : chaleur spécifique

#### Calcul pour le chloroforme

Compte-tenu du profil temporel de l'impulsion, 1/6 de l'énergie est comprise dans le pic principal de 160 ns. L'intensité est obtenue en divisant l'énergie incidente par la durée de l'impulsion et la section au niveau du waist de 120 $\mu\text{m}$ .

Avec  $\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ;  $C_p = 1,45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;  $dn_{\text{CHCl}_3}/dT = -5,9\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  ;  $I = 9,2\cdot 10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  ;

$\tau_p = 160 \text{ ns}$ ,  $\alpha_{\text{CHCl}_3} = 9,7 \text{ cm}^{-1}$  ; on obtient :

$$\Delta n_{theorique} = -1,9\cdot 10^{-4}$$

Et par conséquent, avec la relation  $\Delta n = n_2 I$ , on obtient :

$$n_{2theorique} = -2,1\cdot 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{W}^{-1}$$

Revenons maintenant au calcul de la variation d'indice non linéaire à partir des courbes en close Z-scan. La détermination précise de la distorsion de phase le long de l'axe ou encore le décalage de phase  $\Delta\phi$  permet de calculer la variation de l'indice de réfraction non linéaire  $\Delta n$ . Pour les calculs des paramètres non linéaires, nous avons utilisé les équations développées par Sheik Bahae :

$$\Delta T_{p-V} = 0,406(1-S)^{0,25} |\Delta\phi| \quad (13)$$

Avec :

---

<sup>7</sup> Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime, P. Brochard, V. Grolier-Mazza, R. Cabanel, J. Opt. Soc. Am. B, 1997, 14

$\Delta T_{p-v}$  : amplitude de la variation de transmission entre le pic et la vallée de la courbe

$|\Delta\phi|$  : déphasage du rayonnement laser dans le milieu

$S$  : facteur d'ouverture défini par :

$$S = 1 - \exp\left(-2 \frac{r_a^2}{w_a^2}\right) \quad (14)$$

Avec :

$r_a$  : rayon du diaphragme

$w_a$  : rayon du faisceau au niveau du diaphragme

Pour  $r_a/w_a = 1/2$  ; le facteur d'ouverture  $S$  est égal à 0,4. L'équation de Sheik Bahae peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\Delta T_{p-v} = 0,357 |\Delta\phi| \quad (15)$$

Le décalage de phase  $\Delta\phi$  est obtenu avec la relation suivante :

$$\Delta\phi = -\frac{2\pi}{\lambda} n_2 \cdot I \cdot L_{eff} = -\frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot L_{eff} \quad (16)$$

Avec :

$L_{eff}$  : longueur effective de l'échantillon, donnée par la relation suivante :

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha \cdot L)}{\alpha} \quad (17)$$

Avec :

$\alpha$  : coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon, mesurée par spectrophotométrie IR

$L$  : épaisseur de l'échantillon

Pour  $\alpha = 9,7 \text{ cm}^{-1}$  ;  $L = 1 \text{ mm}$ , la longueur effective de l'échantillon est égale à 0,06 cm.

Il n'est pas nécessaire de réaliser une régression en utilisant un modèle numérique sur la courbe en Figure 29 afin de calculer la variation moyenne de l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$ . Seule la mesure de la variation de l'amplitude pic-vallée  $\Delta T_{p-v}$  est requise.

En combinant toutes les équations précédentes, on obtient la relation suivante, qui lie  $\Delta T_{p-v}$  à  $\Delta n$  :

$$\Delta n = -\frac{1}{0,406} \cdot \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{\alpha}{1 - \exp(-\alpha \cdot L)} \cdot \exp\left(\frac{r_a^2}{2w_a^2}\right) \cdot \Delta T_{p-v} \quad (18)$$

Pour une amplitude pic-vallée  $\Delta T_{p-v} = 0,83$ , on obtient :

$$\Delta n = -6,0 \cdot 10^{-3}$$

Et par conséquent, avec la relation  $\Delta n = n_2 I$ , on obtient :

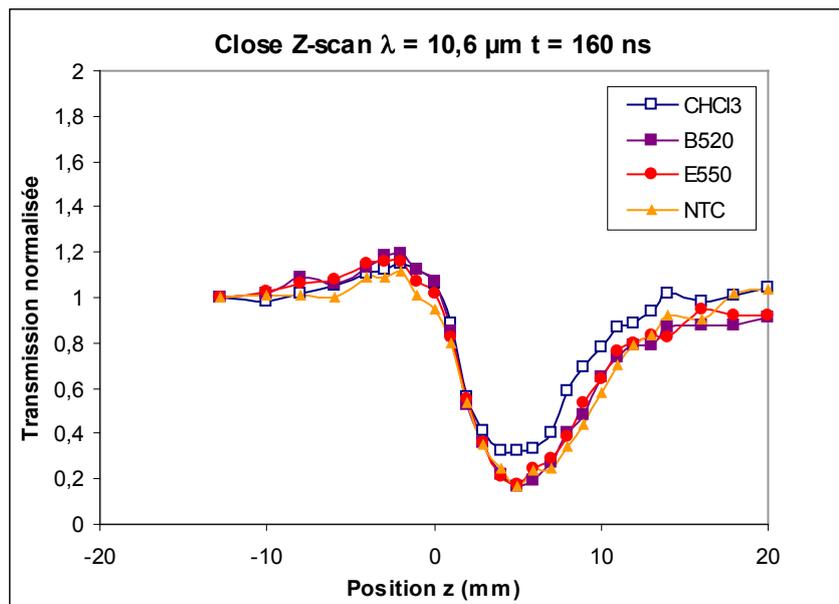
$$n_{2exp} = -6,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur  $n_{2,theorique} = -2,1.10^{-10} \text{ cm}^2.W^{-1}$ , obtenue pour le calcul de la lentille thermique. Ce bon accord nous confirme donc que l'hypothèse de l'origine thermique des phénomènes non linéaires est justifiée. La contribution principale à la réponse non linéaire mesurée par la méthode Z-scan a donc une origine thermique.

Le faible écart observé entre  $n_{2,exp}$  et  $n_{2,thermique}$  peut être attribué, d'une part, à l'erreur expérimentale de l'estimation de la densité de puissance du laser, et d'autre part, à une distorsion de phase additionnelle au terme de la phase apparaissant dans le milieu.

### II. B. 2. Etude de la variation de l'indice de réfraction des suspensions

La mesure en close Z-scan décrite précédemment est réalisée sur les suspensions de nanoparticules B520, E550 et NTC dans le chloroforme ; les résultats sont présentés en Figure 114. Ces échantillons ont déjà présenté les résultats les plus intéressants en open Z-scan. Nous y avons rajouté, à titre comparatif le cas de l'échantillon E550, autre matériau unidimensionnel à base de nanoparticules de  $Nb_2O_5$  auto-assemblées qui présentait également d'après les mesures granulométriques et d'absorption UV-Visible une bonne stabilité en suspension.



**Figure 114 : mesure en close Z-scan pour des impulsions de 2 mJ et un diaphragme d'ouverture de 10 mm**

Des courbes ayant un profil pic-vallée sont obtenues, cependant la vallée est amplifiée en présence de nanoparticules en suspension dans le chloroforme alors que le pic n'est pas affecté. La démarche de calcul présentée dans le paragraphe précédent est appliquée sur la suspension B520 pour une amplitude pic-vallée  $\Delta T_{p-v} = 1$ .

On obtient :

$$n_{2,exp NP} = -7,9. 10^{-10} \text{ cm}^2.W^{-1}$$

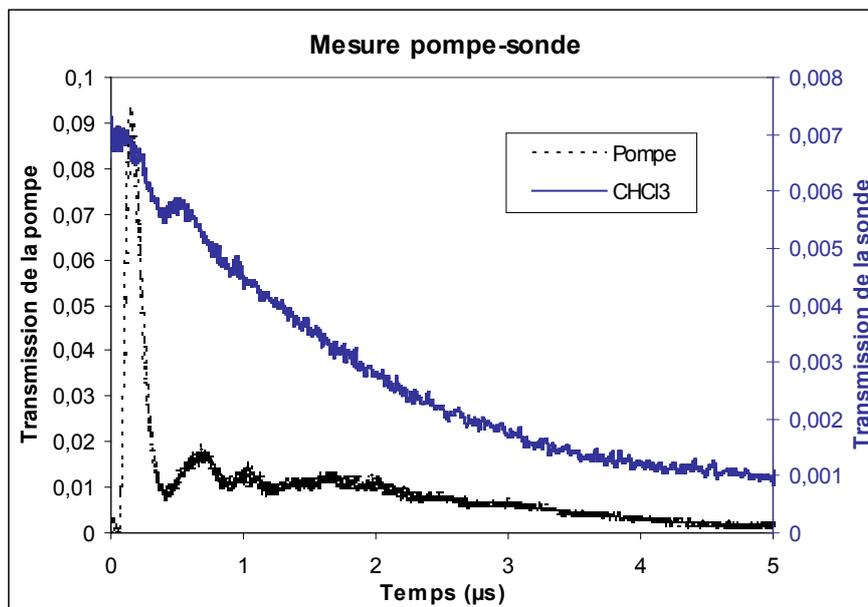
Un couplage thermique se forme entre le solvant et les nanoparticules résultant en une modification de l'indice de réfraction par une diminution de la densité du milieu.

Un phénomène supplémentaire à la lentille thermique est à l'origine de la dissymétrie, c'est pourquoi nous avons mené des investigations plus approfondies en mesure pompe-sonde. Ce mécanisme est détaillé dans la partie suivante.

## II. C. Mesure de la vitesse de commutation par la méthode pompe-sonde

La méthode pompe-sonde permet de mesurer la vitesse de commutation du système. Dans cette partie, nous souhaitons mettre en évidence la rapidité de commutation des suspensions face à des impulsions de laser TEA CO<sub>2</sub>. Comme décrit en Figure 95, le rayonnement issu du laser HeNe (rouge) traversant l'échantillon est collecté sur une fibre optique reliée à une photodiode.

Les résultats sur la suspension contenant le chloroforme sont présentés en Figure 115. Le profil temporel du laser est tracé en noir et l'axe des ordonnées correspondant est à gauche du graphique alors que la réponse de la sonde enregistrée par la fibre optique est tracée en bleu et l'axe des ordonnées correspondant est à droite.



**Figure 115 : mesure pompe-sonde sur le solvant seul**

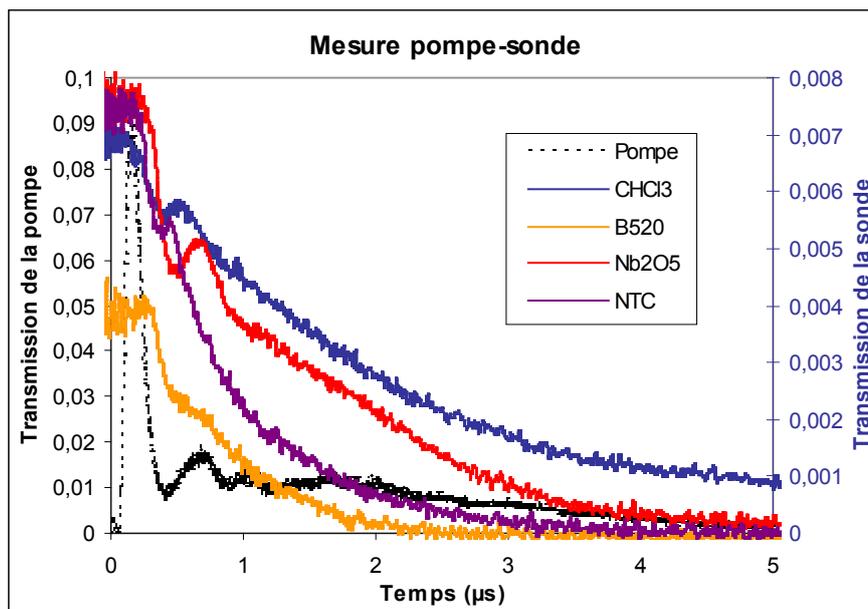
Durant les premières microsecondes, le signal de la sonde arrivant sur la fibre optique chute jusqu'à atteindre une valeur nulle. Ceci s'explique par la forte défocalisation du faisceau par la lentille thermique, suivie de la diffusion par les microbulles.

La perturbation qui apparaît après l'impulsion de la pompe est due à une croissance de bulle de vapeur. Le point singulier correspond à un diamètre maximum de la bulle, là où elle va diffracter le plus. Des « rebonds » dans la relaxation sont observés. Ils sont attribués à la croissance des bulles, à leur coalescence et à la formation d'une onde de choc au sein du milieu. Ces fluctuations sont caractéristiques de la germination et de la croissance/décroissance des bulles de cavitation qui diffusent le faisceau de pompe. Le phénomène de cavitation est dû à la coalescence des micro-bulles initiées par le laser, conduisant à une bulle macroscopique unique. Initialement, la pression interne de la bulle dépasse fortement la pression d'équilibre

hydrostatique conduisant à l'expansion rapide, suivie du collapse de la bulle lorsque la pression du gaz chute en dessous de la pression d'équilibre.

L'étape initiale de la croissance de la bulle est gouvernée par la conduction de la chaleur, par la tension de surface et la viscosité du solvant. Les deux derniers contribuent au ralentissement de la croissance de la bulle.

La mesure pompe-sonde décrite précédemment est réalisée sur des suspensions de nanoparticules B520, E550 et NTC dans le chloroforme et les résultats sont présentés en Figure 116. Les transmissions des échantillons sont à lire à droite du graphique.



**Figure 116 : mesures pompe-sonde sur les suspensions de nanoparticules B520, E550, NTC**

La formation de la lentille thermique est probablement amplifiée par le transfert de chaleur des nanoparticules au milieu environnant <sup>6, 13</sup>.

On peut toutefois noter une différence significative entre la réponse de la transmission de la sonde du chloroforme et celle des autres échantillons, en particulier si l'on compare la réponse du  $\text{CHCl}_3$  et celle de la suspension de NTC. Cette réponse est plus rapide dans le cas de la suspension contenant les nanotubes de carbone. L'hypothèse avancée est la présence de nanoparticules extrêmement absorbantes qui favorisent la formation de cette lentille thermique par absorption de chaleur conduisant à la formation locale de points chauds. Les points chauds peuvent favoriser la sublimation de particules et la formation de plasma, conduisant à la vaporisation locale de solvant.

Les courbes des suspensions B520 et E550 sont moins « lisses » que la courbe relative au solvant seul, ce que l'on pourrait attribuer à la présence de bulles. En particulier, le rebond de transmission après 400 ns pourrait être attribué au début de la décroissance de la lentille

<sup>6</sup> Pump-probe Experiments at 1064nm in Singlewall Carbon Nanotube Suspensions, L. Vivien, D. Riehl, E. Anglarer, F. Hache, IEEE J. of Quant. Electronics, 2000, 36

<sup>13</sup> Picosecond and nanosecond polychromatic pump-probe studies of bubble growth in carbon-nanotube suspensions, L. Vivien, D. Riehl, J-F. Delouis, J. A. Delaire, F. Hache, E. Anglaret, J. Opt. Soc. Am. B, 2002, 19

thermique. Par la suite, le diamètre ou la quantité des bulles seraient suffisants pour contribuer à la diffusion.

Rappelons que pour diffuser efficacement le rayonnement, il faut que le diamètre de la bulle soit du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du laser, soit 10  $\mu\text{m}$ . La limitation optique par diffusion du rayonnement par formation de bulles est donc plus efficace pour les longueurs d'ondes plus courtes. En effet, si l'on considère une vitesse de croissance de bulle de 200 nm/ns, il suffit d'une nanoseconde pour accroître la taille d'un centre diffusant de 50 nm à 200 nm <sup>14</sup>.

L'augmentation ultérieure de la taille de la bulle est une compétition entre plusieurs paramètres tels que la pression à l'intérieur de celle-ci, la viscosité du milieu... Afin d'obtenir des bulles de plusieurs micromètres de diamètre, on peut soit envisager la croissance d'une bulle unique, ou bien la coalescence de multiples bulles.

Afin de comparer les vitesses de commutation des courbes, nous relevons graphiquement la durée nécessaire au système pour passer d'une transmission de 90% à 10%. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 24.

Echantillons	Vitesse de commutation
$\text{CHCl}_3$	5,7 $\mu\text{s}$
$\text{CHCl}_3 + \text{B520}$	1,4 $\mu\text{s}$
$\text{CHCl}_3 + \text{E550}$	3 $\mu\text{s}$
$\text{CHCl}_3 + \text{NTC}$	2 $\mu\text{s}$

**Tableau 24 : vitesse de commutation des différents systèmes étudiés**

Le système le plus rapide semble donc être le système contenant la suspension du nanocomposite B520, suivi de la suspension contenant les nanotubes de carbone, les particules les moins intéressantes provenant de l'échantillon E550.

Cette mesure permet donc de mettre en évidence l'apport des nanoparticules pour l'augmentation de la commutation des suspensions et surtout l'apport de l'échantillon formé du nanocomposite  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTC}$ .

Les cinétiques de relaxation du solvant seul, de la suspension de nanotubes de carbone et des composés B520 et E550 ont été enregistrés afin de déterminer lequel retrouve son état initial le plus rapidement. Des copies d'écran sont présentées en Figure 117. On y visualise le comportement de la sonde et son retour à son état initial sur une durée de 200 ms.

La durée de relaxation est plus courte pour les suspensions contenant les nanoparticules que pour le solvant seul qui retrouve son état initial au bout de 100  $\mu\text{s}$ . Les échanges thermiques entre le solvant et les nanoparticules semblent conduire à une dissipation plus rapide des calories.

---

<sup>14</sup> Optical limiting studies in a carbon-black suspension for subnanosecond and subpicosecond laser pulses, D. Vincent, S. Petit, S. L. Chin, Appl. Opt. 2002, 41

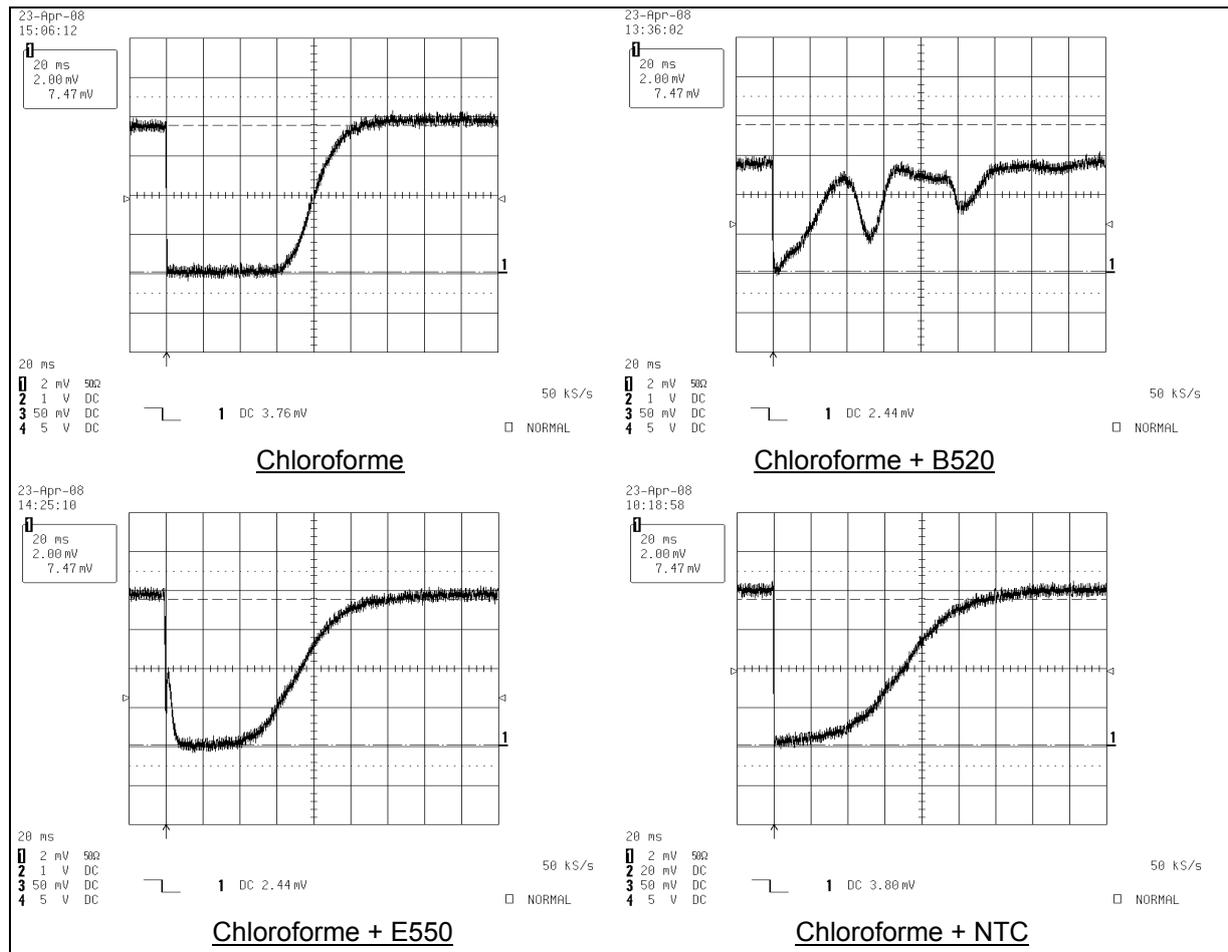


Figure 117 : copies d'écran d'oscilloscope de relaxation de la mesure pompe-sonde aux temps longs (200 ms)

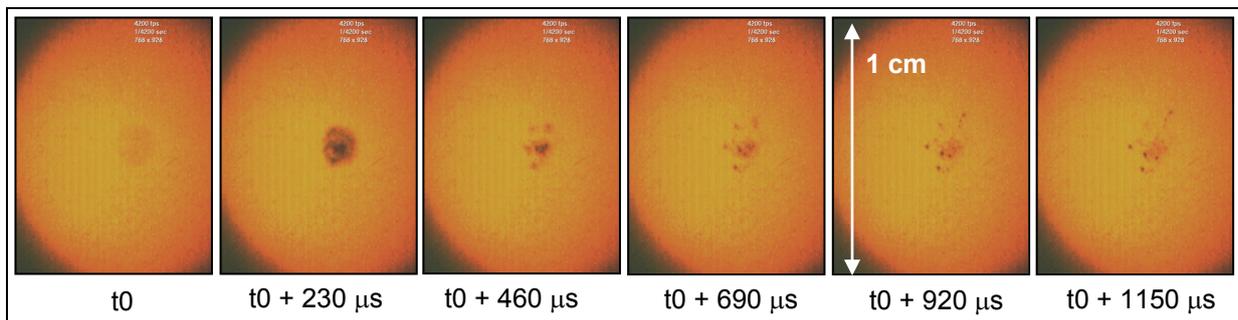
Le comportement du nanocomposite est singulier, il comporte plusieurs rebonds, qui sont attribués à la présence de microbulles en circulation dans le milieu.

#### II. D. Observation des phénomènes non linéaires par visualisation en imagerie rapide

Les mécanismes non linéaires pouvant être observés par la technique Z-scan en open Z-scan sont nombreux, tels que l'absorption non linéaire multiphotonique, l'absorption réversible saturable, l'absorption par porteurs de charge, ou encore la diffusion non linéaire par changement de phase du solvant ou des particules. Ces phénomènes peuvent se produire simultanément et nous cherchons à savoir lequel contribue de manière significative à la limitation optique. Nous avons pu montrer dans la partie II.B.2 la présence d'une lentille thermique par un simple calcul sur la courbe obtenue en close Z-scan. L'écart observé pour les valeurs du coefficient  $n_2$  théorique et expérimental nous indique qu'un mécanisme supplémentaire de limitation optique est à considérer. La mesure pompe-sonde a permis d'accréditer l'hypothèse de l'existence de bulles et de déterminer les vitesses de commutation.

Cette visualisation en imagerie rapide va nous permettre de confirmer ou d'infirmer en partie les hypothèses précédemment formées. Pour cela, les échantillons sont placés au point focal de la lentille de focalisation, où la densité de puissance reçue est maximale. L'objectif de cette

expérience est d'observer ce qui se passe dans la cellule avant, pendant et après irradiation laser afin de confirmer les hypothèses formulées lors des calculs et mesures précédentes. Une cellule a été spécialement adaptée afin d'accueillir transversalement une fenêtre. De plus, l'épaisseur de liquide est de 6mm. La cellule de mesure est éclairée par un éclairage incohérent. L'utilisation d'un laser visible pour ce type d'observation conduirait à des franges d'interférences néfastes à l'obtention d'une image de bonne qualité. L'objectif d'une caméra ultra-rapide est placé juste derrière la cellule contenant la suspension à étudier. La fréquence d'acquisition de la caméra pour ces mesures est de 4200 Hz. L'enregistrement de la caméra débute avant l'impulsion du laser CO<sub>2</sub> et est arrêté plusieurs millisecondes après la fin de l'impulsion laser. Le montage théorique est présenté en Figure 96 de ce chapitre. Des images de l'enregistrement sur une suspension contenant le composé B520 sont présentées en Figure 118.



**Figure 118 : visualisation en caméra ultra rapide des phénomènes non linéaires**

La tache circulaire sur la première image au temps initial  $t_0$  correspond à la formation de la lentille thermique. L'impulsion du laser CO<sub>2</sub> conduit à un échauffement local du solvant, ce qui modifie ses propriétés thermodynamiques et qui conduit à une modification de l'indice de réfraction.

L'impulsion laser chauffe également les nanoparticules. Celles-ci absorbent le rayonnement et le restituent au liquide environnant sous forme de chaleur. Le chloroforme possède une température de vaporisation faible (62°C) si bien que la température de vaporisation est aisément atteinte au cours de l'impulsion, conduisant à la formation des vapeurs de solvant.

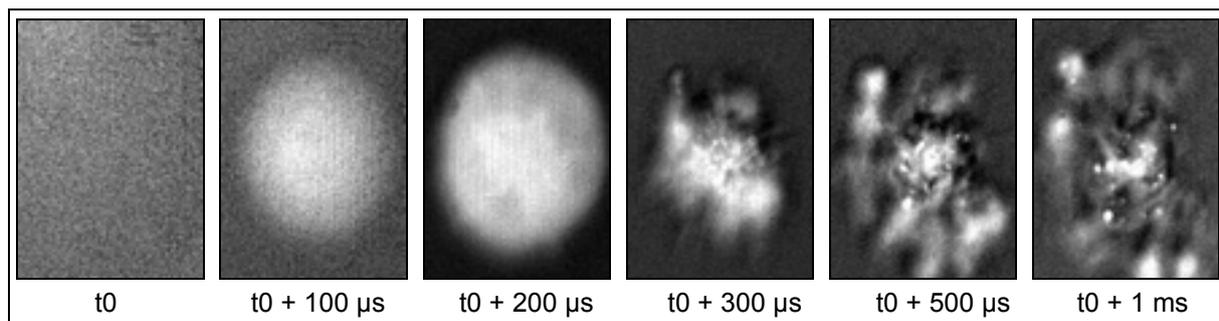
Les points sombres visibles sur la troisième image à  $t_0 + 460 \mu s$  attribués à la présence de bulles de vapeur confirment cette hypothèse. Elles contribuent efficacement à la diffusion du faisceau laser. Ce phénomène est particulièrement intéressant pour les impulsions longues ou pour les impulsions de courte durée répétées à haute cadence. Ces bulles sont probablement présentes plus tôt mais nous ne pouvons pas les distinguer.

Un traitement numérique a été appliqué sur la zone de formation de la lentille thermique et d'apparition des microbulles afin de faire apparaître plus de détails : le résultat d'un traitement de ce type est présenté en Figure 119.

Celui-ci comprend trois étapes :

- soustraction du fond de l'image
- réhaussement du contraste (égalisation d'histogramme)
- inversion de la dynamique (conversion en noir et blanc)

Ce traitement nous permet de mieux visualiser la lentille thermique et la présence de bulles.



**Figure 119 : visualisation en caméra ultra rapide des phénomènes non linéaires sur le composé mixte B520 en suspension dans le  $\text{CHCl}_3$**

La fréquence d'acquisition des images présentées en Figure 119 est plus importante si bien qu'elle permet de visualiser plus finement l'apparition de la lentille thermique.

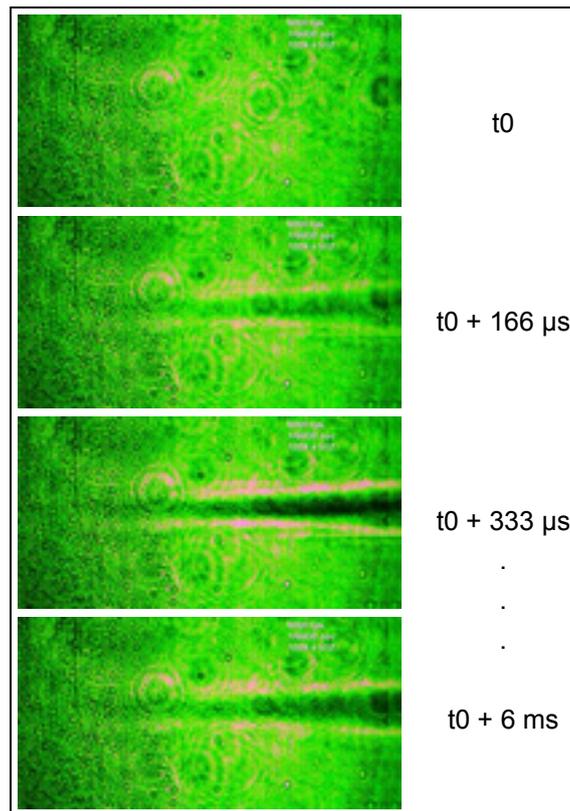
Les durées d'impulsions du laser Lumonics, et a fortiori du laser Edinburgh, semblent être trop longues pour générer des non linéarités de type Kerr, ce sont les phénomènes thermiques qui dominent avec un échauffement du solvant qui conduit localement à une modification de sa densité, et donc de son indice de réfraction. Pour des expériences similaires menées à d'autres longueurs d'onde, la littérature indique que la formation de la lentille thermique est déterminée par le temps de relaxation moléculaire et les changements de densité acoustique dans le fluide, tandis que la chute dépend uniquement des processus de diffusion<sup>15, 16</sup>.

Une visualisation latérale, telle qu'indiquée en Figure 97, a également été menée. Elle permet de visualiser l'échauffement du milieu sur la trajectoire du faisceau laser dans le cône de focalisation de la lentille. La fréquence d'acquisition de la caméra ne permet pas d'enregistrer et de « voir ce qui se passe » dans les premières dizaines de microsecondes après l'impulsion laser, cependant on voit clairement l'échauffement du liquide ce qui se traduit par une modification de sa densité dans la zone focale (Figure 120).

La fréquence d'acquisition de la caméra pour cet enregistrement était de 6000 Hz. L'intervalle de temps minimum entre deux acquisitions est donc de 166  $\mu\text{s}$ . Ces images sont vertes du fait de l'utilisation d'un laser Nd :YAG pour l'éclairage de la cellule.

<sup>15</sup> Time-dependent thermal lensing and Kerr nonlinearity in  $\text{CS}_2$  with  $\text{CO}_2$ -laser radiation. M. O. Baumgartner, Scherrer, F.K. Kneubühl, Appl. Phys. B, 1996, 62

<sup>16</sup> Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals, F. L. Sa. Cuppo, A. M. Neto, S. L. Gomez, J. Opt. Soc. Am. B, 2002, 19



**Figure 120 : visualisation en imagerie rapide en vision latérale**

Les mouvements de convection observés permettent d'avancer des arguments en faveur de limiteurs optiques sous forme de suspension. En effet, ils contribuent à « restaurer » le milieu. La vitesse de déplacement des bulles est liée à la viscosité du milieu.

### **III. Corrélation entre les propriétés optiques et les propriétés physico-chimiques des nanoparticules**

Une première synthèse du comportement non linéaire des matériaux étudiés dans cette thèse nous a permis de conclure que les principaux phénomènes non linéaires impliqués étaient la formation d'une lentille thermique (réfraction non linéaire) et la diffusion non linéaire, tous ces phénomènes étant produits par un échauffement du solvant. Cet échauffement du solvant est, sans aucun doute, induit par la présence des nanomatériaux en suspension, conduisant à la formation de points chauds, qui sont à l'origine de la formation de microbulles, soit par vaporisation du solvant, soit par sublimation directe des nanoparticules, soit par apparition de microplasmas. Les hétérogénéités ainsi formées seraient responsables des propriétés non linéaires observées.

Dans la suite, nous allons essayer de corréler les propriétés physico-chimiques des matériaux (caractérisés au chapitre II) et testés optiquement avec les principaux mécanismes mis en évidence et impliquant ces hétérogénéités.

Au cours de cette étude nous avons synthétisé (ou simplement utilisé) et testé, en limitation optique, des matériaux qui possèdent des caractéristiques différentes, certaines d'entre elles pouvant être modulées en fonction des conditions expérimentales de synthèse. Une tentative de corrélation entre les conditions de synthèse des nanomatériaux et les caractéristiques physico-chimiques résultantes a été menée dans le chapitre II §III.C

Parmi les différentes caractéristiques qui différencient les matériaux, on trouve des caractéristiques intrinsèques telles que : la nature chimique et physique, la morphologie, la cristallinité, la surface spécifique, la dispersion, la taille des particules, la porosité, l'état de surface, le couplage ou l'interaction avec d'autres matériaux (composites) ou encore les propriétés d'absorption de la lumière. Il faut néanmoins également tenir compte des interactions entre ces nanomatériaux et leur environnement, en l'occurrence le solvant dans le cas d'un limiteur liquide utilisant des nanomatériaux en suspension, voire les autres particules en suspension. Ainsi la nature du solvant, la présence d'impuretés, les propriétés de surface des matériaux, la concentration des particules vont avoir une influence considérable à la fois sur leur stabilité en suspension et sur les propriétés en optique non linéaire.

Une des difficultés principales pour établir des corrélations entre les propriétés physico-chimiques et optiques est de trouver des conditions permettant d'établir ces comparaisons. Par exemple, il est assez difficile de juger de l'efficacité intrinsèque d'un matériau en tant que limiteur optique liquide, si sa vitesse de sédimentation est telle que les matériaux se retrouvent au fond de la cellule avant d'avoir pu faire les mesures d'optiques non linéaires.

### **III. A. Influence de la nature chimique ou physique des particules**

Des matériaux contenant soit du carbone, du pentoxyde de niobium, l'association des deux composés (composite), du ZnSe ou encore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été testés. Nous avons pu constater que les matériaux les plus efficaces avaient tous en commun la présence de carbone et présentaient une forte absorption dans l'infrarouge. C'est donc le cas des nanotubes de carbone, du charbon actif ou encore du nanocomposite associant du pentoxyde de niobium et des nanotubes de carbone. Néanmoins, il serait un peu simpliste d'établir une corrélation basée uniquement sur la nature chimique des matériaux, sachant que ces matériaux se différencient également par leur morphologie (granulaire ou unidimensionnelle tubulaire), leur nature physique conductrice, semi-conductrice ou isolante, leur surface spécifique, leur porosité, la taille des particules, ... Pour une étude rigoureuse dans ce sens, il faudrait en théorie, pouvoir ne modifier qu'un seul paramètre à la fois tout en gardant les autres identiques, ce qui n'est guère possible, en pratique.

### **III. B. Influence de la morphologie**

Nous pouvons également nous interroger sur l'influence de la morphologie sur le comportement non linéaire. Rappelons que nous avons travaillé sur deux types de morphologies unidimensionnelles, i) les matériaux comportant des nanotubes de carbone (morphologie tubulaire), c'est-à-dire des nanotubes de carbone multi-parois commerciaux et des nanocomposites associant  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à ces nanotubes de carbone et ii) le matériau  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  constitué d'un auto-assemblage de nanoparticules formant une morphologie de nano-aiguilles. Il ressort de cette étude que les matériaux constitués de nanotubes de carbone présentent les propriétés non

linéaires les plus intéressantes. La comparaison entre les performances optiques du charbon actif (matériau carboné de morphologie granulaire) et celles des nanotubes de carbone (matériau carboné de morphologie unidimensionnelle tubulaire), même si les autres caractéristiques telles que les surfaces spécifiques, la porosité, la taille des nano-objets, les propriétés physiques ne sont pas identiques, a révélé de bien meilleures propriétés optiques pour les nanotubes de carbone, ce qui confirme l'hypothèse précédente. Pourtant l'ensemble de ces résultats ne nous permet pas de discriminer entre la nécessité d'avoir uniquement une morphologie unidimensionnelle tubulaire (quelle que soit la nature du matériau) ou la nécessité d'avoir une morphologie unidimensionnelle tubulaire carbonée, avec toutes les propriétés physiques inhérentes aux nanotubes de carbone. Pourtant, il est bien connu que les nanotubes de carbone présentent d'autres avantages, tels que des propriétés électroniques et de conduction particulières.

Pour éclaircir davantage ce point, il faudrait réaliser les tests de limitation optique sur des nanotubes de nature différente, comme les nanotubes de  $Nb_2O_5$ , par exemple.

Notons, tout de même, que les nanotubes de carbone multi-feuillets sont utilisés par ailleurs comme nanofluides<sup>17</sup>; ces derniers sont définis comme des suspensions liquides contenant des nanoparticules conductrices thermiquement et qui présentent des propriétés macroscopiques de transfert de chaleur bien supérieures à celles des liquides seuls ou à celles des liquides contenant des particules de tailles plus importantes que 100 nm. Les nanotubes de carbone se trouvent être d'excellent candidats pour l'obtention de nanofluides avec des performances thermiques de transfert de chaleur importantes.

On peut également noter que, généralement, les matériaux unidimensionnels tubulaires sont exempts de joints de grains (souvent considérés comme des centres de recombinaison de charges, limitant ainsi leur transfert dans le cas des matériaux à morphologie granulaire) et apportent une surface d'échange très étendue avec le solvant environnant, ce qui permet des échanges thermiques et électroniques privilégiés, par rapport aux mêmes matériaux de morphologie plus classique, granulaire.

### **III. C. Influence de la surface spécifique/taille des nanomatériaux/dispersion**

D'après nos hypothèses quant aux principaux mécanismes impliqués dans les phénomènes de limitation optique observés sur nos matériaux, les nanoparticules en suspension absorbent le rayonnement, s'échauffent et le transmettent sous forme de chaleur au liquide environnant. Ce transfert thermique s'effectue à l'interface entre les particules solides et le liquide. L'efficacité de ce transfert dépend donc des propriétés de conduction thermique du matériau mais également de sa surface d'échange. Plus cette surface d'échange est grande et plus l'échange avec le milieu environnant, notamment le solvant sera favorisé.

---

<sup>17</sup> Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids), Y. Ding, H. Alias, D. Wen, R.A. Williams, Int. J. Heat and Mass Transfer, 2006, 49

La surface d'échange va être conditionnée par la surface spécifique, directement liée à la taille des nanomatériaux. En effet, plus la taille diminue, plus le rapport surface/volume va augmenter et plus il y aura d'atomes exposés en surface par rapport au nombre d'atomes total constituant la particule. Ceci suppose bien évidemment que les particules soient le moins agglomérées possibles, donc le plus dispersé.

Nous savons également que l'interaction lumière-particule dépend de la taille de celle-ci. En effet, les petites particules, dont les tailles caractéristiques sont largement plus faibles que la longueur d'onde de la lumière sont moins sujettes à la diffusion et à la diffraction, ce qui augmente la capacité globale d'absorption du rayonnement.

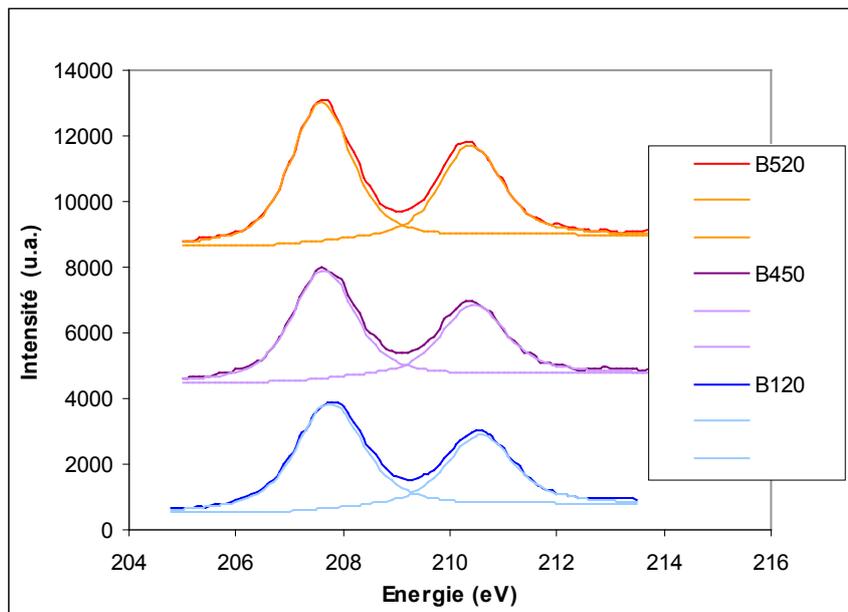
Nous avons vu dans le chapitre II (§ III.C) que la surface spécifique pouvait être modulée en jouant sur certains paramètres lors de la synthèse sol-gel, mais également ultérieurement en choisissant judicieusement la température de calcination, qui est un compromis entre l'obtention de composés bien cristallisés et définis et une grande surface spécifique. Parmi tous les matériaux synthétisés, le nanocomposite Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTCs, et plus particulièrement calciné à 520°C (B520), développe la surface spécifique la plus grande (130 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Il possède également de très bonnes performances en limitation optique, ce qui confirme bien notre hypothèse.

Néanmoins, si l'on compare avec le charbon actif possédant de loin la meilleure surface spécifique, parmi tous les matériaux testés (environ 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), et même avec les nanotubes de carbone commerciaux (40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), on en déduit que la surface spécifique n'est pas le paramètre le plus influent pour les performances de limitation optique

### **III. D. Influence de l'effet de surface/état et composition de surface**

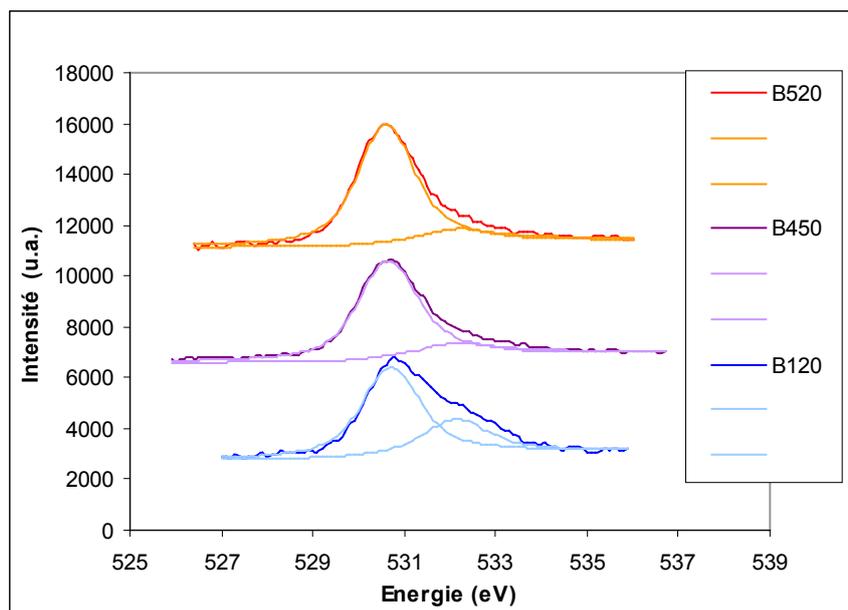
L'état de surface des matériaux a une influence double, i) d'une part sur la stabilité en suspension et sur leur interaction avec leur environnement et ii) d'autre part au niveau des phénomènes physiques pouvant exister en surface. Les états ainsi que la composition de surface des matériaux synthétisés ont été étudiés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Nous ne reporterons ici que les résultats concernant les deux échantillons les plus intéressants d'un point de vue de leurs propriétés non linéaire, c'est-à-dire le composite Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTCs (échantillon B) (Figures 121 et 122) et les NTCs (Figure 123); trois conditions de calcination ont été comparées, séchage à 120°C, calcination à 450°C et calcination à 520°C. Les principaux pics observés sont attribués, après soustraction de l'effet de charge, à la présence de Nb (à des énergies de liaison comprises entre 205-213 eV ; correspondant aux orbitales Nb3d<sub>3/2</sub> et Nb3d<sub>5/2</sub>), d'oxygène (à des énergies de liaison comprises entre 527-534 eV ; orbitale O1s) et à du carbone (à des énergies comprises entre 283 et 286 eV ; orbitale C1s). Seuls les pics correspondant aux éléments niobium (Figure 121) et oxygène (Figures 122 et 123) seront déconvolués et discutés ici.

Cas du nanocomposite B : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTC



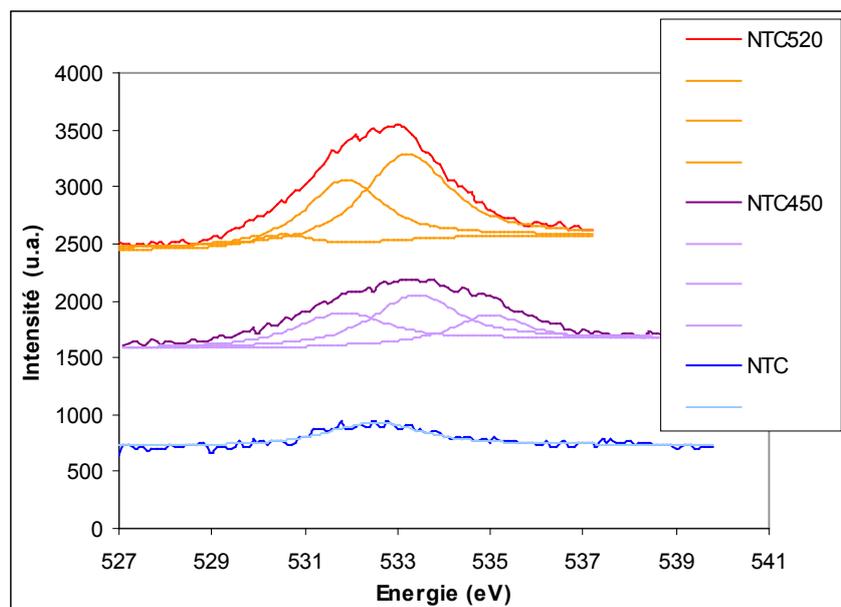
**Figure 121 : déconvolution du signal correspondant à l'atome de niobium pour le composé B**

La Figure 121 indique que le signal correspondant au niobium de surface n'est pas du tout affecté par les traitements thermiques.



**Figure 122 : déconvolution du signal correspondant à l'atome d'oxygène pour le composé B**

La Figure 122, nous montre clairement que le pic d'oxygène est constitué de deux contributions, de proportions relatives variables, la première attribuée, à 530,6 eV, à de l'oxygène lié au niobium (Nb-O) et la seconde, à 532,3 eV, correspondant à des groupements hydroxyles O-H de surface. On observe également que la contribution due aux groupements hydroxyles de surface diminue en augmentant la température de calcination, ceci au profit de l'augmentation relative de la contribution des liaisons Nb-O dans Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Cas des nanotubes de carbone

**Figure 123 : déconvolution de l'atome d'oxygène pour les nanotubes de carbone**

Les spectres correspondant à la zone énergétique de l'oxygène sont plus complexes dans le cas des nanotubes seuls (Figure 123) que pour les composite  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTCs}$ , cependant il faut relever que, globalement, l'intensité du signal d'oxygène est largement plus faible que pour les composites. En effet, dans le cas des nanotubes, les seules contributions de l'oxygène sont celles issues des groupements oxygénés en surface des nanotubes ; les signaux de ces groupements oxygénés directement liés aux nanotubes étaient certainement masqués dans le composite, en raison des signaux beaucoup plus intenses émanant de l'oxyde de niobium.

La déconvolution et l'analyse du signal de l'oxygène de surface des nanotubes de carbone est relativement complexe et a été largement étudiée et discutée dans la littérature<sup>18, 19</sup>. Nous pouvons en déduire qu'il peut s'agir, dans l'ordre des énergies de liaisons croissantes, de groupements C-OH, C=O ou COOH et carbonates de surface, c'est-à-dire de fonction oxygénées contenant du carbone et de plus en plus oxydées. L'analyse de la Figure 123 nous montre que le signal total de l'oxygène augmente avec la température de calcination. Ceci s'explique par la formation progressive de liaison C-O, C=O, due à l'oxydation du carbone de surface.

Rappelons que les mesures Z-scan réalisés sur les échantillons NTC520 et NTC nous ont montré que les nanotubes calcinés à 520°C étaient moins efficaces pour la limitation optique que les nanotubes de carbone non calcinés. Sachant que l'oxydation des nanotubes de carbone se traduit par la rupture des liaisons covalentes de surface liant les atomes de carbone entre eux et par la formation de liaisons oxygénées, la conductivité électrique peut, de ce fait, être diminuée. Un des arguments pour expliquer la baisse d'efficacité des nanotubes de carbone calcinés en suspension dans le chloroforme en mesure Z-scan, en comparaison avec les mêmes nanotubes

<sup>18</sup> J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, Catal. Today 2009 (sous presse)

<sup>19</sup> Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, U. Zielke, K. J. Hüttinger and W. P. Hoffman, Carbon, 1996, 34

« bruts », serait donc la diminution de la conductivité électrique de surface, du fait de la diminution des liaisons superficielles carbone-carbone.

Concernant la stabilité en suspension des matériaux, nous pouvons avancer l'hypothèse qu'elle est fortement dépendante de la nature des groupements de surface, qui vont ainsi gouverner les interactions avec le solvant environnant. Bien que l'oxyde de niobium possède des groupements hydroxyles de surface (dont la proportion diminue néanmoins en augmentant la température de calcination), il semblerait que les groupements fonctionnels existant à la surface des nanotubes de carbone, tels que les groupements cétones (C=O), aldéhydes ou acides carboxyliques (COOH), contribuent à une meilleure stabilité en suspension. L'interaction de ces groupements avec le solvant et entre particules mériterait une étude plus approfondie.

### III. E. Influence de la cristallinité des matériaux

Nous avons montré dans cette étude que, de manière générale pour tous les matériaux testés, les propriétés non linéaires augmentent avec la cristallinité du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ceci en absence ou en présence de nanotubes de carbone.

Il est par ailleurs reconnu que la cristallinité d'un matériau est directement corrélable à certains phénomènes ou propriétés physiques :

- i) les conductivités électriques et thermiques dépendent fortement de la qualité de cristallinité d'un matériau. Ainsi les particules cristallisées sont meilleures conductrices électrique et thermique. Même si les particules amorphes ont tendance à s'échauffer plus rapidement que les particules cristallisées, elles ne vont cependant pas avoir d'aussi bonnes propriétés de transfert de chaleur avec le milieu environnant.
- ii) La vitesse de propagation de phonons est favorisée dans les milieux cristallisés, ce qui peut avoir une incidence sur les propriétés électriques et thermiques des matériaux. Au niveau des propriétés thermiques, les capacités calorifiques sont plus importantes et les échanges de chaleur favorisés.

### III. F. Couplage Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nanotubes de carbone

Nous avons mis en évidence que l'association de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de nanotubes de carbone, formant ce que nous avons appelé le composite Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTCs conduisait à des efficacités de limitation optique très intéressantes. Par efficacité de limitation optiques intéressantes observées, on entend i) chute de transmission de l'intensité du faisceau incident enregistrée par la méthode en open Z-scan, ii) obtention de propriétés de réfraction non linéaires mises en évidence par la méthode en close Z-scan, iii) obtention d'effets de diffusion non linéaire, identifiés par la méthode en close Z-scan et iv) vitesse de commutation importante observée par la technique pompe-sonde.

Les deux matériaux qui se distinguent au niveau de l'ensemble de ces propriétés sont les NTCs et le composite Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NTCs calciné à 520°C. Même si le composite ne conduit pas à de meilleures performances que les nanotubes de carbone commerciaux pour les trois premiers points évoqués ci-dessus, il présente des vitesses de commutation plus importantes.

Parmi les différences de caractéristiques existant entre les nanotubes de carbone et le composite, on note surtout la surface spécifique et les propriétés d'absorption de la lumière et la particularité étant la présence de cristallites de semi-conducteur  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nous pensons que l'interaction entre les nanoparticules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et la surface des nanotubes de carbone peut avoir une influence déterminante pour les propriétés non linéaires et surtout pour les vitesses de commutation.

L'association entre des nanotubes de carbone et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  peut rentrer dans le concept plus général de la formation d'un composite entre un semi-conducteur et des nanotubes de carbone multi-feuilletés. Plus particulièrement, dans le cas du pentoxyde de niobium comme semi-conducteur, on peut évoquer l'hypothèse de formation d'hétérojonctions  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -nanotubes de carbone, à l'instar du cas bien connu de formation d'hétérojonctions entre le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  et les nanotubes de carbone.<sup>20</sup> Il a clairement été démontré que l'efficacité de ces hétérojonctions nécessite un contact intime entre les nanotubes et les nanoparticules semi-conductrices. Dans notre cas, ce contact sera d'autant plus intime que la taille des nanoparticules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sera petite. Nous pouvons supposer, comme cela a été mis en évidence pour le couplage intime  $\text{TiO}_2$ -nanotube de carbone, que la formation d'hétérojonctions conduit à des phénomènes de transfert de charges<sup>21</sup>, voire de transfert d'énergie exaltés entre les deux types de matériaux. Ainsi, nous pouvons avancer l'hypothèse que les nanoparticules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  au contact intime avec la surface (interne et/ou externe des nanotubes de carbone) induisent des effets accentués de transfert électroniques et thermiques, par rapport aux nanotubes de carbone seuls. Rappelons que la conductivité thermique importante des nanotubes de carbone seuls permet déjà d'obtenir des augmentations importantes de transfert de chaleur, lorsqu'ils sont mis en suspension dans un liquide ( $\sim 3000 \text{ W/mF}$  pour des nanotubes de carbone multi-parois<sup>22</sup> et  $\sim 6000 \text{ W/mK}$  pour des nanotubes de carbone mono-parois<sup>23</sup>). Ces effets pourraient donc être exaltés grâce à la formation d'hétérojonctions  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTC}$ .

Ces hypothèses, devraient bien évidemment être vérifiées ; nous pourrions, pour cela, faire varier les rapports  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTC}$  ou encore la taille des cristallites de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en contact avec les nanotubes de carbone, ce qui devrait conduire à des contacts et par conséquent à des hétérojonctions différentes entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et les nanotubes de carbone et se répercuter sur les propriétés de non linéarité.

---

<sup>20</sup>  $\text{TiO}_2$ -Multiwalled Carbon Nanotube Heterojunction Arrays and Their Charge Separation Capability, H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao J. Phys. Chem. C, 2007, 111

<sup>21</sup> Visible light photodegradation of phenol on MWNT- $\text{TiO}_2$  composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, J. Mol. Catal. A : Chemical, 2005, 235

<sup>22</sup> Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes, K. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, Phys. Rev. Lett., 2001, 87

<sup>23</sup> Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes, S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, Phys. Rev. Lett., 2004, 84

#### **IV. Conclusions du chapitre III**

Les systèmes présentés dans ce chapitre présentent un fort effet non linéaire et sont à ce titre adaptés pour une utilisation en tant que limiteurs optiques liquides. Les non-linéarités observées sur les nanomatériaux à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en suspension, pour des impulsions de quelques centaines de nanosecondes, sont la conséquence de l'apparition d'une lentille thermique dans le solvant, amplifiée par la présence des nanomatériaux. La formation de cette lentille thermique est suivie par l'apparition de micro-bulles dont l'origine peut-être attribuée à la présence des nanomatériaux en suspension.

Dans ce chapitre, nous avons également mis en évidence des corrélations entre les propriétés optiques et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux. Parmi celles-ci, on peut relever l'importance de la morphologie des nanomatériaux (notamment la morphologie unidimensionnelle), l'influence de la surface spécifique, de la taille et de la dispersion des particules, l'influence de l'état de surface et de la cristallinité, et surtout l'influence du couplage  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /nanotubes de carbone.

La faible stabilité de particules en suspension dans un solvant a pu être améliorée par la mise au point de systèmes composites à base de pentoxyde de niobium et de nanotubes de carbone, qui présentent également l'énorme intérêt de conduire à des vitesses de commutation plus rapides. Cependant la stabilité à long terme nécessite de plus amples études afin de mettre au point un système idéal qui serait stable, fortement limitant, réversible, à temps de réponse court.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour un bon limiteur optique, et ces paramètres dépendent en particulier de la nature de l'agression : les mécanismes de limitation mis en jeu varient en fonction de la stimulation et un limiteur optique pourra être idéal contre des impulsions picoseconde tout en se révélant inefficace pour les impulsions plus longues, et vice-versa. Dans ce cas, la vitesse de commutation joue un rôle fondamental.

L'intensité de l'impulsion laser est également un paramètre important. Une énergie très intense conduira à des fluences élevées au niveau du détecteur et dans ce cas, l'amplitude de la réponse non linéaire doit être élevée.

Il n'existe donc pas de système idéal pouvant être efficace à la fois dans toutes les longueurs d'ondes, mais aussi pour toutes les durées d'impulsions et toutes les énergies possibles. Un limiteur idéal serait donc composé de la succession de dispositifs présentant des réponses optiques différentes en fonction de la stimulation.

## Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit concerne des suspensions de nanoparticules à base de pentoxyde de niobium dans le chloroforme. Les mesures d'effets non linéaires ont été réalisées dans l'infrarouge moyen (bande III) sur des bancs optiques spécialement développés pour ce projet.

Au terme de ce travail, les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre les phénomènes non linéaires se produisant au sein d'une suspension pour des impulsions de quelques centaines de nanosecondes à  $10,6 \mu\text{m}$  et de dégager les caractéristiques physico-chimiques et les paramètres de synthèse des nanomatériaux ayant une influence significative sur l'efficacité des suspensions en terme de limitation optique. Nous avons aussi pu mettre en évidence l'aspect critique de la stabilité dans le temps des suspensions qui est un paramètre essentiel. Nous avons surtout pu mettre en évidence l'importance de la nanostructuration d'un limiteur optique liquide. En effet, nous avons vu que la nanostructuration de la matière, conduisant à des effets de confinement (quantique ou spatial), de morphologie et de surface, qui n'existent pas à l'état macroscopique, peut être largement mis à profit pour augmenter et moduler les propriétés de non linéarité d'un système.

A ce jour, aucune étude n'a été publiée au sujet de mesures de non linéarités sur des suspensions contenant des nanoparticules à  $10,6 \mu\text{m}$ . Travailler dans cette gamme de longueur d'onde a été un réel challenge tant par la mise au point des bancs optiques que pour le choix des matériaux testés.

Le premier des phénomènes mis en jeu à  $10,6 \mu\text{m}$  pour des impulsions de quelques centaines de nanosecondes est l'apparition d'une lentille thermique dans le solvant, amplifiée par la présence de nanoparticules, diminuant ainsi le temps de commutation du système. L'idéal à rechercher est d'avoir un système présentant un temps de commutation plus court que le temps de montée de l'impulsion arrivant sur le détecteur. Par la suite, nous avons pu voir l'apparition de microbulles, diffusant très fortement le rayonnement. L'origine de la formation de ces microbulles a été attribuée à «un germe» présent en solution qui serait soit une impureté, soit une nanoparticule, soit une nanoparticule sublimée. Ces deux dernières hypothèses semblent prévaloir étant donné que la présence des nanomatériaux induit une réponse de non linéarité largement amplifiée et ont été, par ailleurs confirmées par l'accroissement du nombre de bulles, la chute de transmission relevée sur le détecteur allant même jusqu'à 60% pour des suspensions contenant des nanotubes de carbone.

Les mesures en open ou close Z-scan ont été réalisées pour des impulsions isolées, et l'intervalle de temps entre chaque impulsion semble être suffisant pour permettre l'évacuation des calories. Il serait intéressant d'étudier le comportement des suspensions pour des impulsions répétées et à haute cadence. Etant donné que les phénomènes non linéaires mis en jeu ont une origine thermique par la formation d'une lentille thermique d'une part, et la formation de

microbulles diffusantes d'autre part, il est raisonnable de penser que nos systèmes sont particulièrement adaptés pour des impulsions répétitives. L'échauffement du solvant pourrait être tel qu'il conduirait à une ébullition de tout le milieu. Dans ce cas, le détecteur serait parfaitement protégé puisque seul un signal diffus atteindrait sa surface, mais il pourrait être de nouveau utilisé pour l'observation dès lors que le système de protection aura retrouvé son état initial. Cependant les effets thermiques présentent l'inconvénient de leur temps de réponse qui est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes, et de leur temps de relaxation de plusieurs dizaines de millisecondes.

Les systèmes présentant la plus forte chute de transmission avaient tous un point commun : la présence d'éléments carbonés dans leur structure, notamment des nanotubes de carbone. A l'exception du diamant, le noir de carbone, les fullerènes et les nanotubes de carbone ont un très fort pouvoir absorbant. Leur présence semble être décisive dans l'amplitude des phénomènes non linéaires. La présence supplémentaire d'un semi-conducteur (comme  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) constitue un potentiel intéressant pour l'augmentation des performances de limitation optique et confirme l'intérêt croissant porté ces dernières années sur des systèmes comprenant des semi-conducteurs, ceci en raison des propriétés spécifiques que possèdent ces matériaux lorsqu'ils sont nanostructurés. Cette spécificité réside essentiellement dans l'influence du confinement sur les propriétés du matériau, qui se traduit par la dépendance de ces dernières envers la taille et la forme du milieu confiné.

La faible stabilité des particules en suspension dans un solvant a pu être améliorée par la mise au point de systèmes composites à base de pentoxyde de niobium et de nanotubes de carbone. Cependant la stabilité à long terme nécessite de plus amples études afin de mettre au point un système idéal qui serait stable, fortement limitant, réversible, à temps de réponse court.

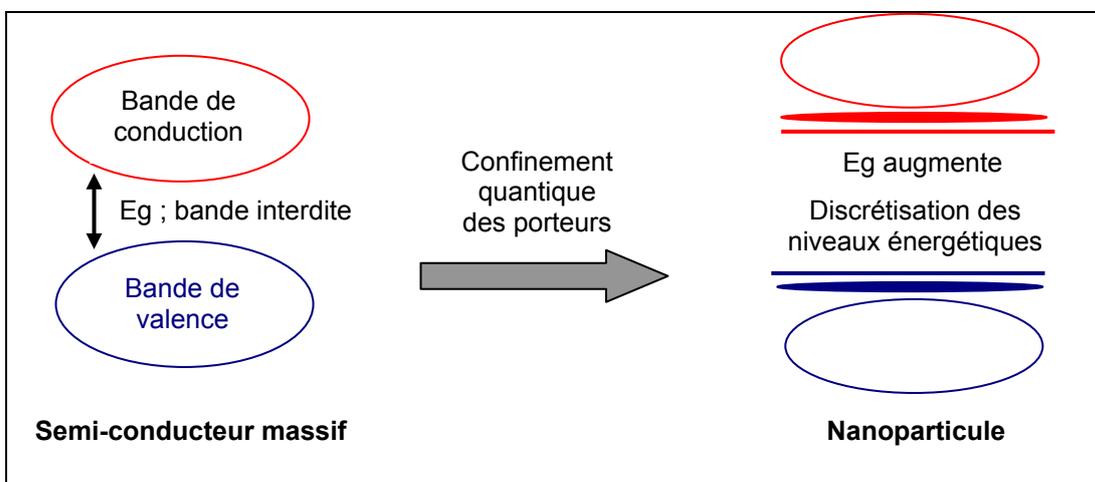
Par la suite, il sera déterminant d'augmenter la stabilité à long terme de ces nanomatériaux en suspension. Nous proposons deux voies pour augmenter la stabilité des nanoparticules dans le chloroforme :

- l'utilisation d'un tensioactif. Le polyéthylène glycol (PEG), Brij56 ainsi que l'alcool polyvinylique (PVA) ont été testés mais n'ont pas apporté d'accroissement significatif de la tenue en suspension du nanocomposite  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NNTCs}$  et des nanotubes de carbone. La panoplie des tensioactifs utilisables pour le chloroforme est large, une étude systématique des différents solvants existants pourrait donc être envisagée.
- la modification de l'état de surface des nanoparticules, soit par dopage, soit par fonctionnalisation chimiques. Nous avons pu voir que l'état de surface des nanoparticules avait une grande influence sur l'efficacité et la tenue des nanoparticules en suspension. L'idée serait d'introduire des groupements organiques formant des interactions type liaison faible (Van der Waals...) avec le solvant.

Dans le domaine du visible, les seuils d'endommagement des yeux sont connus et des bancs normalisés ont été mis au point. Ce n'est pas le cas dans le domaine de l'infrarouge, où des études ponctuelles d'endommagement de capteurs sont réalisées. Nous ne disposons pas de cahier des charges détaillé pour ce travail, l'objectif étant d'étudier le comportement de suspensions en bande III de l'infrarouge. Rappelons que cette étude a été réalisée à  $10,6 \mu\text{m}$

pour des impulsions de 160 ns et une densité de puissance crête de  $9,2 \text{ MW.cm}^{-2}$  et à  $10,25 \mu\text{m}$  pour des impulsions de 500  $\mu\text{s}$  et une densité de puissance crête par impulsion de  $700 \text{ kW.cm}^{-2}$ . Il serait intéressant d'étendre cette étude à d'autres gammes de longueurs d'onde, à d'autres régimes temporels, à d'autres densités de puissance.

Un autre régime temporel, avec des lasers picoseconde par exemple, permettrait de mettre en évidence d'autres phénomènes non linéaires tels que l'absorption multiphotonique. Les semi-conducteurs sous forme nanométrique tels que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  peuvent présenter un comportement très différent du comportement du même matériau à l'état massif. Il est en effet bien connu pour les semi-conducteurs, que le confinement des porteurs de charges, obtenu lorsque l'on diminue la taille des matériaux, provoque une augmentation de la largeur de la bande interdite et une discrétisation des niveaux électroniques.



Ainsi, d'un point de vue optique, les transitions à un ou plusieurs photons sur ces niveaux discrets voient leurs forces d'oscillateur augmenter de manière significative, ce qui peut engendrer une réponse non-linéaire d'ordre trois du milieu.

Des études complémentaires pourraient être menées sur l'influence de la bande interdite du semi-conducteur en modifiant le rapport  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NTCs}$  ou en remplaçant le pentoxyde de niobium par un autre semi-conducteur, tel que le dioxyde de titane.

En conclusion, cette étude ne prétend pas être exhaustive. Elle a permis de mettre en évidence les mécanismes non linéaires pouvant être utilisés afin de limiter un rayonnement incident de forte énergie dans la bande III de l'infrarouge. Nous avons également pu établir des corrélations entre les propriétés structurales et morphologiques des nanomatériaux et leurs propriétés de limitation optique. L'enjeu majeur du travail avec les suspensions réside dans leur stabilisation ce qui ouvre la voie à de nombreuses études complémentaires. Des plans d'expérience permettant de dégager les paramètres les plus critiques pourraient également être envisagés.



## Annexes

### Annexe 1 : les classes de lasers et leurs dangers

Compte tenu de la diversité des lasers existants, les lasers ont été classés en plusieurs groupes correspondant à des conditions de sécurité différentes (Tableau 25)<sup>1</sup>.

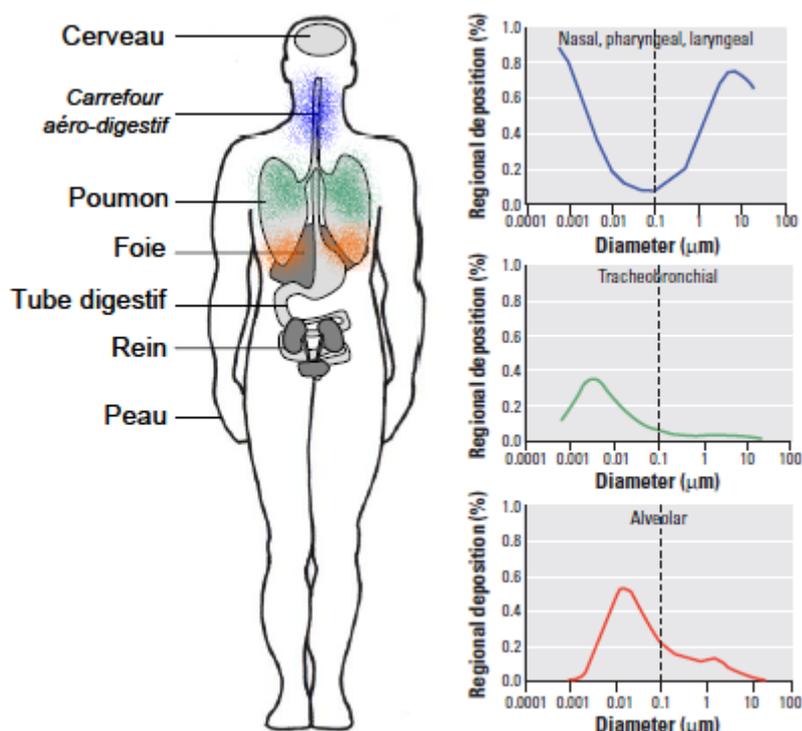
Classe 1	Aucun danger
Classe 1M	302,5 nm ≤ longueurs d'onde ≤ 4 000 nm Risque si faisceau laser utilisé avec des optiques
Classe 2	400 nm ≤ longueurs d'onde ≤ 800 nm (visible) Ne pas garder intentionnellement l'œil dans l'axe du faisceau laser
Classe 2M	400 nm ≤ longueurs d'onde ≤ 800 nm (visible) Ne pas garder intentionnellement l'œil dans l'axe du faisceau laser Ne pas regarder dans le faisceau à l'aide d'un instrument optique
Classe 3R	302,5 nm ≤ longueurs d'onde ≤ 106 nm La vision directe du faisceau est potentiellement dangereuse
Classe 3B	La vision directe du faisceau est dangereuse Risque de lésions cutanées Réflexion diffuse sans danger si la distance entre la cornée et l'écran (D) > 13 cm et si le temps d'exposition (t) < 10 s.
Classe 4	Exposition de l'œil et de la peau dangereuse (faisceau direct ou diffusé) Risque d'incendie

**Tableau 25 : classes de lasers et leurs dangers**

<sup>1</sup> Sécurité laser, Groupe d'études de prévention, document CEA, Edition février 2005

## Annexe 2 : toxicité des nanomatériaux

Il existe à ce jour peu de données concernant la toxicité des nanomatériaux compte tenu du recul peu important sur ces technologies et de la grande diversité des particules produites, mais l'évolution du nombre d'études dans ce domaine est exponentielle <sup>2, 3, 4, 5, 6</sup>. La taille des particules, leur réactivité accrue par rapport aux particules de même composition mais de taille plus grande sont des indicateurs sur les risques potentiels sur les organismes qui y sont exposés. Les voies de contamination sont l'inhalation, le contact cutané et l'ingestion (Figure 124). Les organes-cibles par contamination directe sont la peau, le système digestif, les poumons. Les organes-cibles par contamination indirecte sont les reins, le cerveau et le foie.



**Figure 124 : voies d'exposition des parties du corps humain aux nanoparticules**

La morphologie des particules, leur concentration, leurs propriétés de surface, leur charge et leur taille semblent être des paramètres déterminants dans leur toxicité. Günter Oberdörster <sup>7</sup> a été l'un des pionniers concernant les études toxicologiques sur les particules ultrafines. La plupart des résultats présentés dans les parties suivantes sont issus de ses conclusions.

<sup>2</sup> Thèse Nelson Ibaseta, Université de Toulouse 2007, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées

<sup>3</sup> Rapport R-558, Etudes et Recherches, Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules, C. Ostiguy, B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, 2<sup>ème</sup> édition avril 2008

<sup>4</sup> Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy, G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, H. Yang, Particle and Fibre Toxicology 2005

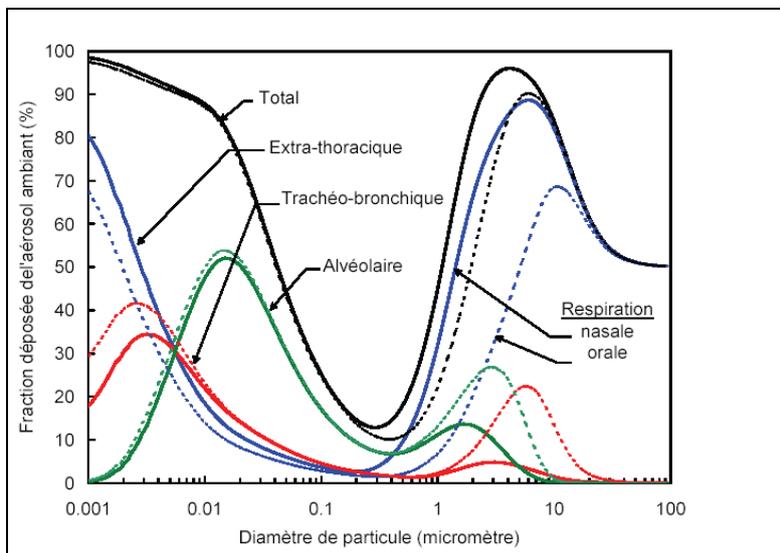
<sup>5</sup> Nanotechnology Safety Concerns Revisited, S. T. Stern, S. E. McNeil, Toxicological Science, 2008, Vol. 101

<sup>6</sup> Les nanoparticules, un enjeu majeur pour la santé au travail, B. Hervé-Bazin, EDP Sciences

<sup>7</sup> Nanotoxicology : An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, Environmental Health Perspectives, 2005, 113

### Exposition aux nanoparticules par inhalation

Lorsque les particules ont une taille inférieure à 100µm, elles peuvent être inhalées dans le système respiratoire. Celui-ci est constitué par les voies aériennes supérieures (cavité nasale, pharynx et larynx), la région trachéobronchique (trachée, bronches et bronchioles) et la région alvéolaire (bronchioles respiratoires, alvéoles pulmonaires). Cependant, les particules inhalées ne se répartissent pas uniformément dans l'appareil respiratoire (Figure 125) <sup>7</sup>.



**Figure 125 : prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires en fonction de la taille des particules <sup>8</sup>**

Les particules ayant un diamètre inférieur à 10nm ou compris entre 2 et 10 µm sont retenues à 90% dans les poumons. Les particules les plus grosses (diamètre supérieur à 1 µm) se déposent principalement le long de la paroi des voies supérieures. Les particules ayant un diamètre compris entre 100 nm et 1 µm ne se déposent pas et sont exhalées après avoir été inhalées. Les particules ayant un diamètre compris entre 8 nm et 50 nm se déposent majoritairement dans les alvéoles et les particules plus petites se déposent non pas dans les alvéoles, mais dans la région trachéobronchique et surtout dans les voies aériennes supérieures. Les nanoparticules solubles sont ensuite absorbées et passent dans le système circulatoire ou lymphatique. Elles peuvent provoquer l'apparition de caillots, ou bien atteindre d'autres organes tels que le foie, la rate, le cœur, la moëlle osseuse, les reins et les ganglions lymphatiques. Les nanoparticules insolubles quant à elles, sont phagocytées par des macrophages qui libèrent des espèces capables de réagir avec l'oxygène, des chimiokines et des cytokines<sup>9</sup>. Ceci peut entraîner des lésions inflammatoires au niveau des tissus du poumon pouvant conduire à l'apparition d'un cancer (granulome). Lorsque le tissu épithélial prend une structure fibreuse, une

<sup>7</sup> Nanotoxicology : An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, Environmental Health Perspectives, 2005, 113

<sup>8</sup> Particules ultra-fines et santé au travail, INRS, O. Witschger, J-F. Fabriès, Hygiène et sécurité du travail, Cahier de notes documentaires, 2005, 199

<sup>9</sup> Differing Activities of Homeostatic Chemokines CCL19, CCL21, and CXCL12 in Lymphocyte and Dendritic Cell Recruitment and Lymphoid Neogenesis S. A. Luther, A. Bidgol, D. C. Hargreaves, A. Schmidt, Y. Xu, J. Paniyadi, M. Matloubian, J. G. Cyster, The Journal of Immunology, 2002, Vol. 16

fibrose peut se développer<sup>10</sup>. Cet effet est d'autant plus grand que les particules sont petites et que leur surface spécifique est importante.

Des études menées sur les rats et certains poissons ont montré que les nanoparticules déposées dans les voies supérieures peuvent également passer dans le système digestif, ou encore passer dans le système nerveux central au niveau du nez à travers les nerfs olfactifs<sup>11</sup>.

### **Exposition aux nanoparticules par contact cutané**

Les nanoparticules de taille inférieure à 25 nm peuvent traverser les différentes couches constitutives de la peau et ainsi atteindre le système lymphatique, immunitaire ou encore le sang. Cet effet est accentué lorsque la peau est endommagée (brûlures, coupures).

Lorsque les nanoparticules atteignent les cellules, elles peuvent même se combiner avec les molécules d'ADN<sup>12</sup>.

### **Exposition aux nanoparticules par ingestion**

L'ingestion de nanoparticules présente un risque dès lors qu'elles atteignent les intestins. Dans ce cas, elles peuvent passer dans le sang avec les conséquences décrites précédemment (pénétration dans les organes avec une réaction d'inflammation, pénétration dans les cellules et en particulier insertion dans les brins d'ADN...).

### **Protection des opérateurs contre les nanomatériaux**

Le risque potentiel présenté par les nanoparticules diminue dès lors qu'elles sont piégées dans un liquide ou dans une matrice solide (polymère, composites, nanostructures électroniques) et les risques d'exposition sont très faibles voire nuls pour les populations. Cependant les particules pulvérulentes (sous forme de poudre) diffusent dans l'atmosphère et forment des aérosols. Le risque se concentre sur les personnels de laboratoire et de production qui manipulent ces particules « libres ». Les pores des matériaux constitutifs des masques de protection étant de taille supérieure à la taille des particules les plus fines, ils se révèlent inefficaces contre l'inhalation des nanoparticules. Manipuler des nanoparticules pulvérulentes sous sorbonne, ou mieux, dans une boîte à gants, se révèle être la protection la plus efficace pour le moment. Cependant, malgré ces précautions, des incertitudes persistent quand à l'exposition des populations par l'environnement lors de la dégradation des matrices ayant permis de piéger les nanoparticules, ou bien lors du traitement des déchets ou encore via la chaîne alimentaire, si ces particules sont bio-assimilables et bio-persistantes<sup>6</sup>.

---

<sup>10</sup> Airborne nanostructured particles and occupational health, A. D. Maynard, E. D. Kuempel, Journal of Nanoparticle Research, 2005, 7

<sup>11</sup> Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C<sub>60</sub>) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass, E. Oberdörster, Environmental Health Perspectives, 2004, 112

<sup>12</sup> Cellular Uptake and Toxicity of Au<sub>55</sub> Clusters, M. Tsoli, H. Kuhn, W. Brandau, H. Esche, G. Schmid, Small 2005, 1

<sup>6</sup> Les nanoparticules, un enjeu majeur pour la santé au travail, B. Hervé-Bazin, EDP Sciences

Annexe 3 : fiche toxicologique du disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)

FICHE TOXICOLOGIQUE N° 12

Edition 1997\*

## Disulfure de carbone

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

(T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, J.C. Protois, M. Reynier, O. Schneider)

$\text{S} = \text{C} = \text{S}$

Numéro CAS

N° 75-15-0

Numéros CE

Index N° 006-003-00-3

EINECS N° 200-843-6

Synonyme

Sulfure de carbone

### CARACTERISTIQUES

#### Utilisation

- Fabrication de cellulose régénérée (fibres de viscose Rayonne ou Fibranne, films Cellophane).

- Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux composés organiques du soufre, utilisés notamment comme accélérateurs de vulcanisation, agents de flottation, colorants, pesticides, produits pharmaceutiques.

- Solvant.

Densité de vapeur (air = 1) : 2,63

Tensions de vapeur :

16,97 kPa à 0 °C

39,66 kPa à 20 °C

48 kPa à 25 °C

Indice d'évaporation (acétate de butyle = 1) : 22,6

Point d'éclair : -30 °C en coupelle fermée

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 1

limite supérieure : 50

Température d'auto-inflammation : 100 °C

#### Propriétés physiques [1 à 5]

Le disulfure de carbone est un liquide très volatil, incolore et d'odeur faible étherée quand il est pur. A cause des impuretés soufrées qu'il contient, le produit technique possède une couleur jaunâtre et une odeur désagréable.

L'odeur du disulfure de carbone est détectable à moins de 0,1 ppm de produit dans l'air, mais ce seuil peut varier beaucoup selon la sensibilité des individus et la pureté du solvant. Une accoutumance peut se produire.

Le disulfure de carbone est peu soluble dans l'eau (0,2 % en poids à 20 °C), mais miscible à de nombreux solvants organiques. En outre il dissout un grand nombre de composés organiques ainsi que le phosphore et le soufre.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 76,13

Point de fusion : -110 à -112 °C

Point d'ébullition : 46 °C à la pression atmosphérique

Densité (D<sub>20</sub><sup>20</sup>) : 1,263

#### Propriétés chimiques [1 à 5]

Le disulfure de carbone se décompose lentement lorsqu'il est exposé à la lumière solaire, en soufre et monosulfure de carbone (coloration jaune-brun).

Sa décomposition à la chaleur libère du monoxyde et du dioxyde de carbone et des oxydes de soufre. En phase vapeur et à une température de 150 °C environ, il peut former en présence d'eau du sulfure de carbonyle et du sulfure d'hydrogène.

Le disulfure de carbone peut réagir violemment avec les agents oxydants puissants (tels que les oxydes d'azotes), les métaux réactifs (aluminium, potassium, zinc...), l'éthylènediamine et l'éthylèneimine. Il peut également former avec les azotures métalliques des composés explosifs (azodithioformates).

La présence d'oxyde de fer (rouille) peut initier l'explosion du mélange air-disulfure de carbone.

Le disulfure de carbone n'est pas corrosif pour les métaux usuels mais il peut se colorer au contact du cuivre ou de ses alliages (formation de sulfure à la surface du métal). Aux températures supérieures à 250 °C, le liquide ou sa vapeur devient très corrosif pour le fer et l'acier.

	
T - Toxique	F - Facilement inflammable
<b>DISULFURE DE CARBONE</b>	
R 11	- Facilement inflammable.
R 36/38	- Irritant pour les yeux et la peau.
R 48/23	- Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.
R 62	- Risque possible d'altération de la fertilité.
R 63	- Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
S 16	- Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.
S 33	- Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
S 36/37	- Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
S 45	- En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
200-843-6	- Etiquetage CE.

\* Mise à jour de l'édition 1993 portant sur la réglementation seulement.

FT n° 12 - 1/6

**Réceptacles de stockage**

Le stockage du disulfure de carbone s'effectue généralement dans des récipients en acier.

Le verre est également utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

**Méthodes de détection et de détermination dans l'air**

– Appareil à réponse instantanée Draeger équipé d'un tube réactif sulfure de carbone 5/a, 0,04, 30/a ou 10/a-L.

– Appareils à lecture directe utilisant la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrophotométrie infra-rouge.

– Prélèvement sur charbon actif et dosage par colorimétrie [6].

– Prélèvement sur tube de charbon actif associé à un tube desséchant rempli de sulfate de sodium, dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection par photométrie de flamme [7, 8].

**RISQUES****Risques d'incendie**

Le disulfure de carbone est un produit très inflammable (point d'éclair = -30 °C en coupelle fermée), dont les vapeurs sont particulièrement explosibles en mélange avec l'air (limites de 1 à 50 % en volume).

D'autre part, en raison de sa température d'auto-inflammation très basse (100 °C), il peut s'enflammer spontanément à l'air, par simple contact avec une paroi chauffée, par exemple une canalisation ou une ampoule électrique allumée, ou par friction.

Les agents d'extinction préconisés pour les petits feux sont les poudres chimiques et le dioxyde de carbone. L'eau peut être utilisée pour étouffer un feu dans un récipient non couvert (l'eau flotte sur le solvant plus dense) ou pour refroidir des contenants exposés à la chaleur.

En raison de la toxicité des fumées, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

**Pathologie - Toxicologie****Toxicité expérimentale**

L'exposition au disulfure de carbone entraîne des symptômes essentiellement neurologiques et des effets dermatologiques.

**Aiguë [9 à 11]**

La DL 50 par voie orale chez le rat, la souris, le lapin ou le cobaye est comprise entre 2 100 et 3 200 mg/kg.

La CL 50 par inhalation est de 8 000 ppm chez le rat et de 3 200 ppm chez la souris, pour une exposition de 2 h.

L'inhalation est responsable :

– d'effets neurologiques (excitation puis narcose, ataxie, tremblements et convulsions) ; rénaux (diminution du volume urinaire et augmentation de l'excrétion protéique) ; hépatiques (dégénérescence hydro-pique autour des veines centrolobulaires) ; hématologiques (augmentation du fibrinogène et du temps de fibrinolyse) ; une hémorragie de la rate est aussi observée ;

– d'une modification du métabolisme protéique cérébral : augmentation du taux de dopamine et baisse du taux de noradrénaline suggérant une inhibition de la dopamine-β hydroxylase, augmentation de la protéolyse.

L'application locale chez le lapin entraîne une irritation cutanée ; des vésicules apparaissent dans les 3 jours. Ces vésicules, épidermiques et sous-épidermiques évoluent en ulcérations. À l'examen histologique, des modifications dégénératives sont observées localement au niveau des glandes sébacées et des nerfs.

**Subchronique et chronique [10, 12]**

Les études subchroniques et chroniques réalisées par inhalation chez le chien (400 ppm, 15 sem), le chat (2 500 ppm, 13 sem) et le rat (400 à 800 ppm, 6 à 60 sem) montrent que les effets toxiques s'exercent essentiellement au niveau du système nerveux central et périphérique (excitation précoce suivie d'un état léthargique associé à des tremblements, une ataxie pendant les premières semaines de l'exposition, une faiblesse musculaire et une paralysie des membres postérieurs).

Une exposition à 160 ppm (5 h/j, 6 j/sem, 2 mois) induit chez le rat une modification du métabolisme lipidique, objectivée par une augmentation du taux de lipides totaux, de cholestérol libre et estérifié, et des β-lipoprotéines sériques ; les modifications métaboliques lipidiques dans les tissus aortiques contribuent au développement de lésions athéromateuses de la paroi des vaisseaux.

Les examens complémentaires, notamment histologiques, révèlent des atteintes :

– neurologiques, centrales et périphériques : diminution de la vitesse maximale de conduction motrice dans le nerf sciatique du rat et du lapin, dégénérescence des neurones du cortex cérébral, axonopathie neurofilamenteuse périphérique et modification de la jonction neuromusculaire par perte de vésicules synaptiques ;

– cardiovasculaires : augmentation du poids du cœur, épaississement du ventricule droit sans altération histologique du myocarde chez le rat ou le lapin, rétrécissement des artérioles cérébrales accompagné d'une prolifération de capillaires et de cellules endothéliales et d'un épaississement des parois aortiques. Le disulfure de carbone potentialise l'athérogénèse induite par le cholestérol chez le rat et le lapin ;

– hépatiques : chez le lapin, des vacuoles cytoplasmiques sont induites dans les hépatocytes après inhalation de 200 ppm pendant 2 mois et une dégénérescence graisseuse du foie après une injection intrapéritonéale quotidienne de 6 mg pendant 60 jours ; chez le rat, des lésions

analogues sont observées (12 mg/kg) ; par inhalation (426 ppm, 3 mois) aucune hépatotoxicité n'est induite ;

– rénales : chez le lapin, néphrite chronique interstitielle avec lésions glomérulaires secondaires à l'inflammation et à la fibrose ; chez le rat, on observe uniquement des lésions glomérulaires (épaississement des membranes basales avec rétrécissement des lumières vasculaires).

**Génotoxicité [11, 13, 14]**

Le disulfure de carbone n'est pas mutagène pour les bactéries dans les conditions du test d'Ames, en absence ou en présence d'activateurs métaboliques de foie de rat ou de hamster.

In vitro, dans les lymphocytes humains cultivés en présence d'activateur métabolique, on note une augmentation, sans relation dose-effet, du nombre d'aberrations chromosomiques et d'échanges entre chromatides-sœurs.

In vivo, par inhalation à faible dose (20-40 ppm), le disulfure de carbone n'induit ni effet létal récessif chez la drosophile, ni anomalie chromosomique dans la moelle osseuse de rat ou effet létal dominant chez le rat. À des doses plus élevées (jusqu'à 650 ppm), il n'induit pas d'effet létal récessif chez la drosophile ; au-delà, une toxicité importante apparaît.

**Cancérogénèse [15]**

Peu de données sont actuellement disponibles sur un éventuel effet cancérogène du disulfure de carbone. Une seule étude (300 ppm, 6 h/j, 5 j/sem, 6 mois), effectuée sur un modèle in vivo chez la souris A/J basé sur l'apparition d'adénomes pulmonaires, a montré une augmentation de ce type de tumeurs.

**Effets sur la reproduction [11, 16 à 19]**

Chez le rat mâle exposé par inhalation à 600 ppm (5 h/j, 5 j/sem, 10 sem), le disulfure de carbone provoque une diminution du nombre d'accouplements, une oligospermie et une baisse du taux de testostérone plasmatique sans modification du taux d'hormones hypophysaires ni lésion testiculaire. En revanche, des injections intrapéritonéales (25 mg/kg/j, 2 mois) provoquent au niveau testiculaire une dégénérescence et une atrophie de l'épithélium séminifère et du tissu interstitiel, accompagnées d'hémorragies et d'œdème dans le parenchyme. Il existe une relation directe entre la dose administrée et l'intensité de la lésion.

Les effets embryotoxiques et tératogènes du disulfure de carbone ont été étudiés principalement chez le rat, par inhalation. Les résultats sont variables selon l'étude :

– aucune manifestation embryotoxique ou tératogène n'a été observée chez des rates exposées à 20 ou 40 ppm, du 1<sup>er</sup> ou du 6<sup>e</sup> jour jusqu'au 18<sup>e</sup> jour de la gestation ;

– une augmentation de la létalité pré- et post-implantatoire, ainsi qu'un taux important d'hydrocéphalies et de pieds-bots, apparaissent après une exposition à 32 ou 64 ppm pendant toute la durée de la gestation. À des doses plus faibles (0,1-6 ppm), seuls des retards dans le développement du système de métabolisation

hépatique, des déficiences du système nerveux central (temps de sommeil augmenté en présence d'hexobarbital) et des modifications de l'activité motrice sont observés ; ces déficits fonctionnels diminuent durant le développement post-natal et tendent à disparaître à la fin du premier mois ;

- aucun effet toxique ou tératogène n'est observé après une exposition à 100 ou 200 ppm, 6 h/j, du 6<sup>e</sup> au 20<sup>e</sup> jour de la gestation ; à des concentrations entraînant une toxicité maternelle, on observe une fœtotoxicité, notamment un retard d'ossification des sternbres à 800 ppm. En ce qui concerne l'effet tératogène, aucune malformation n'a été montrée, en dehors d'une tendance à l'augmentation du taux de pieds-bots par rapport aux témoins.

#### Toxicocinétique - Métabolisme [10, 11, 20]

L'absorption du disulfure de carbone peut s'effectuer par toutes les voies (pulmonaire, cutanée, gastro-intestinale). L'affinité du produit pour les tissus est due à sa grande liposolubilité et à sa capacité de fixation aux acides aminés et aux protéines. Après absorption pulmonaire, il est retrouvé dans les muqueuses nasales, les tissus riches en lipides, le sang et les organes fortement irrigués.

L'équilibre sanguin est atteint chez le chien, le lapin et le rat après 30 à 90 min d'exposition à des concentrations de 20 à 400 ppm.

Le disulfure de carbone est présent dans le foie, les muscles, la rate, le sang, les poumons, le cerveau, le cœur et les reins, sous deux formes :

- libre, dissout dans les fluides biologiques (1/2 vie sanguine 55 min), il disparaît rapidement des organes et atteint des valeurs très basses 10-16 h après la fin de l'exposition.

- lié de façon réversible aux acides aminés pour former des dithiocarbamates (1/2 vie sanguine 43 h).

Environ 70 à 90 % du disulfure de carbone absorbé sont métabolisés, le reste est éliminé inchangé dans l'air expiré.

Deux transformations métaboliques ont été proposées chez l'animal (fig. 1) : la liaison spontanée avec les acides aminés ou les protéines et l'oxydation par le système des mono-oxygénases hépatiques.

Le disulfure de carbone et ses métabolites sont excrétés :

- par voie pulmonaire, sous forme inchangée (13-23 % chez le chien et la souris) et sous forme de dioxyde de carbone (5 % chez le rat) ;

- par voie urinaire, sous forme inchangée (moins de 1 %), sous forme de sulfates inorganiques (30 % chez le cobaye) et de composés soufrés organiques, dont l'acide 2-thiothiazolidine-4-carboxylique (TTCA), la 2-thiothiazolidin-5-one et le thiocarbamide.

Chez l'homme, l'inhalation constitue la principale voie d'absorption (70 à 80 % de la dose dans les deux premières heures d'exposition, puis 15 à 45 % lorsque l'équilibre est atteint), quoique l'absorption cuta-

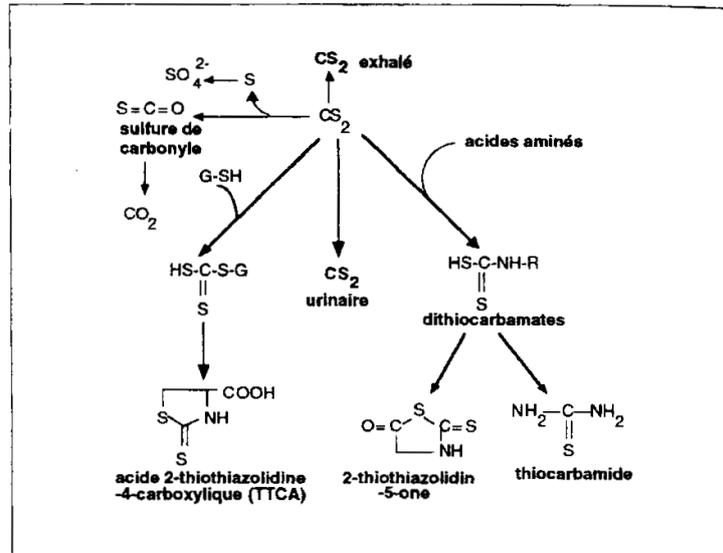


Fig. 1. Schéma métabolique du disulfure de carbone

née ne soit pas négligeable (environ 0,23 à 0,79 mg/cm<sup>2</sup>/h). Le disulfure de carbone exhalé par les poumons sous forme inchangée représente 10 à 30 % de la dose inhalée et 3 % de la dose absorbée par la peau. Dans l'urine, il représente moins de 1 % de la dose.

Le métabolisme est analogue à celui de l'animal avec prédominance des réactions de conjugaison ; trois métabolites urinaires ont été identifiés : thiocarbamide, 2-thiothiazolidin-5-one et TTCA.

#### Mode d'action [10, 11]

Le mécanisme biochimique de la neuropathie induite par le disulfure de carbone n'est pas totalement élucidé ; plusieurs modes d'action ont été proposés :

- les métabolites (dithiocarbamates essentiellement) sont des chélateurs, notamment du cuivre et du zinc ; les chélates peu dissociables perturberaient le métabolisme cellulaire, entraînant une oxydation des graisses, la mort cellulaire et des lésions tissulaires ;

- la baisse du cuivre et du zinc dans les tissus induit, de plus, une inhibition de l'activité des enzymes pour lesquelles ils sont nécessaires (monoamine-oxydase, dopamine-β-hydroxylase, phosphatase alcaline), ayant pour résultat une modification de la glycolyse, du métabolisme des acides aminés, de la respiration et de la phosphorylation oxydative des cellules cérébrales ;

- la perturbation du métabolisme de la vitamine B6 et de l'acide nicotinique entraînerait une inhibition des enzymes pour lesquelles ces substances jouent le rôle de coenzymes ;

- de plus, le disulfure de carbone réduit l'activité de la lipoprotéine-lipase et l'activité lipolytique des parois artérielles, et stimule la synthèse hépatique du cholestérol.

Ces altérations du métabolisme des graisses expliqueraient son pouvoir athérogène ;

- le soufre réactif libéré au cours de la désulfuration oxydative pourrait se lier aux composants cellulaires du foie et induire des modifications toxiques dans le foie. Ceci pourrait expliquer la dégénérescence hydropique centrolobulaire et la carence en cytochrome P 450 induisant une inhibition du système mono-oxygénase microsomique et ainsi la perturbation du métabolisme d'autres composés endogènes ou exogènes.

#### Toxicité sur l'homme [21 à 26]

L'intoxication par le disulfure de carbone se produit essentiellement par voie respiratoire et un peu par voie cutanée.

#### Aiguë

L'inhalation de fortes concentrations provoque en premier lieu une atteinte du système nerveux central, associant céphalées, tremblements, vertiges, hallucinations, troubles comportementaux (excitation...), mouvements désordonnés et troubles de la marche. Il s'y associe fréquemment des troubles digestifs (nausées, vomissements).

En cas d'intoxication grave par inhalation ou par ingestion, survient une narcose, un coma souvent convulsif pouvant évoluer vers une défaillance respiratoire par paralysie des muscles respiratoires, voire vers le décès.

Chez les survivants existent de façon assez habituelle des séquelles neurologiques et une intolérance temporaire à l'alcool (syndrome antabuse).

De tous les solvants organiques, le disulfure de carbone est l'un des irritants les plus puissants pour la peau. Il entraîne des

brûlures pouvant aller de l'érythème (1<sup>er</sup> degré), si le contact est bref, au 2<sup>e</sup> ou 3<sup>e</sup> degrés. Les projections oculaires peuvent provoquer des lésions sévères.

#### Chronique

##### 1. Système nerveux [21, 22]

L'exposition prolongée à de faibles concentrations (5 à 10 ppm) peut provoquer des troubles neuro-comportementaux : fatigue, irritabilité, céphalées, problèmes de concentration, troubles de la mémoire, du sommeil et de la libido, vertiges, perte de poids, diminution de la force musculaire, tendance dépressive voire schizophrénie ou psychose maniaco-dépressive. Avant même l'apparition de ces troubles, on peut mettre en évidence des anomalies de l'électroencéphalogramme ainsi que des perturbations de certains tests psychométriques.

Sont décrites également des neuropathies périphériques infra-cliniques (diminution de la vitesse de conduction des fibres motrices), ou avec manifestation clinique (diminution voire abolition des réflexes distaux, tremblements, hypo- ou anesthésie).

##### 2. Organes des sens

**Ceil :** l'exposition prolongée provoque une rétinopathie bilatérale ayant une grande similitude avec les lésions de la rétinopathie diabétique (microanévrismes, petites hémorragies arrondies et exsudats). Ces lésions se situent en général autour de l'aire maculaire et le long des gros vaisseaux.

Des études épidémiologiques ont retrouvé des perturbations de la vision des couleurs, des phénomènes dégénératifs au niveau rétinien, d'origine vasculaire ou inflammatoire, des troubles de l'accommodation, des anomalies de la motricité oculaire et une atrophie du nerf optique (la cécité étant rare). On a également observé des anomalies de l'épithélium pigmentaire et des altérations de l'électro-oculogramme.

**Oreille :** certains sujets se sont plaints d'hypoacousie.

##### 3. Appareil cardio-vasculaire [23, 24]

L'exposition provoque des anomalies tensionnelles (hypo- et hypertension), qui pourraient être dues à une dérégulation du système nerveux végétatif.

Au niveau cardiaque, de nombreuses études ont mis en évidence une augmentation de la fréquence des maladies ischémiques. Le rôle du disulfure de carbone dans les mécanismes physiopathologiques pourrait être de plusieurs ordres : accélération du processus d'athérosclérose, effet toxique direct (réversible), altération du métabolisme des cathécholamines, action thrombotique directe avec tendance à l'hypercoagulation.

##### 4. Appareil respiratoire [22]

L'apparition de maladies respiratoires aiguës et d'une sensibilité accrue au virus de la grippe ont été décrits chez les sujets exposés au disulfure de carbone.

##### 5. Appareil digestif [25]

L'exposition chronique peut entraîner des troubles digestifs (nausées, vomissements, gastrite chronique, dyspepsie, anorexie) ainsi qu'une atteinte hépatique, qui se traduit en particulier par une hépatomégalie et une augmentation des  $\gamma$ -GT, qui pourraient être en relation avec la consommation d'alcool. Certaines anomalies biologiques suggèrent l'existence d'une atteinte pancréatique.

##### 6. Appareil génito-urinaire [22 à 26]

**Chez la femme :** on retrouve dans une étude où l'exposition était évaluée à 10 mg/m<sup>3</sup> des troubles menstruels (aménorrhée, irrégularité du cycle), en rapport avec un désordre hormonal, mais pas d'augmentation du nombre d'avortements spontanés, de naissances prématurées ou de malformations congénitales. Ces effets pourraient cependant survenir pour des expositions à de plus fortes concentrations.

**Chez l'homme :** l'exposition entraîne une diminution de la libido, des troubles de la spermatogenèse et une augmentation des taux de FSH et LH.

##### 7. Autres atteintes

**Buccales :** on observe une augmentation de la fréquence des parodontopathies et une détérioration de la muqueuse buccale.

**Glandes endocrines :** des cas d'insuffisance surrénalienne et thyroïdienne ont été décrits.

##### Cancérogénèse

Les résultats des études sont divergents : une enquête de mortalité a montré une augmentation de la fréquence des tumeurs du système nerveux, tandis qu'une autre ne montre aucune augmentation de cancer chez des personnes exposées au disulfure de carbone.

##### Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail pour le disulfure de carbone. Ces valeurs correspondent respectivement à 25 ppm, soit 75 mg/m<sup>3</sup> et à 10 ppm, soit 30 mg/m<sup>3</sup>.

## REGLEMENTATION

### Hygiène et sécurité du travail

#### 1<sup>o</sup> Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à 231-54-8 du Code du travail.

#### 2<sup>o</sup> Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

– Circulaire du ministère du Travail du

9 mai 1985 (non parue au J.O.).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

#### 3<sup>o</sup> Prévention des incendies

– Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

– Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

– Décret du 15 mars 1930 modifié (J.O. du 26 mars 1930) concernant les mesures particulières de protection applicables aux établissements dans lesquels sont entreposés ou manipulés certains liquides particulièrement inflammables.

#### 4<sup>o</sup> Valeurs limites d'exposition

– Circulaire du ministère du Travail du 1<sup>er</sup> décembre 1983 (non parue au J.O.).

#### 5<sup>o</sup> Maladies de caractère professionnel

– Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

#### 6<sup>o</sup> Maladies professionnelles

– Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail; tableau n° 22.

#### 7<sup>o</sup> Surveillance médicale spéciale

– Arrêté du 11 juillet 1977 (J.O. du 24 juillet 1977) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au J.O.).

– Circulaire du ministère du Travail du 2 mai 1985 relative aux missions du médecin du travail à l'égard des salariées en état de grossesse (non parue au J.O.).

#### 8<sup>o</sup> Classification et étiquetage

a) du disulfure de carbone pur :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Facilement inflammable R 11

Toxique pour la reproduction cat. 3 R 62-63

Toxique R 48/23

Irritant R 36/38

b) des préparations contenant du disulfure de carbone :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

#### 9<sup>o</sup> Travaux interdits

– Arrêté du 8 octobre 1990 (J.O. du 9 novembre 1990) et circulaire du 26 novembre 1990 (non parue au J.O.) : tra-

vauX à durée déterminée et travaux temporaires exposant au disulfure de carbone.

### 10° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (*J.O.* du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

### Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux Officiels, brochures n° 1001 :

– n° 1130, fabrication industrielle ;

– n° 1131, emploi ou stockage ;

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion ;

– arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1<sup>er</sup> mars 1993 modifiés relatifs au rejet dans les eaux souterraines.

### Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique), décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (*J.O.* du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (*J.O.* du 13 octobre 1990) :

– détention dans des conditions déterminées ;

– étiquetage (cf. 8°) ;

– cession réglementée.

### Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

#### 1° Transport par route et chemin de fer

– Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée :

1131-Disulfure de carbone

- Classe : 3
- Code danger : 336
- Chiffre/lettre : 18°a
- Code matière : 1131
- Etiquettes : 3 et 6.1

#### 2° Transport par air

– IATA.

#### 3° Transport par mer

– IMDG.

## RECOMMANDATIONS

Le disulfure de carbone est un solvant toxique et très inflammable. De sévères mesures de prévention et de protection s'imposent lors de la manipulation et du stockage de ce produit.

## I. Au point de vue technique

### Stockage

• Stocker le produit à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, munis d'un système de ventilation efficace, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur et à l'écart des produits incompatibles. Le sol sera imperméable, incombustible et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas d'écoulement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

• Mettre le matériel électrique, éclairage compris, en conformité avec la réglementation en vigueur.

• Pour éviter une décomposition, conserver le disulfure de carbone à l'abri de la lumière. Il est par ailleurs recommandé de stocker les quantités importantes sous atmosphère inerte ou sous l'eau.

• Interdire de fumer.

• Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

• Fermer et étiqueter soigneusement les récipients. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

• Prévoir des moyens de secours et de lutte contre l'incendie adaptés aux dangers particuliers du produit (détection automatique, moyens d'extinction...).

### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le disulfure de carbone. En outre :

• Instruire le personnel des grandes toxicité et inflammabilité du produit, des précautions à respecter et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

• Entreposer dans les ateliers des quantités relativement faibles de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

• Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.

• Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en disulfure de carbone. Le contrôle sera permanent dans les zones particulièrement dangereuses.

• S'assurer périodiquement du parfait état de fonctionnement des installations (notamment de leur étanchéité) et des dispositifs de sécurité.

• Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection (gants en élastomère fluoré ou en polychlorure de vinyle, bottes et tabliers) et des lunettes de sécurité. Ces effets de protection seront maintenus en bon état et soigneusement décontaminés après chaque usage.

• Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimé pour la circulation du produit ou le séchage des installations.

• Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la

douche et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail.

• Prévoir des douches et fontaines oculaires dans les locaux.

• Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du disulfure de carbone sans prendre les précautions d'usage [27].

• Ne pas rejeter dans l'atmosphère ni à l'égout.

• En cas de fuite ou de déversement accidentel, évacuer immédiatement le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés, munis d'un équipement de protection. Récupérer le produit en l'épongeant avec un absorbant inerte. Nettoyer et décontaminer les surfaces souillées.

• Conserver les déchets dans des récipients clos spécialement prévus à cet effet et éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation (incinérateur dans un incinérateur muni d'un épurateur de fumées ou traitement dans un centre spécialisé).

## II. Au point de vue médical

• A l'embauchage, éviter d'exposer les personnes atteintes d'affections neurologiques ou neuro-psychiatriques chroniques, ainsi que d'éthylisme.

• Au cours des visites périodiques, rechercher particulièrement des signes d'atteinte du système nerveux. Des examens complémentaires (tests psychométriques, examens neurophysiologiques) peuvent également être demandés en cas d'exposition fréquente.

• Avertir les personnes susceptibles de procréer du risque pour la fertilité. Éviter d'exposer les femmes enceintes dès le début de la grossesse.

• La mesure du taux urinaire de TTCA (urines collectées en fin de poste) est préconisée comme indicateur biologique de l'exposition ; une exposition à 10 ppm pendant 8 h induit une excrétion de 5 mg/g de créatinine. Ce dosage n'est pas spécifique et une interférence peut se produire avec certains dithiocarbamates médicamenteux, comme le disulfiram, qui est métabolisé en disulfure de carbone.

• Lors d'accidents aigus, **demander dans tous les cas l'avis d'un médecin** ou du centre antipoison régional ou des services de secours d'urgence médicalisés.

• En cas de contact cutané, laver la peau à grande eau, immédiatement et pendant quinze minutes au moins ; retirer en même temps les vêtements, même faiblement souillés. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

• En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant quinze minutes au moins, paupières bien écartées, puis consulter un ophtalmologiste.

• En cas d'ingestion, ne pas tenter de faire vomir. Rincer la bouche à fond avec de l'eau. Faire hospitaliser la victime dans les plus brefs délais.

• En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les intervenants. Si besoin, commencer une décontamination cutanée et oculaire.

Annexe 4 : fiche toxicologique du chloroforme (CHCl<sub>3</sub>)

édition 2006 (\*)

## FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 82

## Trichlorométhane

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

## CARACTÉRISTIQUES

## UTILISATIONS

- Fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés.
- Extraction des huiles essentielles et des alcaloïdes.
- Extraction des antibiotiques, hormones, nicotine, quinine, vitamines,... dans l'industrie des produits pharmaceutiques.
- Solvant et agent de purification dans l'industrie des matières plastiques.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 3]

Le trichlorométhane est un liquide incolore, volatil, d'odeur agréable et étherée détectable vers 85 ppm. Il est très peu soluble dans l'eau (0,8% en poids à 20 °C), par contre miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le trichlorométhane dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines,...

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	119,4
Point de fusion	-63,5 °C
Point d'ébullition	61,3 °C
Densité (D <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	1,4890
Densité de vapeur (air = 1)	4,12
Tensions de vapeur	21,3 kPa à 20 °C 48,8 kPa à 40 °C
Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1)	2,5
Coefficient de partage (n-octanol/eau)	log Pow = 2

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 4]

Convenablement stabilisé au moment de sa fabrication par l'addition d'antioxydants (généralement 0,6 à 1% d'éthanol), le trichlorométhane ne s'oxyde que très lentement à froid.

Exposé de façon prolongée à l'air ou à la lumière, il se décompose en donnant notamment du chlorure d'hydrogène, du chlore et du dichlorure de carbonyle.

À température élevée (290 °C pour le liquide et 450 °C pour les vapeurs), la pyrolyse du trichlorométhane conduit à la formation de divers produits toxiques parmi lesquels on

CHCl<sub>3</sub>

Numéro CAS  
67-66-3

Numéro CE (EINECS)  
200-663-8

Numéro Index  
602-006-00-4

Synonyme  
Chloroforme



Xn - Nocif

## TRICHLOROMÉTHANE

- R 22 - Nocif en cas d'ingestion.  
 R 38 - Irritant pour la peau.  
 R 40 - Effet cancérogène suspecté - Preuves insuffisantes.  
 R 48/20/22 - Nocif: risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.  
 S 36/37 - Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.  
 200-663-8 - Étiquetage CE.

(\*) Mise à jour partielle de l'édition 1992.

a pu caractériser le tétrachloroéthylène, le chlorure d'hydrogène, le chlore, le dichlorure de carbonyle et le monoxyde de carbone.

Le trichlorométhane résiste bien à l'eau à température ordinaire mais il s'hydrolyse à chaud en donnant notamment naissance à de l'acide formique et de l'acide chlorhydrique.

La plupart des métaux usuels ne sont pas attaqués par le trichlorométhane mais la formation de produits acides en présence d'humidité et sous l'action de la chaleur peut entraîner une corrosion des surfaces métalliques. Le trichlorométhane peut réagir violemment avec l'aluminium, le magnésium, les métaux alcalins et alcalinoterreux, les bases fortes comme la soude et la potasse ainsi que les alcoolates alcalins. Il peut déclencher une réaction explosive avec l'acétone en présence d'une substance basique.

Les oxydants puissants décomposent le trichlorométhane en donnant du dichlorure de carbonyle et du chlore.

### Réceptacles de stockage

Le trichlorométhane est généralement stocké dans des réceptacles en acier galvanisé ou recouvert d'un revêtement spécial.

Le verre teinté est également utilisable pour de petites quantités. Dans ce cas, les réceptacles seront protégés par une enveloppe plus résistante convenablement ajustée.

L'aluminium et ses alliages sont déconseillés.

### VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE ET VALEURS LIMITES BIOLOGIQUES

Une valeur limite d'exposition professionnelle contraignante dans l'air des locaux de travail a été établie en France pour le trichlorométhane (chloroforme; art. R. 231-58 du Code du travail):  
2 ppm soit 10 mg/m<sup>3</sup> (8 h)

PAYS	VLEP	
	Moyenne pondérée sur 8 heures	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Union européenne	2	10
États-Unis (ACGIH)	10	49
Allemagne (valeurs MAK)	0,5	2,5

### MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement au travers d'un tube adsorbant rempli de charbon actif ou prélèvement passif par diffusion sur un badge rempli de charbon actif (badge GABIE®). Désorption au sulfure de carbone. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme ou par capture électronique [6 à 9].

■ Appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRÄGER (Chloroforme 2/a) et GASTEC (Chloroforme n° 137 et 137L) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [0,5-400 ppm].

## RISQUES

### RISQUES D'INCENDIE

Dans les conditions normales d'utilisation, le trichlorométhane peut être considéré comme ininflammable et inexposable.

En cas d'incendie où peut se trouver présent le trichlorométhane et en raison de la toxicité des fumées émises lors de sa décomposition, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants. Les réceptacles exposés au feu seront refroidis à l'eau.

### PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

#### Toxicité expérimentale

##### Toxicocinétique – Métabolisme [12, 16, 20]

Rapidement absorbé par inhalation et par voie digestive, le trichlorométhane se distribue facilement dans tout l'organisme. Il se fixe surtout dans les tissus adipeux et nerveux.

Les transformations métaboliques diffèrent quelque peu selon les espèces animales. Plusieurs voies métaboliques sont évoquées au niveau hépatique :

- voie non enzymatique faisant intervenir les groupes sulfhydryles dérivés du glutathion dont la carence secondaire et les phénomènes qui en résultent seraient en partie responsables de la toxicité hépatique ;
- voie microsomiale, dépendant du système NADPH, dont l'activation métabolique serait susceptible de modifier la toxicité du trichlorométhane.

Chez l'homme, une fraction variable en quantité est éliminée sous forme inchangée dans l'air expiré. Une autre fraction est déshalogénée et éliminée par les poumons sous forme de dioxyde de carbone.

##### Aiguë [13, 14]

La DL50 par voie orale chez le rat est d'environ 1,5 g/kg ; la mort survient 2 à 4 heures après l'ingestion. Des variations sont observées selon l'âge, le sexe et l'espèce animale. Aux effets narcotiques du trichlorométhane, sont associées des atteintes hépatiques et rénales (nécrose tubulaire) plus inconstantes. L'examen du foie au microscope électronique montre une dilatation du réticulum endoplasmique, accompagnée d'anomalie ribosomale, qui traduit une décroissance de la synthèse protéique.

Par inhalation, les animaux supportent de fortes concentrations durant de courtes périodes. La CL50 chez le rat et la souris est de 6 à 10 g/m<sup>3</sup> pour une exposition de 6 heures.

Chez d'autres espèces, cette valeur se situe entre 30 et 100 g/m<sup>3</sup> pour une exposition de 4 heures.

##### Chronique [12, 14, 15]

Chez plusieurs espèces animales, des doses de 125, 250 ou 425 mg/m<sup>3</sup> inhalées 7 h/j, 5 j/semaine pendant 6 mois ont provoqué des altérations hépatiques (granulome centrolobulaire) et, à un moindre degré, rénales. À la dose la plus faible, ces anomalies étaient réversibles.

**Effets sur la reproduction [12, 20]**

Le trichlorométhane traverse la barrière placentaire. Les études menées chez le rat et la souris sont concordantes et indiquent que cette substance est essentiellement embryotoxique (augmentation des résorptions fœtales, retard de développement); son potentiel tératogène paraît par contre faible.

**Mutagenèse [14, 15, 20]**

Le trichlorométhane n'a pas provoqué d'effet mutagène dans des tests visant à mettre en évidence soit des mutations ponctuelles, soit des altérations chromosomiques ou des altérations de l'ADN.

**Cancérogenèse [14, 15, 20]**

Chez la souris, plusieurs études ont montré une incidence élevée de tumeurs hépatiques et rénales après administration de trichlorométhane. La dose efficace la plus basse est de 60 mg/kg/j pendant 100 semaines.

Chez le rat, le trichlorométhane s'est également révélé cancérogène pour le foie (susceptibilité plus élevée chez le rat femelle) et les reins (uniquement chez le rat mâle), mais aussi pour la thyroïde, les glandes mammaires et endocriniennes. L'augmentation significative d'apparition des tumeurs rénales a été observée pour des doses ingérées supérieures ou égales à 90 mg/kg.

**Toxicité sur l'homme****Aiguë [12, 16, 17]**

L'intoxication par ingestion ou par inhalation se traduit par un coma plus ou moins profond d'apparition rapide parfois associé à une dépression respiratoire et un collapsus cardiovasculaire. Il existe une sensibilité aux amines pressives qui peut conduire à des troubles de l'excitabilité cardiaque.

Des atteintes organiques (foie et reins) peuvent être observées dans les 24 heures qui suivent de telles intoxications.

Par inhalation, une anesthésie est obtenue pour une concentration de 1 à 2 %.

Le produit est légèrement irritant pour la peau. L'exposition aux vapeurs ou le contact avec le liquide peuvent provoquer des irritations oculaires importantes : conjonctivites, mais aussi parfois kératites pas toujours réversibles.

**Chronique [12, 18, 19]**

La consommation anormale de produits contenant du trichlorométhane a entraîné une atteinte du système nerveux central (état psychotique) et périphérique (polynévrite) ainsi qu'une atteinte hépatique.

L'exposition professionnelle peut se traduire par l'apparition de signes neurologiques (céphalées, vertiges, somnolence), irritatifs (peau et muqueuses) et parfois d'anomalies hépato-rénales.

Le contact prolongé avec le liquide peut occasionner des dermatoses.

**RÈGLEMENTATION****HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL****1. Règles générales de prévention des risques chimiques**

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

**2. Aération et assainissement des locaux**

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

**3. Valeurs limites d'exposition professionnelle**

- Article R. 231-58 du Code du travail : décret n° 2006-133 du 9 février 2006 fixant des VLEP contraignantes (JO du 10 février 2006).
- Directive 2000/39/CE de la Commission du 8 juin 2000 (JOCE du 16 juin 2000).

**4. Maladies de caractère professionnel**

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

**5. Maladies professionnelles**

- Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 12.

**6. Classification et étiquetage****a) du trichlorométhane pur :**

- Arrêté du 20 avril 1994 (JO du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :  
Nocif, R 22 – 48/20/22  
Cancérogène, catégorie 3, R 40  
Irritant, R 38

**b) des préparations contenant du trichlorométhane :**

- Arrêté du 21 février 1990 modifié (JO du 24 mars 1990).

**7. Entreprises extérieures**

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

**PROTECTION DE LA POPULATION**

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique :  
• étiquetage (cf. 6).

**Limitation d'emploi :**

- Arrêté du 13 octobre 1998 (JO du 6 novembre 1998) modifiant l'arrêté du 7 août 1997 : limitation de la vente au grand public.

## PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1185, chlorofluorocarbures, halons et autres carbures et hydrocarbures halogénés.

## TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

### 1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN : Chloroforme  
n° ONU : 1888  
Classe : 6.1  
Groupe d'emballage : III

### 2. Transport par air

- IATA

### 3. Transport par mer

- IMDG

## RECOMMANDATIONS

### I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

#### Stockage

- Le trichlorométhane doit être stocké à l'abri de la lumière et de l'humidité, dans un endroit frais et bien ventilé, à l'écart des rayons du soleil et de toute source d'ignition ou de chaleur.
- Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.
- Les récipients seront hermétiquement fermés et convenablement étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

#### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le trichlorométhane. En outre :

- Le personnel sera instruit des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Des appareils de protection respiratoire seront prévus pour certains travaux exceptionnels de courte durée, ou pour les interventions d'urgence.
- Procéder périodiquement à des contrôles d'atmosphère.

■ En raison des risques de décomposition et d'émission de produits toxiques, on évitera toute surchauffe du solvant. De même, tout appareil susceptible de produire une flamme ou de porter à haute température une surface métallique (brûleurs, arcs électriques, fours,...) sera banni des locaux.

■ Éviter le contact direct avec le trichlorométhane. Des gants (par exemple en polyalcool vinylique, caoutchouc nitrile ou polychloroprène), des lunettes de sécurité et des vêtements de protection seront mis à la disposition du personnel. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés fréquemment.

■ Observer une hygiène corporelle très stricte : interdiction de boire, manger et fumer dans les ateliers, passage à la douche en fin de journée, séparation complète des vêtements de ville et de travail, nettoyage fréquent de ces derniers.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du trichlorométhane sans prendre les précautions d'usage [21].

■ Les déchets imprégnés de solvant seront conservés dans des récipients métalliques clos et étanches.

■ En aucun cas les eaux polluées par le trichlorométhane ne seront évacuées directement à l'égout.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.

■ L'élimination du trichlorométhane sera effectuée suivant les conditions autorisées par la réglementation soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé.

### II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ Éloigner des travaux faisant intervenir ce solvant les sujets atteints de déficience rénale, hépatique, pulmonaire ou d'éthylisme chronique ainsi que ceux présentant une dermatose chronique ou récidivante.

■ Lors des examens périodiques, rechercher des signes d'intolérance clinique et vérifier régulièrement les fonctions hépatiques et rénales.

■ Les femmes enceintes doivent être prévenues des effets éventuels de ce produit et si possible ne pas être exposées durant leur grossesse.

■ En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 minutes. Retirer les vêtements souillés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 10 à 15 minutes. Consulter un ophtalmologiste s'il apparaît une douleur, une rougeur oculaire ou une gêne visuelle.

■ En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.

■ En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissement mais faire absorber du charbon médical activé si le sujet est conscient.

■ Dans les deux derniers cas, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer la respiration assistée ; même si l'état initial est satisfaisant, transférer en milieu hospitalier, par ambulance médicalisée, où pourront être entre-

pris une aspiration gastrique éventuelle, une surveillance de l'état de conscience, des fonctions cardio-vasculaires, pulmonaires et hépato-rénales, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de réanimation si besoin est. L'administration d'amines pressives est contre-indiquée.

## BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTTMER – *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Londres, Wiley Interscience, 1979, vol. 5, pp. 699-703.
2. *Occupational health guideline for chloroform*. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978.
3. Chloroform. Chemical safety data sheet SD 89. Washington, Manufacturing chemist's association, 1974.
4. LELEU J. – *Réactions chimiques dangereuses*. Paris, INRS ED 697, 1987, pp. 365-366.
5. Chloroform – In : ACGIH – *Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices*. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, 2001, également consultable sur CD-ROM.
6. *Determination of chlorinated hydrocarbons II (carbon tetrachloride, chloroform, chlorobenzene) in air – Charcoal tube method/Gas chromatography*. MTA/MA-042/A99: Methods of sampling and analysis, consultable sur le site <http://www.mtas.es/maht>.
7. OSHA Sampling and analytical methods. Méthode 05, Chloroform, consultable sur le site <http://www.osha-slc.gov/dts/slc/methods>.
8. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4<sup>e</sup> éd., Méthode 1009 – Hydrocarbons, Halogenated, consultable sur le site <http://www.slcc.gov/niosh/nmam>.
9. Base de données Métropol. Métrologie des polluants Fiche 029 (Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques) et Fiche C (Prélèvement passif Badge Gable), consultables sur le site <http://www.inrs.fr>.
10. STIERA. – *Sensitive determination of chlorinated hydrocarbons in the air*. Intern. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg., 1963, 20, pp. 337-342.
11. HANSON N.W., REILLY D.A., STAGG H.E. – *The determination of toxic substances in air*. Cambridge, Heffer, 1965, 2<sup>e</sup> éd., pp. 95-101.
12. *Valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail*. Ministère du Travail/INRS, éd. INRS ED 669, 1985, pp. 69-71.
13. *Registry of toxic effects of chemical substances, suppl. 1983-1984 à l'éd. 1981-1982*. Cincinnati, DHHS (NIOSH), vol. 1, pp. 629-634.
14. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, Centre international de recherche sur le cancer, 1979, vol. 20, pp. 401-427.
15. IARC monographs, supplément 4. Lyon, Centre international de recherche sur le cancer, 1982, pp. 87-88.
16. MARTINDALE – *The extra pharmacopoeia*, 27<sup>e</sup> éd. Londres, The pharmaceutical press, 1977, pp. 692-693.
17. GRANT W.M. – *Toxicology of the eye*, 2<sup>e</sup> éd. Springfield, Charles C. Thomas, 1974, pp. 267-268.
18. CHALLEN P.J.R., HICKSH D.E., BEDFORD I. – *Chronic chloroform intoxication*. Brit. J. Ind. Med., 1958, 15, pp. 243-249.
19. GAMBINI G., FARINA G. – *Funzionalità epatica in operai esposti all'inhalazione di vapori di cloroformio*. Med. Lav., 1973, 64, 11-12, pp. 432-436.
20. KIRSCH-VOLDERS M. – *Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of industrial pollutants*. New York, Londres, Plenum Press, 1984, pp. 281-324.
21. *Cuves et réservoirs* – Recommandation CNAM R 276. INRS.

## Références bibliographiques

### Références bibliographiques du chapitre I

- <sup>1</sup> Sources Laser, J.-L. M. G. Brassart, J.-P. Pocholle, Techniques de l'Ingénieur
- <sup>2</sup> Stimulated optical radiation in ruby, T. H. Maiman, Nature, 1960, 187
- <sup>3</sup> Optronique, J. Dansac, Techniques de l'Ingénieur
- <sup>4</sup> High repetition rate mid-infrared laser source, M. Schellhorn, M. Eichhorn, C. Kieleck, A. Hirth, C. R. Physique, 2007, 8
- <sup>5</sup> Thèse D. Gruppi, Étude de sources laser impulsionnelles haute cadence pour l'infrarouge utilisant la conversion Raman dans les fibres optiques, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2008
- <sup>6</sup> Livre Blanc : bilan des forces et des faiblesses de l'optique en France, Chapitre 6, Rapport effectué pour le compte du Ministère de la Jeunesse, de l'Éducation Nationale et de la Recherche
- <sup>7</sup> Thèse O. Muller, Etude des effets d'irradiations pulsées intenses sur des cibles de silicium considéré en tant que matériau de base pour détecteurs optiques, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1994
- <sup>8</sup> Thèse T. Vogt, Effets d'irradiations laser intenses sur le tellurure de cadmium mercure: Application à la destruction de caméras infrarouges, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1995
- <sup>9</sup> Thèse J.-P. Moeglin, Irradiation laser dans la bande de photodétecteurs Si. Mesures des caractéristiques photoélectriques et semiconductrices, Université de Haute Alsace, 1998
- <sup>10</sup> Thèse N. Hueber, Etude du comportement d'un capteur CCD au silicium sous irradiation laser dans la bande spectrale de sensibilité, Université de Haute Alsace, 2007
- <sup>11</sup> Protection optique en bandes II et III, F. Lacroix, J.-P. Moeglin, M. Comet, D. Spitzer, M.-R. Schäfer, Rapport interne ISL, 2006
- <sup>12</sup> Nouvelles méthodes de protection des détecteurs contre un rayonnement laser, M. Schellhorn, A. Sonntag, Rapport interne ISL RV 210/2001F, 2001
- <sup>13</sup> New Si Detector Hardening Process against Laser Irradiation, J.-P. Moeglin, Opt. Laser Eng., 2002, 38
- <sup>14</sup> Thèse N. Izard, Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique, Université de Montpellier, 2004
- <sup>15</sup> A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, L. W. Tutt, T. F. Boggess, Progress in Quantum Electronics, 1993, 17
- <sup>16</sup> Brevet n°WO/2008/061961 Switchable optical filter with photonic crystals, J.-J. B. G. Berginc, G. Guida, A. Priou
- <sup>17</sup> Nonlinear-optical Christiansen filter as an optical power limiter, G. L. Fischer, R. W. Boyd, T. R. Moore, J.E Sipe, Opt. Lett., 1996, 21
- <sup>18</sup> Voltage-dependent optical activity, of a twisted nematic liquid crystal, M. Schadt, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett., 1971, 18
- <sup>19</sup> Cours « Optique non linéaire », extrait de « Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, EDP Sciences », J.-Y. Courtois, 2002
- <sup>20</sup> Comparison of Z-scan and THG derived nonlinear index of refraction in selected organic solvents, I. Rau, F. Kajzar, J. Luc, B. Sahraoui, G. Boudebs, J. Opt. Soc. Am. B, 2008, 25
- <sup>21</sup> Sécurité laser, Groupe d'études de prévention, document CEA, Edition février 2005
- <sup>22</sup> Two- and three-photon absorption in CS<sub>2</sub>, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, Optics Communications, 2004, 231
- <sup>23</sup> Nonlinear absorption and optical limiting properties of carbon disulfide in a short-wavelength region, Z.B. Liu, Y.-L. Liu, B. Zhang, W.Y. Zhou, J.G. Tian, W. P. Zang, C.P. Zhang, J. Opt. Soc. Am. B
- <sup>24</sup> Proceedings of the first international conference on intelligent materials, T. Takagi, K. Takahashi, M. Aizawa, S. Miyata, 1992
- <sup>25</sup> Nonlinear refraction in CS<sub>2</sub>, A. R. A. Ganeev, R. Rysanyansky, M. Baba, M. Suzuki, N. Ishizawa, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, Applied Physics B, 2004, 78
- <sup>26</sup> Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples, J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, J. Appl. Phys., 1965, 36
- <sup>27</sup> Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model, S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, Applied Optics, 1982, 21
- <sup>28</sup> Time-dependent thermal lensing and Kerr nonlinearity in CS<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub>-laser radiation, M. O. Baumgartner, D. P. Scherrer, F. K. Kneubühl, Applied Physics B: Lasers and Optics, 1996, 62

- <sup>39</sup> Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects, A. Gnoli, L. Razzari, M. Righini, *Optics Express*, 2005, 13
- <sup>30</sup> Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime, P. Brochard, V. Grolier-Mazza, R. Cabanel, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, 14
- <sup>31</sup> Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions, L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, 1992, 365
- <sup>32</sup> Nonlinear absorption study of a C<sub>60</sub>-toluene solution, D.G. Mclean, R. L. Sutherland, M.C. Brant, D.M. Brandelike, P.A. Fleitz and T. Pottengen, *Opt. Lett.*, 1993, 18
- <sup>33</sup> Nonlinear light scattering in a two-component medium: optical limiting application, V. Joudrier, P. Bourdon, F. Hache, C. Flytzanis, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1998, 67
- <sup>34</sup> Materials for optical limiters, R. C. Hollins, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, 4
- <sup>35</sup> Investigation of limiting mechanisms in carbon-black suspensions, F. Fougéanet, D. Riehl, *Nonlinear Optics*, 1999, 21
- <sup>36</sup> Scattering induced optical limiting in Si/SiO<sub>2</sub> nanostructure dispersions, S. M. King, S. Chaure, J. Doyle, A. Colli, A. C. Ferrari, and W. J. Blau, *Optics Communications*, 2007, 276
- <sup>37</sup> Synthesis and nonlinear light scattering of microemulsions and nanoparticle suspensions, G. Salazar-Alvarez, E. Björkman, C. Lopes, A. Eriksson, S. Svensson, M. Muhammed, *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, 9
- <sup>38</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut, *Chemical Physics Letters*, 2003, 369
- <sup>39</sup> Nanosecond switching in carbon microparticles suspensions, R. R. Michael, C. M. Lawson, G. W. Euliss, M. Mohebi, *SPIE Nonlinear Optics III*, 1992, Vol. 1626
- <sup>40</sup> Electron dynamics in metallic nanoparticles, J.-Y. Bigot, V. Halte, J.-C. Merle, A. Daunois, *Chem. Phys.*, 2000, 251
- <sup>41</sup> Size-Dependent Surface Plasmon Dynamics in Metal Nanoparticles, T. V. Shahbazyan, I. E. Perakis, J.-Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81
- <sup>42</sup> Ressources numériques, optique pour l'instrumentation, Université du Maine
- <sup>43</sup> High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, 1989 14
- <sup>44</sup> Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, Sheik-Bahae, A. A. Said T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, *Journal of Quantum Electronic*, 1989, 26
- <sup>45</sup> Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption, X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou, *Optics Communications*, 2001, 197
- <sup>46</sup> Z-scan technique through beam radius measurements, G. Tsigaridas, M. Fakis, I. Polyzos, P. Persephonis, V. Giannetas, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2003, 76
- <sup>47</sup> A novel approach for analyzing open Z-scan experiments, G. Tsigaridas, I. Polyzos, P. Persephonis, V. Giannetas, *Optics communications*, 2006, 266
- <sup>48</sup> Single-beam differential z-scan technique, J-M. Ménard, M. Betz, I. Sigal, H. M. van Driel, *Appl. Opt. Applied Optics*, 2007, 46
- <sup>49</sup> Nonlinear optical properties of liquid crystals probed by Z-scan technique, S.L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, *Brazilian Journal of Physics*, 2003, 33
- <sup>50</sup> Discours "There is Plenty of Room at the Bottom " annual meeting of the American Physical Society, 29 Décembre 1959
- <sup>51</sup> Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 49
- <sup>52</sup> Scanning tunneling microscopy, G. Binnig and H. Rohrer, *Surface Science*, 1985, 152-153
- <sup>53</sup> Atomic Force Microscope, G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Physical Review Letters*, 1986, 56
- <sup>54</sup> Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, *Journal of Catalysis*, 2003, 215
- <sup>55</sup> Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support, N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa, V. Keller, *Catal. Today*, 2005, 101
- <sup>56</sup> [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20Nano/\\$File/Visu.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20Nano/$File/Visu.html)
- <sup>57</sup> Preparation of explosive nanoparticles in a porous chromium(III) oxide matrix: a first attempt to control the reactivity of explosives, M. Comet, B. Siegert, V. Pichot, P. Gibot, D. Spitzer, *Nanotechnology*, 2008, 19
- <sup>58</sup> Understanding Risk Assessment of Nanotechnology, T. E. Bell, National Nanotechnology Initiative, US, 2007
- <sup>59</sup> Nanotechnologies et nanoparticules, J-L. Lacout, ORDIMIP, Mars 2008 (tiré de Schmidt 2001)
- <sup>60</sup> Thèse Nelson Ibaseta, Université de Toulouse 2007, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées
- <sup>61</sup> Nanomatériaux, Structures et élaboration, Techniques de l'ingénieur, P. Costa
- <sup>62</sup> Nanomatériaux, Propriétés et applications, Techniques de l'ingénieur, P. Costa
- <sup>63</sup> Introduction to Solid State Physics, 6<sup>th</sup> edition, C. Kittel, Wiley, 1986

- <sup>64</sup> Macronized aligned carbon nanotubes for use as catalyst support and ceramic nanoporous membrane template, I. Janowska, S. Hajjesmaili, D. Bégin, V. Keller, N. Keller, M-J. Ledoux, C. Pham-Huu *Catal. Today*, 2009, 145
- <sup>65</sup> Nanotechnologies nanoparticules, comité de la prévention et de la précaution, Ministère de l'écologie et du développement durable, Paris Mai 2006
- <sup>66</sup> <http://lesrapports.ladocumentationfrancaise.fr/BRP/074000286/0000.pdf>
- <sup>67</sup> Rapport de l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Les nanomatériaux, 2006
- <sup>68</sup> Optical limiting threshold in carbon suspensions and reverse saturable absorber materials, D. Vincent, *Appl. Optics*, 2001, 40
- <sup>69</sup> Optical limiting studies in a carbon-black suspension for subnanosecond and subpicosecond laser pulses, D. Vincent, S. Petit, S. Leang Chin, *Appl. Optics*, 200, Vol. 41, No. 15
- <sup>70</sup> Single-wall carbon nanotubes for optical limiting, L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, *Chemical Physics Letters*, 1999, 307
- <sup>71</sup> <http://www.kilolambda.com/>
- <sup>72</sup> <http://www.tietronix-optics.com>
- <sup>73</sup> Optical Kerr effect in liquids, P. P. Ho, R. R. Alfano, *Physical Review A*, 1979, 20
- <sup>74</sup> Study of the refractive properties of laser dye solvents: toluene, carbon disulfide, chloroform, and benzene, *Optical Materials*, 2002, 20
- <sup>75</sup> Picosecond-resolution study of nonlinear scattering in carbon black suspensions in water and ethanol, O. Durand, V. Grolier-Mazza, *Optics Letters*, 1998, 23
- <sup>76</sup> Viscosity dependence of optical limiting in carbon black suspensions, F. E. Hernandez, W. Shensky III, I. Cohanoschi, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *Applied Optics*, 2002, Vol. 41
- <sup>77</sup> Helical microtubules of graphitic carbon, S. Iijima, *Nature*, 1991, 354
- <sup>78</sup> Catalytic production and purification of nanotubules fullerene-scale diameters, V. Ivanov, A. Fonseca, J.B. Nagy, A.A. Lucas, D. Bernaerts, X.B. Zhang, *Carbon*, 1995, 33
- <sup>79</sup> Optical Limiting Properties of Suspended and Solubilized Carbon Nanotubes, J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll, Y-P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104
- <sup>80</sup> Utilisation des fullerènes et des nanotubes de carbone pour la réalisation de limiteurs optiques, S. Lefrant, E. Anglaret, L. Vivien, D. Riehl, *Le vide*, 2001, No. 300
- <sup>81</sup> Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions, S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale, K. C. Rustagi, A. K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chemical Physics Letters*, 2000, Vol. 317
- <sup>82</sup> Pump-probe Experiments at 1064nm in Singlewall Carbon Nanotube Suspensions, L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2000, Vol. 36
- <sup>83</sup> Carbon nanotubes for optical limiting, L. Vivien, P. Lancon, D. Riehl, F. Hache, E. Anglaret, *Carbon*, 2002, Vol. 40
- <sup>84</sup> N. Izard, C. Ménard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski, E. Anglaret, *Chemical Physics Letters*, 2004, 391
- <sup>85</sup> Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes, X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, W. Ji, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73
- <sup>86</sup> Investigation of an optical limiting mechanism in multiwalled carbon nanotubes, X. Sun, Y. Xiong, P. Chen, J. Lin, W. Ji, J. H. Lim, S. S. Yang, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *Applied Optics*, 2000, 39
- <sup>87</sup> Optical limiting with C<sub>60</sub> and other fullerenes, Denis Vincent and James Cruickshank, *Applied Optics*, 36
- <sup>88</sup> Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes, L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Hache, F. Bacou, M. Andrieux, F. Lafonta, C. Journet, C. Goze, M. Brunet, P. Bernier, *Optics Communications*, 2000, 174
- <sup>89</sup> Rapport R-558, Etudes et Recherches, Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules, C. Ostiguy, B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, 2<sup>ème</sup> édition avril 2008
- <sup>90</sup> C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, 318
- <sup>91</sup> Radical Reactions of C<sub>60</sub>, P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science*, 1985, 254
- <sup>92</sup> Optical limiting in C<sub>60</sub> doped solid sol-gel glasses, B. Hönerlage, J. Schell, R. Levy, *Nonlinear Optics*, 1999, 21
- <sup>93</sup> Variation of nonlinear optical characteristics of C<sub>60</sub> thin films at 532nm, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, V. I. Redkorechev, K. Fostiropoulos, G. Priebe, T. Usmanov, *Optics Communications*, 2003, 225
- <sup>94</sup> Fullerene-functionalized gold core-shell nanoparticles : preparation and optical limiting properties, F. Lu, S. Xiao, Y. Li, Y. Song, H. Liu, H. Li, J. Zhuang, Y. Liu, L. Gan, D. Zhu, *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, 7
- <sup>95</sup> Optical Limitation induced by Gold Clusters. 1. Size Effect, L. Francois, M. Mostafavi, J. Belloni, J-F. Delouis, J. Delaire, P. Feneyrou, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104
- <sup>96</sup> Optical limitation induced by gold clusters : Mechanism and efficiency, L. François, M. Mostafavi, J. Belloni J. A. Delaire, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3
- <sup>97</sup> Thèse Lionel François, Mécanismes de la limitation optique des agrégats métalliques synthétisés par voie radiolytique, Université Paris-Sud, 2000

- <sup>98</sup> Optical limiting of silver-containing nanoparticles, R. B. Martin, M. J. Meziani, P. Pathak, J. E. Riggs, D. E. Cook, S. Perera, Y-P. Sun, *Optical Materials*, 2007, 29
- <sup>99</sup> Thèse Jean-Pierre Abid, Laser induced synthesis and nonlinear optical properties of metal nanoparticles, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003
- <sup>100</sup> Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, Sh. R. Kamalov, M. K. Kodirov, T. Usmanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, 34
- <sup>101</sup> Gold and silver coated carbon nanotubes: An improved broad-band optical limiter, K. C. Chin, A. Gohel, W. Z. Chen, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, C. H. Sow, A. T. S. Wee, *Chemical Physics Letters*, 2005, 409
- <sup>102</sup> Optical limiting properties of amorphous Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and SiC coated carbon nanotubes, K. C. Chin, A. Gohel, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, K. Y. Lim, C. H. Sow, A. T. S. Wee, *Chemical Physics Letters*, 2004, 383
- <sup>103</sup> Synthesis and characterization of efficient Two-photon absorption chromophores with Increased dimensionality, F. Lincker, P. Masson, J-F. Nicoud, P. Didier, L. Guidoni et J-Y. Bigot, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 2005, 14
- <sup>104</sup> Thèse Frédéric Lincker, ingénierie moléculaire de nouveaux systèmes conjugués pour l'optique non-linéaire, absorption multiphotonique et polymorphisme thermotrope, Université Louis Pasteur Strasbourg, 2005
- <sup>105</sup> Optical limiting in the visible range: molecular engineering around N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bis(4-methoxyphenyl)-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-diphenyl-4,4'-diaminobiphenyl, R. Anémian, Y. Morel, P. L. Baldeck, B. Paci, K. Kretsch, J. -M. Nunzi, C. Andraud, *J. Mater. Chem.*, 2009, 13
- <sup>106</sup> Design of Organic Molecules with Large Two-Photon Absorption Cross Sections, M. Albota, D. Beljonne, J. -L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. -Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. -L. Wu, C. Xu, *Science*, 1998, 281
- <sup>107</sup> (n) Polyenovallins (n=1 to 6) as new push-pull polyenes for nonlinear optics: synthesis, structural studies, experimental and theoretical investigation of their spectroscopic properties, electronic structures and quadratic hyperpolarizabilities, T. Brotin, C. Andraud, I. Ledoux, S. Basselet, J. Zyss, M. Perrin, A. Thozet, A. Collet, *Chem. Mater.*, 1996, 8
- <sup>108</sup> New Second-Order NLO Chromophores Based on 3,3'-Bipyridine: Tuning of Liquid Crystal and NLO Properties, N. Lemaitre, A. -J. Attias, I. Ledoux, and J. Zyss, *Chem. Mater.*, 2001, 13
- <sup>109</sup> Nonlinear optical chromophores containing dithienothiophene as a new type of electron relay, O. K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J. M. Lehn, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9
- <sup>110</sup> Nonlinear absorption and optical limiting IN metalloporphyrins, S. R. Mishra, H. S. Rawat, M. Laghate, *Optics Communications*, 1998, 147
- <sup>111</sup>  $\chi^{(3)}$  measurements and optical limiting in dibenzylideneacetone and its derivatives, A. J. Kiran, K. Chandrasekharan, S. R. Nooji, H. D. Shashikala, G. Umesh, B. Kalluraya, *Chemical Physics*, 2006, 324
- <sup>112</sup> Introduction to Solid State Physics, 6<sup>th</sup> edition, C. Kittel
- <sup>113</sup> Thèse Jeanrot Jérôme Non-linéarités optiques dans des semiconducteurs à faible largeur de bande interdite, Université de Paris 11, Orsay, 1996
- <sup>114</sup> Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, ZnTe, A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, and E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992, Vol. 9, No. 3
- <sup>115</sup> Dispersion of bound electronic nonlinear refraction in solids, M. Sheik-Bahae, D. Hutchings, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron*, 1991, 27
- <sup>116</sup> Two-photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors, E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M. J. Soileau, A. L. Smirl, S. Guha and T. F. Boggess, *Opt. Eng.* 1985, 24
- <sup>117</sup> Effect of host and particle shape on the optical nonlinearities of nanocomposites, Q. Chang, H. Ye, Y. Song, *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 298
- <sup>118</sup> New nonlinear Bragg diffraction devices, S. A. Asher, R. Kesavamoorthy, S. Jagannathan, P. Rundquist, *Proc. SPIE Nonlinear Optics III*, 1992, 1626
- <sup>119</sup> Strong Optical Limiting of Silver-Containing Nanocrystalline Particles in Stable Suspensions, Y-P. Sun, J. E. Riggs, H. W. Rollins, R. Guduru, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103
- <sup>120</sup> Optical limiting of semiconductor nanoparticles for nanosecond laser pulses, W. Jia, E. P. Douglas, F. Guo, W. Sun, *Applied Physics Letters*, 2004, 85
- <sup>121</sup> Vanadium dioxyde as infrared active coating, G. Guzman, The Sol-Gel Gateway, dernière visite le 07.11.08
- <sup>122</sup> Hysteresis of the metal-insulator transition of VO<sub>2</sub>; evidence of the influence of microscopic texturation, C. Petit, J-M. Frigerio, M. Goldmann, *J. Phys. : Condens. Matter*, 1999, 11
- <sup>123</sup> Direct production of thermochromic VO<sub>2</sub> thin film coatings by pulsed laser ablation, M. Maaza, K. Bouziane, J. Maritz, D.S. McLachlan, R. Swanepool, J.M. Frigerio, M. Every, *Optical Materials*, 2000, 15
- <sup>124</sup> Thèse F. Guinneton, Matériaux thermochromes nanotexturés à base de dioxyde de vanadium : application à la discrétion infrarouge, Université de Toulon et du Var, 2001

- <sup>125</sup> Surface Plasmon Subwavelength Optics, W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature*, 2003, 424
- <sup>126</sup> Optical Limitation of Mid-IR Radiation in Vanadium Dioxide Films, O. B. Danilov, V. A.; Klimov, O. P. Mikheeva, A. I. Sidorov, S. A. Tul'skii, E. B. Shadrin, I. L. Yachnev, *Technical Physics*, 2003, 48
- <sup>127</sup> Optical nonlinearities in VO<sub>2</sub> nanoparticles and thin films, R. Lopez, R. F. Haglund Jr, L. C. Feldman, L. A. Boatner, T. E. Haynes, *Applied Physics Letters*, 2004, 85
- <sup>128</sup> Absorption and Scattering of Infrared Radiation by Vanadium Dioxide Nanoparticles with a Metallic Shell, O. P. Mikheeva, A. I. Sidorov, *Technical Physics*, 2003, 48
- <sup>129</sup> Effect of Synthesis Conditions on the Metal-Semiconductor Phase Transition in Vanadium Dioxide Thin Films, R. A. Aliev, V. A. Klimov, *Technical Physics*, 2004, 46
- <sup>130</sup> Optical switching of Au-Doped VO<sub>2</sub> sol-gel Films, E. Cavanna, J. P. Segaud, J. Livage, *Materials Research Bulletin*, 1999, 3
- <sup>131</sup> Analysis of asymmetric Z-scan measurement for large optical nonlinearities in an amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, Vol. 16
- <sup>132</sup> Variations of nonlinear optical characteristics of C<sub>60</sub> thin films at 532 nm, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, V. I. Redkorechev, K. Fostiropoulos, G. Priebe, T. Usmanov, *Optics Communications*, 2003, 225
- <sup>133</sup> Laser-Induced Processes in the IR Range in Nanocomposites with Fullerenes and Carbon Nanotubes, V. A. Shulev, A. K. Filippov, N. V. Kamanina, *Technical Physics Letters*, 2006, 32

## Références bibliographiques du chapitre II

- <sup>1</sup> Précis Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, J. Barralis, G. Maeder, AFNOR, Edition Nathan
- <sup>2</sup> Adsorption of gases in multimolecular layers, S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Society*, 1938, 60
- <sup>3</sup> Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Appl. Chem.*, 1985, 57
- <sup>4</sup> <http://www.lasurface.com>
- <sup>5</sup> X-ray-photoelectron and x-ray-photoabsorption study of pressure-amorphized T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, J. S. Tse, D. D. Klug, Z. H. Lu, *Phys. Rev. B*, 1994, 49
- <sup>6</sup> Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, D. Briggs, J. T. Grant, IMPublications
- <sup>7</sup> Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, 8
- <sup>8</sup> Chimie organique, Edition De Boeck, Clayden, Greeves, Warren, Wothers, p65
- <sup>9</sup> <http://www.malverninstruments.fr>
- <sup>10</sup> Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics, R.Greenwood, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, 106
- <sup>11</sup> Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane, P. Fievet, A. Szymczyk, *Comptes Rendus Chimie*, 2002, 5
- <sup>12</sup> Synthesis of multicolor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings for electrochromic devices, A. Pawlicka, M. Atik, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 1997, 301
- <sup>13</sup> Two methods of obtaining sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for electrochromic devices, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. A. Aegerter, *J. Mater. Sci.*, 1998, 33
- <sup>14</sup> Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO<sub>3</sub>-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, E. Pehlivan, F. Z. Tepehan, G. G. Tepehan, *Solid State Ionics*, 2003, 165
- <sup>15</sup> Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, E. I. Ko, J. G. Weissman, *Catalysis Tod.*, 1990, 8
- <sup>16</sup> The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts, J-M. Jehng, I. E. Wachs, *Catalysis Tod.*, 1990, 8
- <sup>17</sup> Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides, J-M. Jehng, I. E. Wachs, *Chem. Mater*, 1991, 3
- <sup>18</sup> In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films in charged/discharged states, B. Orel, M. Macek, J. Grdadolnik, A. Meden, *J. Solid State Electrochem*, 2, 1998
- <sup>19</sup> Electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol-gel coatings, M. Schmitt, S. Heusing, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, C. Avellaneda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998, 54
- <sup>20</sup> Novel solvothermal synthesis of niobium(V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions, H. Kominami, K. Oki, M. Kohno, S.-I. Onoue, Y. Kera and B. Ohtani. *J. Mater. Res.*, 2001, 11

- 21 Photoelectrochemical properties of sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, D. D. A. Barros Filho, P. P. Abreu Filho, U. Werner, M. A. Aegerter, J. Sol-Gel Sci. Techn., 1997, 735
- 22 Properties of spray deposited niobium oxide thin films, P. S. Patil, A. R. Patil, S. H. Mujawar, S. B. Sadale, J. Mater. Sci., 2005, 16
- 23 Synthesis of niobium pentoxide gels, C. Alquier, M. T. Vanderborre, M. Henry, J. Non-Crys. Solids, 1986, 79
- 24 Study of surface morphology and optical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films with annealing, G. Agarwal, G. B. Reddy, J. Mater. Sci., 2005, 16.
- 25 Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films: Influence of Degree of Crystallinity on Properties, F. Lenzmann, V. Shklover, K. Brooks, M. Grätzel, J. Sol-Gel. Sci. Techn., 2000, 19
- 26 Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process, D. A. B. Filho, D. W. Franco, P. P. A. Filho, O. L. Albes, J. Mater. Sci., 1998, 33
- 27 Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings, N. Ozer, C. M. Lampert, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1998, 54
- 28 Sol-gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders, M. Ristic, S. Popovic, S. Music, Mater. Lett., 2004, 58
- 29 Preparation and characterization of porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles, Y. Zhou, Z. Qiu, M. Lu, A. Zhang, Q. Ma, Mater. Res. Bull., 2008, 43
- 30 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> "Pathway Effect" on Hydrogen Sorption in Mg, O. Friedrichs, J. C. Sanchez-Lopez, C. Lo, J. Phys. Chem. B 2006, 110
- 31 Stabilization and Characterization of Nanosized Niobium and Tantalum Oxide Sols - Optical Applications for High-Power Lasers, S. Parraud, L. G. Hubert-Pfalzgraf, H. G. Floch, J. Am. Ceram. Soc., 1991, 75
- 32 Thèse S. Parraud, Université de Lyon
- 33 Third-order nonlinear optical properties of sol-gel-derived V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, T. Hashimoto, T. Yoko, Appl. Opt., 1995, 34.
- 34 Brevet : US 6811901 B1, Niobium oxide-based layers for thin film optical coatings and processes for producing the same, N. J. Arfsten, J. F. Gavlas, 1999
- 35 J. Livage, Les procédés sol-gel, revue Verre, Vol. 6, no. 5, Octobre 2000
- 36 Entretien avec Jacques Livage : [http://www.college-de-france.fr/media/chi\\_mat/UPL20758\\_J23interviewLivage.pdf](http://www.college-de-france.fr/media/chi_mat/UPL20758_J23interviewLivage.pdf)
- 37 C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol Gel Science: the physics and chemistry of the sol gel process, Academic Press, 1990
- 38 Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, Revue Techniques de l'ingénieur
- 39 Thèse S. Sallard, Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, 2004
- 40 Cahier technologique Sol-Gel, Centre de Ressources Technologiques en Chimie, [www.certech.be](http://www.certech.be)
- 41 Sol-gel processes, J. Livage, Current Opinion in Solid State and Material Science, 1997, 2
- 42 Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques sol-gel, Institut für Neue Materialien gem. GmbH - Sarrebruck ,M.A. Aegerter, M. Mennig, P. Müller, H. Schmidt, Revue Verre, 2000, 6
- 43 Mesoporous TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation, F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayril, Thin Solid Film, 2006, 495
- 44 Site Saint-Gobain Glass : <http://www.verreautonettoyant.fr/>
- 45 Site Pilkington : <http://www.pilkington.com/international+products/activ/default.htm>
- 46 Brevet WO/1994/025406 Method for the fabrication of transparent dense glasses obtained from silicone alkoxydes or metal alkoxydes by the sol-gel route, and glasses obtained according to such methods
- 47 Layer-by-Layer deposited nanoscale tubular titanate-based structures for the solar light photocatalytic removal of simulants and real chemical warfare agents on textiles, M. Grandcolas, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Ang. Chemie. Int. Ed., 2008, 48
- 48 Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, G. Decher, Science, 1997, 277
- 49 Low-reflective and super-hydrophilic properties of titanate or titania nanotube thin films via layer-by-layer assembly, M. Miyauchi, H. Tokudome Thin solid films, 2006, 515
- 50 Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering: A comparison, N. Ozer, M. D. Rubin, C. M. Lampert, Solar energy materials and solar cells 1996, 40
- 51 Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices, N. Özer , T. Barreto, T. Büyüklımanlı, C. M. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 36
- 52 Synthesis and characterization of niobium(V) and tantalum(V) derivatives with diamido ligands. Molecular structure of {4.5-Me<sub>2</sub>-o-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>NbCl and of a tantalum imide, J.M. Decams, S. Daniele, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann, S. Lecocq, Polyhedron, 2001, 20
- 53 Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE J. Quant. Elect. 1990, 26

- <sup>54</sup> High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Optics Letters*, 1989, 14
- <sup>55</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut
- <sup>56</sup> Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS<sub>2</sub>, M. Falconieri, G. Salvetti, *Appl. Phys. B*, 1998, 69
- <sup>57</sup> Two- and three-photon absorption in CS<sub>2</sub>, R.A. Ganeev, A.I. Rysanyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, *Optics Communications*, 2004, 231
- <sup>58</sup> Combination of carbon nanotubes and two-photon absorbers for broadband optical limiting, N. Izard, C. Ménard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski, E. Anglaret, *Chemical Physics Letters*, 2004, 391

### Références bibliographiques du chapitre III

- <sup>1</sup> Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, Sheik-Bahae, A. A. Said T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, *Journal of Quantum Electronic*, 1989, 26
- <sup>2</sup> High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, 1989 14
- <sup>3</sup> Two- and three-photon absorption in CS<sub>2</sub>, R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, *Optics Communications*, 2004, 231
- <sup>4</sup> Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption, X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou, *Optics Communications*, 2001, 197
- <sup>5</sup> An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut, *Chemical Physics Letters*, 2003, 369
- <sup>6</sup> Pump-Probe Experiments at 1064nm in Singlewall Carbon Nanotubes Suspensions, L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, *IEEE J. Quant. Elect.*, 2000, 36
- <sup>7</sup> Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime, P. Brochard, V. Grolier-Mazza, R. Cabanel, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, 14
- <sup>8</sup> Shadowgraphic imaging of carbon nanotube suspensions in water and in chloroform, L. Vivien, J. Moreau, D. Riehl, P. A. Alloncle, M. Autric, F. Hache, E. Anglaret, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, 19
- <sup>9</sup> Beam Profile Analysis : Propagation factor quantifies laser beam performance, C. Roundy, *Laser Focus World*, 1999, 12
- <sup>10</sup> <http://www.ophiropt.com/laser-measurement-instruments/beam-profilers>
- <sup>11</sup> Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond pulses: application to CS<sub>2</sub>, M. Falconieri, G. Salvetti, *Appl. Phys. B*, 1999, 69
- <sup>12</sup> Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model, S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* 1965, 21
- <sup>13</sup> Picosecond and nanosecond polychromatic pump-probe studies of bubble growth in carbon-nanotube suspensions, L. Vivien, D. Riehl, J-F. Delouis, J. A. Delaire, F. Hache, E. Anglaret, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, 19
- <sup>14</sup> Optical limiting studies in a carbon-black suspension for subnanosecond and subpicosecond laser pulses, D. Vincent, S. Petit, S. L. Chin, *Appl. Opt.* 2002, 41
- <sup>15</sup> Time-dependent thermal lensing and Kerr nonlinearity in CS<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub>-laser radiation. M. O. Baumgartner, Scherrer, F.K. Kneubühl, *Appl. Phys. B*, 1996, 62
- <sup>16</sup> Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals, F. L. Sa. Cuppo, A. M. Neto, S. L. Gomez, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, 19
- <sup>17</sup> Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids), Y. Ding, H. Alias, D. Wen, R.A. Williams, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 2006, 49
- <sup>18</sup> J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, *Catal. Today* 2009 (sous presse)
- <sup>19</sup> Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, U. Zielke, K. J. Hüttinger and W. P. Hoffman, *Carbon*, 1996, 34
- <sup>20</sup> TiO<sub>2</sub>-Multiwalled Carbon Nanotube Heterojunction Arrays and Their Charge Separation Capability, H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111
- <sup>21</sup> Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 2005, 235
- <sup>22</sup> Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes, K. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87

<sup>23</sup> Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes, S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, Phys. Rev. Lett. , 2004, 84

### Références bibliographiques des annexes I et II

<sup>1</sup> Sécurité laser, Groupe d'études de prévention, document CEA, Edition février 2005

<sup>2</sup> Thèse Nelson Ibaseta, Université de Toulouse 2007, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées

<sup>3</sup> Rapport R-558, Etudes et Recherches, Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules, C. Ostiguy, B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, 2<sup>ème</sup> édition avril 2008

<sup>4</sup> Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy, G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, H. Yang, Particle and Fibre Toxicology 2005

<sup>5</sup> Nanotechnology Safety Concerns Revisited, S. T. Stern, S. E. McNeil, Toxicological Science, 2008, Vol. 101

<sup>6</sup> Les nanoparticules, un enjeu majeur pour la santé au travail, B. Hervé-Bazin, EDP Sciences

<sup>7</sup> Nanotoxicology : An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, Environmental Health Perspectives, 2005, 113

<sup>8</sup> Particules ultra-fines et santé au travail, INRS, O. Witschger, J-F. Fabriès, Hygiène et sécurité du travail, Cahier de notes documentaires, 2005, 199

<sup>9</sup> Differing Activities of Homeostatic Chemokines CCL19, CCL21, and CXCL12 in Lymphocyte and Dendritic Cell Recruitment and Lymphoid Neogenesis S. A. Luther, A. Bidgol, D. C. Hargreaves, A. Schmidt, Y. Xu, J. Paniyadi, M. Matloubian, J. G. Cyster, The Journal of Immunology, 2002, Vol. 16

<sup>10</sup> Airborne nanostructured particles and occupational health, A. D. Maynard, E. D. Kuempel, Journal of Nanoparticle Research, 2005, 7

<sup>11</sup> Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C<sub>60</sub>) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass, E. Oberdörster, Environmental Health Perspectives, 2004, 112

<sup>12</sup> Cellular Uptake and Toxicity of Au<sub>55</sub> Clusters, M. Tsoli, H. Kuhn, W. Brandau, H. Esche, G. Schmid, Small 2005, 1

## Liste des communications scientifiques

### Communications orales

- Journée des doctorants en chimie 2007, Strasbourg  
Optimisation de la nanostructuration d'oxydes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour des propriétés spécifiques d'optique non linéaire : premiers résultats  
A. Teissier, J.-P. Moeglin, Y. Lutz, V. Keller-Spitzer
- EMRS Fall Meeting 2007, Symposium A, Varsovie  
Tuning the nanostructuration of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxides for specific optical non linear properties  
Anne Teissier, Valérie Keller-Spitzer, Jean-Pierre Moeglin, Yves Lutz
- 5<sup>ème</sup> anniversaire Rhénaphotonics Alsace, 2008  
Utilisation de nanomatériaux pour la limitation optique dans l'infrarouge  
Anne Teissier, Valérie Keller-Spitzer, Jean-Pierre Moeglin, Yves Lutz, Olivier Muller
- 11èmes Journées de la Matière Condensée 2008, Minicolloque « Optique non linéaire et processus à haute résolution spatiale »  
Synthèse de nanomatériaux pour des applications en limitation optique : obtention de propriétés non linéaires spécifiques  
Anne Teissier, Valérie Keller-Spitzer, Yves Lutz, Olivier Muller, Jean-Pierre Moeglin
- EMRS Fall Meeting 2009, Symposium N, Strasbourg  
Mid IR range study on multi-walled carbon nanotubes suspensions as protective materials for observation systems  
Olivier Muller, Anne Teissier, Yves Lutz, Valérie Keller-Spitzer, Jean-Pierre Moeglin

### Communication par affiche

- EMRS Fall Meeting 2009, Symposium E, Strasbourg  
Oxide-based nanostructures for optical limitation: Synthesis and optical results  
Anne Teissier, Valérie Keller-Spitzer, Olivier Muller, Yves Lutz, Jean-Pierre Moeglin

### Brevet et Publication

- Demande de dépôt de brevet n°09/00695 sous le titre « Nanocomposites, leur procédé d'élaboration et leur utilisation dans des dispositifs de protection contre des ondes électromagnétiques », V. Keller-Spitzer, A. Teissier, Y. Lutz, J.-P. Moeglin, O. Muller, F. Lacroix
- Soumis dans Applied Physics B : Lasers and Optics sous le titre « Optical limiting behaviour of carbon nanotubes under IR laser irradiations studied by the Z-scan technique »  
Olivier Muller, Yves Lutz, Anne Teissier, Valérie Keller-Spitzer, Jean-Pierre Moeglin

## Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de matériaux à base de pentoxyde de niobium et de nanotubes de carbone pour des applications en limitation optique. L'utilisation croissante de sources laser notamment dans le domaine militaire a rendu nécessaire la mise au point d'une protection pour les dispositifs optiques tels que les systèmes d'observation opérant en bande III de l'infrarouge (8-12  $\mu\text{m}$ ). Un rayonnement laser intense reçu accidentellement ou intentionnellement par ces systèmes peut conduire à leur endommagement.

Divers nanomatériaux impliquant la synthèse de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  par voie sol-gel ont conduit à l'obtention de particules ayant des morphologies, des cristallinités, des surfaces spécifiques très différentes avec des stabilités variables lors de leur mise en suspension dans le chloroforme.

Les propriétés non linéaires de ces nanomatériaux ont été analysées par diverses techniques, telles que la méthode du Z-scan ou encore la méthode pompe-sonde, et des bancs spécifiques utilisant des lasers  $\text{CO}_2$  émettant en bande III de l'infrarouge ont été mis au point pour ces mesures. La réponse optique des matériaux synthétisés est étudiée en prenant en compte leur stabilité chimique. Nous avons observé la présence d'une lentille thermique et de diffusion non linéaire, ces phénomènes étant amplifiés par la présence de nanoparticules.

Les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre les paramètres de synthèse à prendre en considération afin d'obtenir des propriétés spécifiques conduisant à la mise au point d'un limiteur optique efficace.

**Mots-clés :** synthèse sol-gel, nanomatériaux, caractérisation physico-chimiques, pentoxyde de niobium, nanotubes de carbone, limitation optique, optique non linéaire, lentille thermique, diffusion non linéaire

This work deals with the synthesis of niobium pentoxide- and carbon nanotubes-based materials for optical limitation applications. The growing use of laser sources especially in the military field made necessary to develop a protection for optical devices such as observation systems working in band III (8-12  $\mu\text{m}$ ) of the infrared spectrum. An intense laser light might destroy these systems accidentally or intentionally. .

Different nanomaterials were synthesized, implying the sol-gel process for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  elaboration, leading to the formation of nanoparticles with various morphologies, cristallinities, specific areas but also different stabilities in chloroform suspensions.

Nonlinear behaviour of these nanomaterials was analysed using various techniques such as Z-scan and pump-probe method on specific optical setups using  $\text{CO}_2$  lasers emitting in band III. The optical response of the synthesized materials was studied, taking their chemical stability into account. We observed the presence of a thermal lens and nonlinear scattering. These phenomena were enhanced in the presence of nanoparticles.

These results enable a better understanding of the synthesis parameters which must be taken into account to get specific properties leading to an efficient optical limiting system.

**Key words :** sol-gel synthesis, nanomaterials, physical and chemical characterizations, niobium pentoxide, carbon nanotubes, optical limitation, nonlinear optic, thermal lens, nonlinear scattering