

**Université de Limoges**

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,  
Énergétique (SIMME)**

**Laboratoire IRCER**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Spécialité : Matériaux céramiques et traitement de surface

Présentée et soutenue par  
**Jonathan de CLERMONT-GALLERANDE**

Le 25 octobre 2019

**Synthèse, structure, et étude mécanique de matériaux  
tellurites visant des applications en optique non-  
linéaire**

Thèse dirigée par Maggy DUTREILH-COLAS ; Philippe THOMAS ; Tomokatsu HAYAKAWA

JURY :

Président du jury

M. Dominique de LIGNY

Professeur, IGC, Erlangen, Allemagne

Rapporteurs

Mme. Evelyne FARGIN

Professeure, ICMCB, Bordeaux, France

Mme. Christine MARTINET

Ingénieure de recherches-HDR ILM, Lyon,  
France

Examineurs

M. Fabrice CELARIE

Maître de conférences, IPR, Rennes, France

M. Yann GUEGUEN

Maître de conférences, IPR, Rennes, France

Mme. Maggy DUTREILH-COLAS

Chargée de recherches CNRS-HDR, IRCER,  
Limoges, France

M. Tomokatsu HAYAKAWA

Professeur, NITECH, Nagoya, Japon

M. Philippe THOMAS

Directeur de recherches IRCER, Limoges,  
France



*Attendre patiemment qu'une graine se mette peu à peu à germer, jusqu'au jour où  
s'épanouira la fleur de la solution.*  
**Yukio Mishima**



## Remerciements

---

Ce travail de recherche a été réalisé à Limoges dans le laboratoire Institut de recherche sur les céramiques (IRCer) en collaboration avec les laboratoires Institut physique de Rennes à Rennes, Nagoya Institute of Technologies à Nagoya, au Japon, et l'Institute of Glass and Ceramics, à Erlangen, en Allemagne.

En tout premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à Mme. Maggy Colas Chargée de recherches-HDR à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR 7315), M. Philippe Thomas, Directeur de recherches à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR 7315) et M. Tomokatsu Hayakawa Professeur au Nagoya Institute of Technology (Japon) pour avoir accepté de diriger ce travail de thèse, pour leurs encouragements, le temps qu'ils m'ont consacré et leurs conseils avisés.

Je tiens à remercier Mme. Evelyne Fargin, Professeure à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UMR 5026) et Mme. Christine Martinet, Ingénieure de recherches-HDR à l'Institut Lumière Matière de Lyon (UMR 5306) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Je suis aussi très reconnaissant à M. Dominique Deligny, Professeur à Institute of Glass and Ceramics (Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg), M. Fabrice Célarié, Maître de conférences à l'Institut de Physiques de Rennes (UMR6251), M. Yann Gueguen, Maître de conférences à l'Institut de Physiques de Rennes (UMR6251), d'avoir accepté de faire partie des examinateurs de cette thèse.

Je tiens vivement à remercier M. Tomokatsu Hayakawa, M. Dominique Deligny, M. Fabrice Célarié et M. Yann Gueguen pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires pour réaliser les expériences nécessaires pour mener à bien cette thèse, soit dans l'ordre les mesures optiques non-linéaires, les mesures ARABICA et les mesures RFDA. Je tiens aussi à remercier ces personnes pour le temps qu'ils m'ont accordé et leur disponibilité lors des discussions en visioconférences pour analyser et commenter sur les résultats obtenus à des milliers de kilomètres les uns des autres.

Je tiens aussi à remercier M. Jean-René Duclère pour son aide sur la partie optique de cette thèse, M. Olivier Noguera pour son aide sur les simulations des phases cristallisées, et Mme. Julie Cornette pour son aide précieuse à la spectroscopie vibrationnelle et aux mesures spectroscopiques, mais surtout pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je tiens aussi à remercier Jordan Emery, qui a pu me tenir compagnie d'abord lors de son stage, à Limoges et au Japon, ainsi qu'ensuite lors de sa thèse comme compagnon de bureau. Je te remercie pour ces discussions très intéressantes, et m'avoir ouvert les portes du site [webtoon.com](http://webtoon.com) !

Je tiens à remercier aussi mes amis et collègues doctorants, en vous souhaitant à tous bonne chance et bonne continuation !

Je tiens à remercier mon coach sportif, Didier, qui m'a permis de retrouver la joie du sport et de la bonne nourriture !

Et le meilleur pour la fin, bien évidemment je voudrais témoigner toute ma reconnaissance et bien plus encore à ma famille, mes parents qui m'ont soutenu aux moments les plus difficiles, et mes frères et ma petite sœur avec qui j'ai pu partager beaucoup de choses. Merci à mon grand-père et ma grand-mère, qui ont toujours suivi mon parcours avec attention et m'ont permis d'oublier un peu le travail et de me reposer aux moments où j'en avais le plus besoin. Merci aussi à mes oncles et tantes, qui ont suivi mes travaux, m'ont encouragé et soutenu tout au long de ces trois années. Merci aux cousins et aux cousines pour les moments partagés !









# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>5</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>9</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>13</b>
<b>I. Chapitre bibliographique</b> .....	<b>17</b>
<b>I.1. Généralités sur les verres d'oxydes</b> .....	<b>17</b>
I.1.1. La nature du verre .....	17
I.1.2. La structure vitreuse.....	17
I.1.3. Formation de verres .....	18
I.1.4. Formateurs de verres, modificateurs et intermédiaires .....	20
<b>I.2. Généralités sur le dioxyde de tellure</b> .....	<b>20</b>
I.2.1. Description de TeO <sub>2</sub> cristallisé et vitreux.....	21
I.2.2. Structure du verre d'oxyde de tellure pur.....	24
I.2.3. Influence des modificateurs sur les verres d'oxyde de tellure .....	26
I.2.4. Etude de l'évolution structurale à distance intermédiaire: Le pic Boson.....	28
<b>I.3. Etude des systèmes binaires d'intérêt</b> .....	<b>31</b>
I.3.1. Etude structurale.....	31
I.3.2. Etudes des propriétés élastiques.....	57
I.3.3. Etudes des propriétés optiques.....	63
<b>I.4. Etude des systèmes ternaires d'intérêt</b> .....	<b>66</b>
I.4.1. Etude du système TeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZnO.....	66
I.4.2. Etude du système TeO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> -ZnO .....	67
I.4.3. Etude du système TeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	69
<b>I.5. Etude des propriétés en fonction de la température et de la pression</b> .....	<b>70</b>
I.5.1. Evolutions structurales en fonction de la température.....	70
I.5.2. Propriétés mécaniques en fonction de la température .....	71
<b>I.6. Conclusion de la synthèse bibliographique</b> .....	<b>73</b>
<b>II. Méthodes de synthèse et techniques expérimentales</b> .....	<b>75</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>75</b>
<b>II.2. Préparation des verres</b> .....	<b>75</b>
II.2.1. Les verres des ternaires TTN, TTZ et TGZ .....	75
<b>II.3. Méthodes de caractérisation</b> .....	<b>76</b>
II.3.1. Mesure de masse volumique .....	76
II.3.2. Propriétés thermiques par analyse calorimétrique différentielle .....	77
II.3.3. Analyses structurales.....	77
II.3.4. Mesures des propriétés mécaniques .....	83
II.3.5. Mesures des propriétés optiques.....	92
<b>II.4. Conclusion</b> .....	<b>97</b>
<b>III. Propriétés physiques et structurales</b> .....	<b>99</b>

<b>III.1. Etude du système TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .....</b>	<b>99</b>
III.1.1. Propriétés physiques .....	99
III.1.2. Evolutions structurales .....	105
III.1.3. Propriétés mécaniques .....	116
III.1.4. Discussion .....	124
<b>III.2. Etude du système TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZnO .....</b>	<b>127</b>
III.2.1. Propriétés physiques .....	127
III.2.2. Evolutions structurales .....	130
III.2.3. Propriétés mécaniques .....	137
III.2.4. Discussion .....	144
<b>III.3. Etude du système TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO .....</b>	<b>146</b>
III.3.1. Propriétés physiques .....	147
III.3.2. Evolutions structurales .....	147
III.3.3. Propriétés mécaniques .....	151
III.3.4. Discussion .....	155
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>156</b>
<b>IV. Propriétés optiques .....</b>	<b>160</b>
<b>IV.1. Propriétés optiques linéaires .....</b>	<b>160</b>
IV.1.1. Indice de réfraction linéaire déduits des spectres de transmission .....	160
IV.1.2. Energie du Bang gap Eg .....	163
IV.1.3. Energie d'Urbach Eu .....	164
IV.1.4. Discussion .....	165
<b>IV.2. Propriétés optiques non-linéaires .....</b>	<b>166</b>
<b>IV.3. Conclusion .....</b>	<b>168</b>
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>169</b>
<b>Références.....</b>	<b>173</b>





## Introduction générale

Depuis la deuxième partie du XX<sup>ème</sup> siècle, le développement des technologies de communication optique à la base de la révolution digitale a été spectaculaire, permettant notamment des progrès considérables dans le transport d'informations. Aujourd'hui, l'accès et le partage massif de l'information via internet a beaucoup changé la façon dont on interagit avec le monde. Au cœur de ce changement scientifique, technologique et social, nous trouvons les systèmes de télécommunication optiques non-linéaires qui permettent, à moindre coût, la transmission d'une quantité d'information plus importante (de l'ordre du Gbit/s) par rapport à d'autres moyens de transmission comme les ondes radios (de l'ordre du kbit/s) ou les systèmes filaire en cuivre (Mbit/s) [1].

L'un de ces systèmes de télécommunication optiques non linéaires (ONL) est la fibre optique. En général, l'étirage des fibres optiques se fait par le procédé suivant : une préforme de verre est introduite dans un four où elle est portée au-dessus de la température à laquelle le verre devient un liquide en surfusion (température de transition vitreuse). Sous l'action de la gravité, la préforme se déforme et une goutte amorce l'étirage de la fibre.

Le développement des fibres optiques a stimulé de nombreuses recherches scientifiques visant à découvrir le matériau vitreux « idéal » qui aurait de bonnes propriétés physiques facilitant leur fabrication (notamment une grande stabilité thermique (l'écart entre la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de première cristallisation ( $T_c$ ) doit être à minima de l'ordre de 100°C) et une bonne tenue mécanique) et assurant les meilleures propriétés optiques linéaires et non linéaires.

Au sein des matériaux utilisés pour ces applications, les verres à base d'oxyde de métaux lourds dopés avec des oxydes de transition (comme  $TiO_2$ ,  $ZnO$  ou  $Nb_2O_5$ ) et des terres rares sont des matériaux de choix grâce à leurs propriétés physiques remarquables.

Les verres à base d'oxyde de tellure, d'oxyde d'antimoine, ou d'oxyde de germanium font partie des verres d'oxydes de métaux lourds les plus intéressants grâce à leur large transmission optique, leurs fortes réponses linéaires et non linéaires mais aussi car ils peuvent accepter de grandes quantités de terres rares dans leurs compositions [2].

Les verres à base d'oxyde de tellure ( $TeO_2$ ) (communément appelés verres tellurites) ont, en particulier, des propriétés physiques et chimiques qui en font des matériaux très prometteurs pour le développement de systèmes optiques non linéaires plus performants. Grâce à la facilité avec laquelle ces verres peuvent être formés ainsi que leurs bonnes propriétés thermiques et chimiques, les verres tellurites peuvent être façonnés sous différentes formes telles que des massifs, des films, des fibres de verres et bien d'autres. Ces verres sont chimiquement très stables, possèdent de fortes résistances mécaniques et de grandes plages de transmittance (360 nm – 6  $\mu$ m), de très forts indices de réfraction linéaires (de l'ordre de 2) et de très fortes susceptibilités non linéaires d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ) qui sont de dix à cent fois plus importantes que celles d'un verre de silice conventionnel [3]. Ces verres permettent aussi de solubiliser de grandes quantités de terres rares (généralement de l'ordre de 3% [4]).

Le laboratoire IRCER (anciennement SPCTS) travaille depuis de nombreuses années sur les verres tellurites. Ces études ont amenées à étudier de nombreux systèmes binaires et ternaires [5]–[15]. Par comparaison, il a été possible de mettre en évidence que les verres ayant les meilleures propriétés optiques linéaires et non linéaires étaient ceux dont les oxydes modificateurs à l'oxyde de tellure étaient des oxydes de métaux lourds hyperpolarisables (par

exemple :  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ). Par contre, l'inconvénient de ces derniers est que pour la plupart ils présentent une stabilité thermique faible et bien inférieure au  $100^\circ C$  requis pour la mise en forme de fibres optiques.

Une part principale des études menées à l'IRCER est la compréhension des origines structurales des propriétés ONL de ces verres tellurites. Dans ce cadre, l'étude structurale des verres a été faite de manière systématique (notamment au moyen de la diffusion Raman). Il a clairement été démontré (et de plus confirmé par de nombreuses études d'autres systèmes vitreux répertoriés dans la littérature [3]) que l'ajout croissant d'oxyde modificateur à l'oxyde de tellure conduisait à une transformation des entités structurales de base  $TeO_4$  en des groupements structuraux  $TeO_3$  (via une liaison Te-O qui s'allonge et en passant par un polyèdre intermédiaire  $TeO_{3+1}$ ), cette transformation s'accompagnant d'une dépolymérisation du réseau vitreux tellurite [5], [10], [12]. Les mesures d'ONL réalisées ont de plus démontré un lien fort entre la présence d'entités  $TeO_4$  et les valeurs les plus élevées de non linéarité.

Ceci a été confirmé par des études ab-initio. Les premières études ont permis d'attribuer l'origine structurale de ces procédés optiques non linéaires à l'activité stéréochimique de la paire électronique libre  $5s^2$  présente sur l'atome de tellure  $Te^{(IV)}$  et à la forte hyperpolarisabilité microscopique induite par cette paire [6], [16]–[19], ces paramètres étant encore plus forts dans le cas de polyèdres  $TeO_4$  que dans celui de polyèdres  $TeO_3$ . Par la suite, il a été mis en évidence que les propriétés optiques exceptionnelles de ces matériaux provenaient aussi de la « délocalisation » électronique très forte liée au réseau inhérent de chaînes ...-Te-O-Te-... présentes dans le verre [20]–[22]. Ainsi, plus le réseau est constitué de chaînes symétriques Te-O-Te (c'est à dire avec deux liaisons Te-O de longueurs voisines), meilleures sont leurs propriétés ONL.

L'ajout d'oxyde modificateur va donc diminuer les propriétés optiques des verres tellurites mais reste indispensable pour augmenter la stabilité thermique des verres tellurites (le verre pur ayant une stabilité thermique d'environ  $60^\circ C$  [23]). Il s'agit donc de choisir un compromis entre de meilleures propriétés optiques et une bonne stabilité thermique pour obtenir les verres tellurites optimaux pour la fabrication de fibres optiques.

C'est justement dans ce cadre que s'inscrivent mes travaux de thèse, et plus précisément autour des systèmes ternaires  $TeO_2$ - $TiO_2$ - $ZnO$  (TTZ),  $TeO_2$ - $TiO_2$ - $Nb_2O_5$  (TTN) et  $TeO_2$ - $GeO_2$ - $ZnO$  (TGZ).

L'objectif essentiel de cette thèse était d'observer l'évolution structurale et mécanique de ces différents ternaires en fonction de la température et de proposer des corrélations entre leurs évolutions. L'étude des propriétés mécaniques en fonction de la température des verres tellurites n'a, à notre connaissance, jamais été faite de manière systématique et approfondie, et sa comparaison à l'évolution structurale en fonction de la température est inédite. Il apparaissait important de comparer l'évolution des trois différents systèmes pour comprendre l'influence de chaque modificateur sur le réseau de tellure en fonction de la température.

Le choix des systèmes TTZ et TGZ a été fait car ces deux systèmes ont été précédemment étudiés à température ambiante, tant pour sa structure que ses propriétés mécaniques et optiques [24]. Ces études ont montré que ces verres ont une grande stabilité thermique (de  $80$  à  $116^\circ C$ ), de bonnes propriétés mécaniques (Module d'Young ( $E$ )  $> 50$  GPa, module de cisaillement ( $G$ )  $> 20$  GPa) et optiques (indice de réfraction linéaire  $> 2$ , indice de réfraction non linéaire d'ordre 3 au minimum 20 fois supérieur à la silice). Un changement de comportement mécanique et structural a été observé en fonction de la concentration en oxyde de zinc dans le système TTZ, donnant une certaine singularité à ces verres qu'il était intéressant d'étudier.

## Introduction générale

Le système TTN a lui été choisi car dans la littérature, il est établi que les ajouts de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ne modifient quasiment pas la structure originale du verre d'oxyde de tellure pur. En effet, l'oxyde de titane est connu pour limiter voire empêcher la transformation des polyèdres  $\text{TeO}_4$  en polyèdres  $\text{TeO}_3$  [17], [23], [24] et l'oxyde de niobium quant à lui change peu le réseau de tellure [23]. Ceci contribue de façon positive à conserver des propriétés optiques linéaires et non-linéaires [23], [24] et des propriétés mécaniques [25], [26] élevées du verre  $\text{TeO}_2$  pur. De plus, l'ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{TiO}_2$  augmente la stabilité thermique des verres tellurites.

Cette thèse est donc organisée en quatre chapitres distincts.

Le premier chapitre est une étude bibliographique des verres et phases cristallisées appartenant aux systèmes binaires  $\text{TeO}_2$ -ZnO,  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ -GeO<sub>2</sub> et  $\text{TeO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ainsi qu'aux verres des systèmes ternaires TTZ, TGZ et TTN. La structure, les propriétés élastiques et optiques rapportés dans la littérature de ces différents systèmes sont aussi abordées dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de synthèse et les techniques expérimentales employées.

Le troisième chapitre regroupe les propriétés physiques (masse volumique, caractéristiques thermiques, coefficient de dilatation, etc.), les évolutions structurales et les propriétés élastiques (module d'Young, module de cisaillement, coefficient de Poisson, viscosité, ...) des verres des systèmes ternaires TTN, TTZ et TGZ, à température ambiante et en fonction de la température. L'impact des différents modificateurs est abordé, et des conclusions sur les évolutions structurales et élastiques en températures sont apportées.

Le dernier chapitre de cette thèse concerne l'évolution à température ambiante des propriétés optiques linéaires et non linéaires des trois ternaires d'intérêt.

Enfin, une conclusion générale souligne les résultats les plus marquants de cette thèse qui permettent de choisir le ternaire le plus adapté à la fabrication de fibres optiques. Des perspectives associées à la poursuite de ces travaux sont détaillées.





## I. Chapitre bibliographique

Dans ce chapitre, les généralités sur les verres seront abordées, puis les différents aspects des verres à base de  $\text{TeO}_2$  tels que leurs capacités à former du verre, leurs propriétés physiques et leurs applications technologiques seront développés. Les données vibrationnelles de certains polymorphes de l'oxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  et les travaux bibliographiques sur les phases à l'équilibre ou non des diagrammes de phases des systèmes binaires qui nous intéressent :  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (les concentrations sont calculées à partir de  $\text{NbO}_{2,5}$  pour n'avoir qu'un cation pour comparaison aux deux autres modificateurs),  $\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$  et  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$  seront présentés. Cette partie servira de support pour l'interprétation des résultats obtenus pour les ternaires  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{ZnO}$ .

### I.1. Généralités sur les verres d'oxydes

La science des verres a été étudiée depuis plus de deux siècles. D'un point de vue technologique, de nouveaux matériaux amorphes sont sans cesse développés pour des applications spécifiques.

#### I.1.1. La nature du verre

L'état vitreux provient d'un arrangement structural spécifique des atomes. Les verres, au sens large du terme, peuvent être définis comme des matériaux solides ayant un arrangement atomique aléatoire sans ordre à longue distance spécifique.

Les verres sont des matériaux désordonnés qui n'ont pas la périodicité des cristaux mais qui se comportent mécaniquement comme des solides. Récemment, Zanotto et Mauro [27] ont proposé une nouvelle définition de la nature vitreuse de la matière : « *Le verre est un état de la matière condensé non-cristallin et hors équilibre qui a pour particularité d'avoir une transition vitreuse. La structure des verres est similaire à leurs équivalents surfondus, et ils vont spontanément se relâcher vers un état surfondu. Leur état final sera toujours la solidification, soit la cristallisation* ».

#### I.1.2. La structure vitreuse

D'après la théorie de Zachariasen sur le réseau aléatoire [28], l'arrangement structural des cristaux et des verres sont construits à partir des polyèdres de coordination des cations. Pour illustrer la différence structurale principale, regardons l'arrangement structural d'un composé hypothétique  $\text{AO}_2$  sous ces différentes formes (Figure I-1). Il devrait être noté que le désordre structural en termes d'angles de ponts A-O-A et de la longueur des A-O entre les triangles  $\text{AO}_3$  contribuent au désordre atomique dans la structure à courte et à moyenne distance

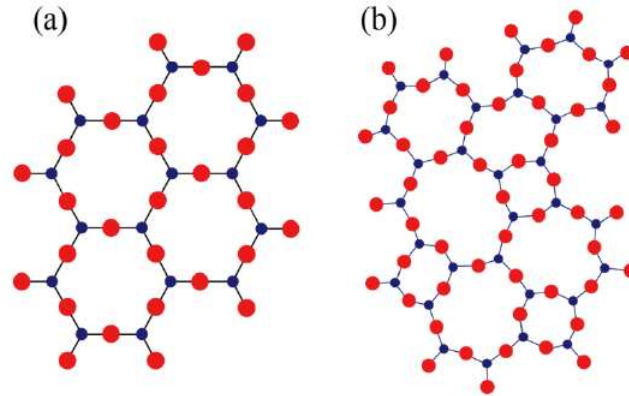


Figure I-1: Comparaison de la structure de petite à longue distance entre une entité  $AO_2$  (exemple de  $SiO_2$ ) a) cristallin et b) sous forme de verre.

Pour un même polymorphe, les interactions atomiques (potentiels interatomiques, orbitales, etc.) dans les cristaux et les verres sont de même nature. Par conséquent, quand les caractéristiques structurales des verres sont interprétées, il est, dans une certaine mesure, accepté que les paramètres structuraux (principalement à courte distance) soient proches de ceux trouvés dans les cristaux de même composition chimique [29]. Cependant, même si les interactions atomiques sont de même nature, cela n'implique pas nécessairement que les « détails » structuraux soient exactement les mêmes. C'est pour cela qu'il est plus judicieux d'assumer que les liaisons interatomiques dans les verres obéissent aux mêmes règles que celles des cristaux plutôt que d'assumer que l'ordre à courte distance soit 'exactement' le même.

### I.1.3. Formation de verres

En dépit de recherches et de développements intensifs sur les verres, leur nature et leurs propriétés ne sont pas totalement comprises. Par exemple, malgré de nombreux travaux théoriques et expérimentaux, la nature de la transition vitreuse et l'état vitreux est toujours considérée comme l'un des problèmes les plus intéressants non résolu en physique de la matière condensée [30].

La formation de verre est fréquente dans les substances qui restent liquides sur une large gamme de températures, soit de bons agents formateurs de verre tels que les borates, les silicates, phosphates, etc. Des verres peuvent cependant être obtenus de presque tout liquide si la vitesse de refroidissement est assez rapide pour éviter la cristallisation. La nature de la transition liquide-verre peut être expliquée en utilisant le diagramme du volume (ou de l'enthalpie) en fonction de la température donnée ci-dessous en figure I-2 [31].

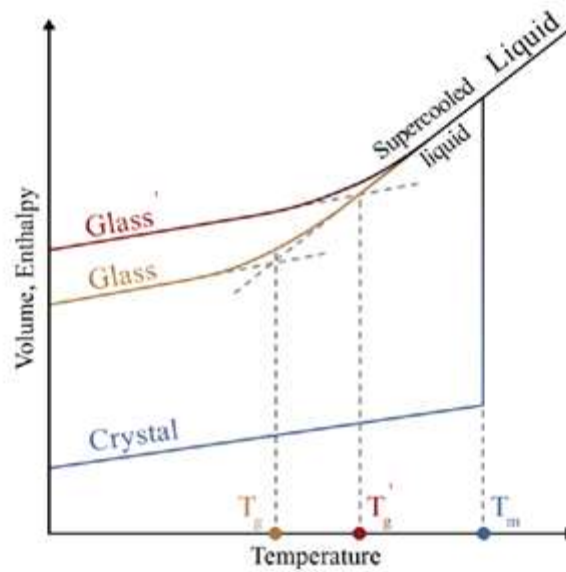


Figure I-2 : Enthalpie ou volume d'un liquide en fonction de la température à pression constante.  $T_m$  est la température de fusion. Une trempe rapide est effectuée pour obtenir  $T_g$  ; une plus lente permet d'obtenir  $T_g'$

Lors du refroidissement d'un liquide (à l'état d'équilibre), le phénomène de cristallisation commence quand la température de solidification (ou de fusion)  $T_m$  est proche. Pendant ce procédé, une diminution importante du volume peut être remarquée autour de  $T_m$ , conduisant éventuellement, à un matériau solide cristallin. Cependant, quand un liquide permettant la formation de verre est refroidi rapidement, le phénomène de cristallisation n'a pas lieu, entraînant alors le phénomène appelé liquide surfondu. Le volume de celui-ci diminue en suivant l'évolution du liquide, car dans cet état, le système reste entièrement liquide. Le liquide surfondu solidifie lentement à cause du refroidissement, pour devenir un verre. A ce moment, la diminution de volume décroît, devenant presque parallèle à celle du solide cristallin, témoignant du caractère solide du verre. La température à laquelle le liquide devient un verre est nommée température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Le verre n'est pas dans un état d'équilibre. La température à laquelle le liquide devient un verre est fonction de la vitesse de refroidissement du liquide (Glass vs Glass' dans la figure I-2). Plus le liquide est refroidi lentement, plus la température de sortie de l'état de liquide surfondu sera basse [32].

#### Concept de température fictive

Le fait que la température de transition vitreuse dépende de la vitesse de refroidissement a comme conséquence que des verres produits à des vitesses différentes, diffèrent aussi par leurs propriétés et leur structure. Ces dernières apparaissent liées à leur histoire thermique et à leur mode de préparation [32]. Leurs propriétés ne peuvent donc pas être décrites entièrement à l'aide des variables thermodynamiques usuelles, il faut y adjoindre un paramètre supplémentaire susceptible de caractériser l'état de configuration ou le degré d'ordre du liquide au moment du refroidissement. A pression constante, la manière la plus simple de le faire est de spécifier sa température fictive,  $T_F$ . On peut la décrire comme étant la température à laquelle le verre serait dans un état d'équilibre s'il pouvait être chauffé instantanément. Si le verre est recuit à une température donnée, sa configuration microscopique évolue au cours du temps vers la configuration d'équilibre à la température de recuit. Ce phénomène est appelé relaxation des contraintes (liées à la trempe). Sur la figure I-2, Glass a une température de refroidissement plus

lente que Glass'. Cela signifie que sa température de transition vitreuse,  $T_g$ , est plus basse que celle de Glass' ( $T_g'$ ). Lorsque les contraintes du verre sont relâchées, en chauffant les deux verres à une température proche mais inférieure à  $T_g$ , la valeur de  $T_g'$  se rapprochera de la valeur de  $T_g$ .

### I.1.4. Formateurs de verres, modificateurs et intermédiaires

Le réseau de formateur peut être structuralement modifié par les 'modificateurs de réseaux' comme les alcalins, les alcalino-terreux, et, dans une moindre mesure, certains éléments de transition et les terres rares. L'ajout de modificateurs au réseau formateur est souvent motivé par le besoin d'ajuster les propriétés des verres étant donné que certaines configurations structurales locales (environnements atomiques) ne sont permises que par la modification du réseau.

Pour illustrer la relation entre le réseau vitreux et les propriétés résultantes, l'une des propriétés thermiques fondamentales des verres, la température de transition vitreuse, sera considérée. Elle est affectée lors de l'ajout de cations modificateurs ce qui va influencer au moins sur trois facteurs [3]:

- La covalence des liaisons du réseau formateur
- Le nombre et la force des liaisons cation-oxygène
- La densité de remplissage en oxygène du réseau vitreux.

D'après de nombreuses théories classiques sur la structure [33], le cation modificateur (de taille importante), se retrouve dans tous les vides possibles créés par le réseau ouvert lié aux formateurs (soit par exemple dans les anneaux créés par les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  dans les verres à base de silice), et ce, de façon statistiquement uniforme.

Zachariasen [28] a suggéré que tous les cations qui participent à la formation de verres d'oxydes soient divisés en trois catégories différentes:

- Les formateurs de réseau vitreux, tels que  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{B}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ , etc., forment le réseau principal du verre. Ils ont principalement des nombres de coordination de 3 ou 4.
- Les modificateurs de réseau vitreux, tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc., sont très souvent présents en tant qu'ions, et vont altérer le réseau vitreux et souvent réduire leur connectivité. Ils ont souvent un nombre de coordination plus élevé que les formateurs de réseau (supérieur à 6)
- Les intermédiaires, tels que  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ , etc., peuvent agir comme formateurs de réseau ou modificateurs. Suivant la composition du verre, ils peuvent soit renforcer la structure du réseau vitreux (sous forme de tétraèdres) soit la fragiliser, comme tout autre ion modificateur.

## I.2. Généralités sur le dioxyde de tellure

Les verres d'oxyde forment le plus grand groupe de verres inorganiques. Leur champ d'applications est vaste allant de l'utilisation domestique, aux technologies de pointe pour la protection contre les radiations ou la réalisation de fibres optiques mais aussi en verrerie de laboratoire.

Ils sont souvent mélangés avec des formateurs de réseau, tels que les borates, silicates ou les phosphates, mais ils sont souvent associés à des modificateurs de réseaux tels que des alcalins et des alcalino-terreux. Ils se retrouvent parfois aussi liés avec des métaux de transition.

L'évolution structurale de ces verres en fonction de leurs concentrations en modificateur a été largement étudiée dans la littérature [34]–[36], mais il y a toujours de nombreux débats quant à leurs propriétés générales et leurs structures.

### I.2.1. Description de $\text{TeO}_2$ cristallisé et vitreux

Il est fondamental de connaître la structure des polymorphes de l'oxyde de tellure avant de se concentrer sur la structure des verres de  $\text{TeO}_2$ . Il existe 4 phases différentes, stables et métastables, identifiées à ce jour, du dioxyde de tellure. Le paratellurite  $\alpha$  [37] correspond à la variété stable, la phase tellurite  $\beta$  est la forme naturelle, mais métastable, du dioxyde de tellure. Elle se transforme irréversiblement à  $600^\circ\text{C}$  en la variété  $\alpha$  [38]. Les deux autres phases ont été identifiées par les équipes du laboratoire IRCER en utilisant la diffraction des rayons X sur des échantillons de verres riches en dioxyde de tellure : ce sont les phases métastables  $\gamma$  [7], [39] et  $\delta$  [7], [40].

Par la suite, seulement deux de ces phases seront décrites :  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  et  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ , car elles sont la base de l'attribution des bandes vibrationnelles obtenues sur les spectres de diffusion Raman. En effet, dans la littérature, il a été montré que ces deux phases sont celles qui s'approchent le plus de la structure des verres riches en  $\text{TeO}_2$  [39].

#### I.2.1.a. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

La phase cristalline  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ , ou paratellurite, a une symétrie tétragonale et fait partie du groupe spatial  $P4_12_12$  avec les paramètres de mailles suivants :  $a=b=4,8082 \text{ \AA}$  et  $c= 7,6212 \text{ \AA}$  [41]. Chaque atome de tellure est relié à quatre atomes d'oxygène, formant deux liaisons axiales ( $1,879 \text{ \AA}$ ) et deux liaisons axiales plus longues ( $2,121 \text{ \AA}$ ) [41] (les détails des informations structurales sur les longueurs et les angles des liaisons Te-O sont données dans le tableau I-1).

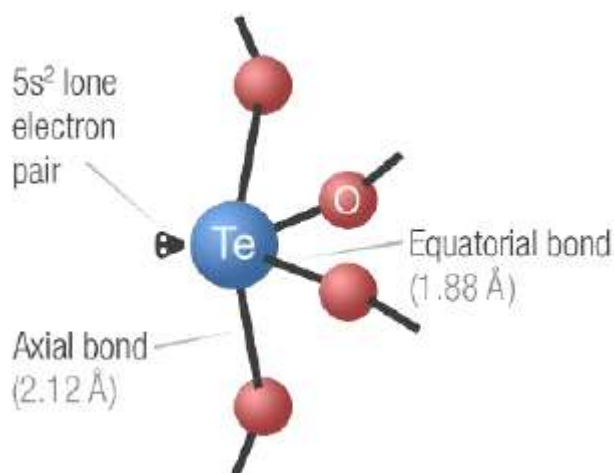


Figure I-3 : Représentation structurale de l'unité bipyramide trigonale (tbp)  $\text{TeO}_4\text{E}$  dans le cristal  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ .

Longueur de liaison ( $\text{\AA}$ )	de	Angle de liaison (deg)
$\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}$	1,879	$\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}_{\text{-eq}}\text{O}$ 103,37
$\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}$	1,879	$\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}_{\text{-ax}}\text{O}$ 88,32
$\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}$	2,121	$\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}_{\text{-ax}}\text{O}$ 84,22
$\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}$	2,121	$\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}_{\text{-ax}}\text{O}$ 167,97
		$\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ 138,61

Tableau I-1 : Longueurs et angles de liaisons dans le cristal  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

Le réseau cristallin de  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  peut être vu comme un réseau 3D constitué de disphénoïdes  $\text{TeO}_4$  (Figure I-3). Ce réseau est donc constitué de ponts  $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  fortement asymétriques.

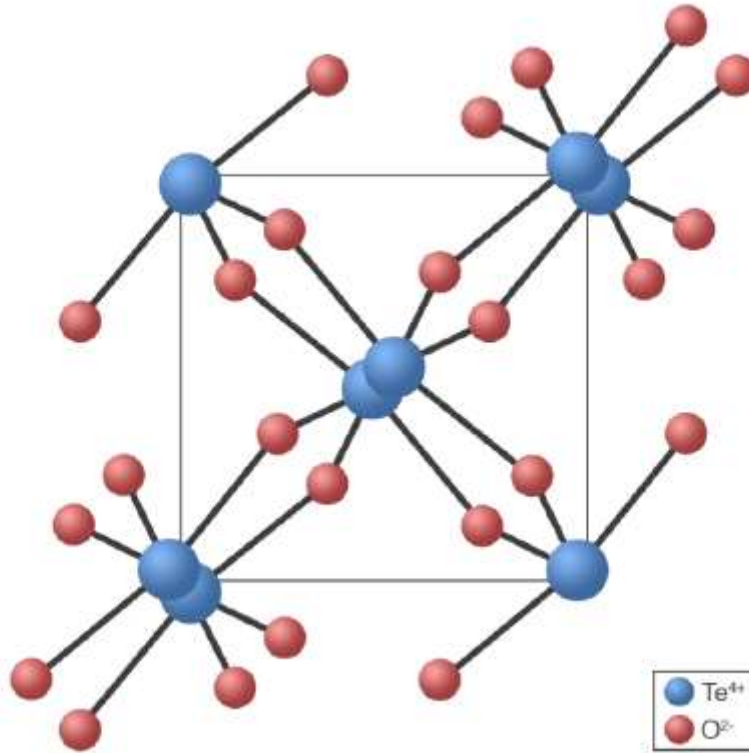


Figure I-4 : Projection du réseau cristallin de  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  le long de l'axe  $c$

### I.2.1.b. La phase de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$

Comme expliqué précédemment, la phase métastable  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  a été découverte il y a pratiquement vingt ans par le laboratoire IRCER par diffraction des rayons X de verres riches en dioxyde de tellure (les systèmes étudiés appartenaient aux binaires  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  et  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  [7], [39]). Plus tard, du  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  bien cristallisé a été obtenu en chauffant de manière lente un verre de  $\text{TeO}_2$  pure à  $390^\circ\text{C}$  suivi d'un palier de 24 heures à la même température [40]. Récemment, des monocristaux de  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  ont été obtenus sous formes d'aiguilles transparentes [42], donnant une idée plus précise de la structure de ce cristal.

Ce cristal est de symétrie orthorhombique et appartient au groupe d'espace  $P2_12_12_1$  et a les paramètres de maille suivants :  $a=4,8809 \text{ \AA}$ ,  $b=8,5668 \text{ \AA}$  et  $c=4,3433 \text{ \AA}$  [39]. Cette structure peut aussi être décrite avec des disphénoïdes  $\text{TeO}_4$  liés par leurs côtés (Figure I-5), mais comparé à la structure du  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  (Figure I-4), les disphénoïdes de cette structure sont plus déformés : Une des liaisons  $\text{Te-O}$  est plus grande que les autres (et c'est pour cette raison que ces polyèdres sont appelés  $\text{TeO}_{3+1}$ ). Toutefois, si cette liaison n'est pas considérée, un réseau sous forme de chaînes est créé et peut être décrit comme une chaîne infinie de zigzag d'unités  $\text{TeO}_3$  le long de l'axe  $c$  (Figure I-6).

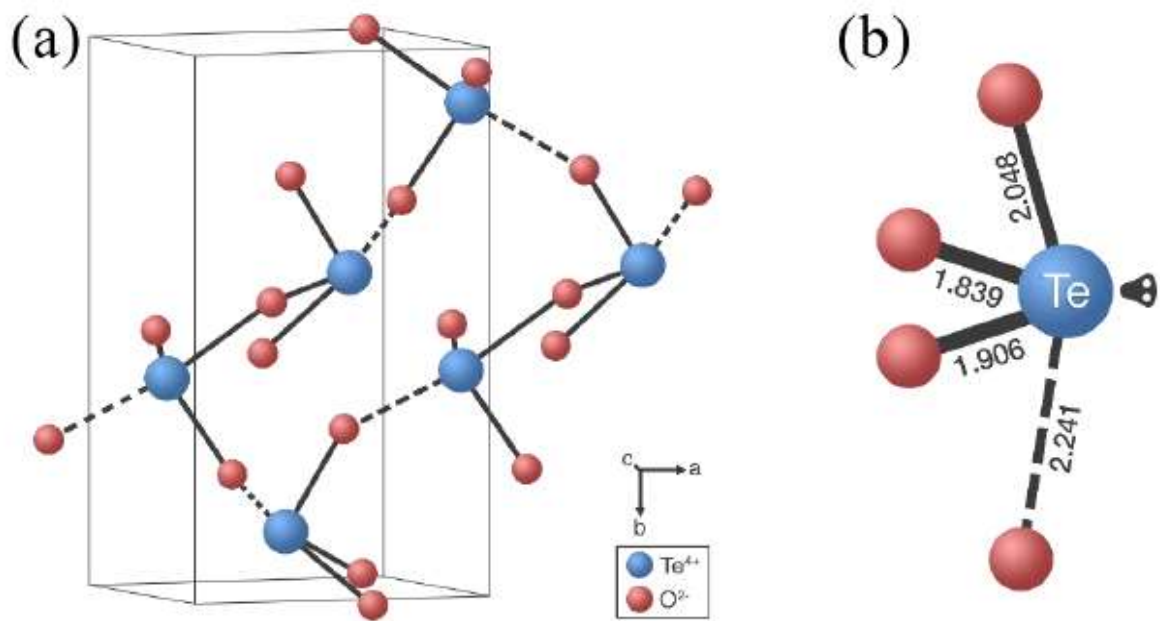


Figure I-5 : a) Réseau 3D de  $\text{TeO}_{2-\gamma}$  et b) Représentation de l'unité structurale  $\text{TeO}_{3+1}$ . Les longueurs de liaisons sont données en Å.

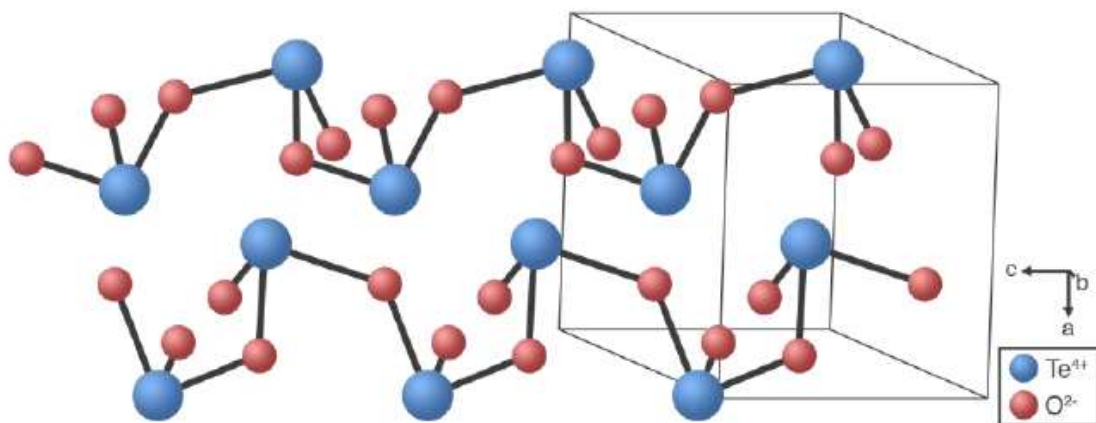


Figure I-6 : Organisation sous forme de chaînes dans  $\text{TeO}_{2-\gamma}$  quand les plus grandes longueurs axiales ne sont pas considérées

Une autre particularité de ces polymorphes (comparé à  $\alpha$ ) est la présence de deux types de ponts Te-O-Te : un pont fortement asymétrique  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}(1)_{\text{ax}}\text{-Te}$  (1,839-2,241 Å) et un presque complètement symétrique  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}(2)_{\text{ax}}\text{-Te}$  (1,906-2,048 Å).

Longueur de liaison (Å)		Angle de liaison (deg)	
Te <sub>-eq</sub> O(1)	1,839	O <sub>eq</sub> (1)-Te <sub>-eq</sub> O(2)	100,36
Te <sub>-eq</sub> O(2)	1,906	O <sub>eq</sub> (1)-Te <sub>-ax</sub> O(1)	91,69
Te <sub>-ax</sub> O(1)	2,241	O <sub>eq</sub> (1)-Te <sub>-ax</sub> O(2)	93,14
Te <sub>-ax</sub> O(2)	2,048	O <sub>eq</sub> (2)-Te <sub>-ax</sub> O(1)	75,60
		O <sub>eq</sub> (2)-Te <sub>-ax</sub> O(2)	78,68
		O <sub>ax</sub> (1)-Te <sub>-ax</sub> O(2)	154,28
		Te <sub>-eq</sub> O(1) <sub>ax</sub> -Te	131,6
		Te <sub>-eq</sub> O(2) <sub>ax</sub> -Te	125,18

Tableau I-2 : Longueurs et angles de liaisons dans le cristal TeO<sub>2</sub>- $\gamma$

### I.2.2. Structure du verre d'oxyde de tellure pur

Toutes les propriétés vibrationnelles des phases cristallines d'oxyde de tellure ont été largement étudiées. Migorodsky *et al.* [40] ont rapporté une étude des propriétés vibrationnelles et structurales de la phase TeO<sub>2</sub>- $\alpha$ . Cette phase, en plus des phases  $\gamma$  [7], [39] et  $\delta$  [7], [40] découvertes plus récemment, ont été examinées pour clarifier les relations plausibles aux caractéristiques structurales du réseau vitreux de TeO<sub>2</sub> pur.

Grâce à l'étude de dynamique de réseau de la structure TeO<sub>2</sub>- $\gamma$  par Champarnaud-Mesjard *et al.* [39], un nouveau point de vue sur la structure des verres de TeO<sub>2</sub> a été envisagé. Jusque-là on considérait que la structure comportait un élément de chaînes formées d'hypothétiques ponts symétriques Te-O-Te.

Les spectres de vibrations obtenus par spectroscopie Raman des phases cristallines TeO<sub>2</sub> et celui de son verre pur sont présentés ci-dessous dans la Figure I-7. Des modes de vibrations externes sont observés dans la région de nombre d'onde inférieure à 300 cm<sup>-1</sup>.



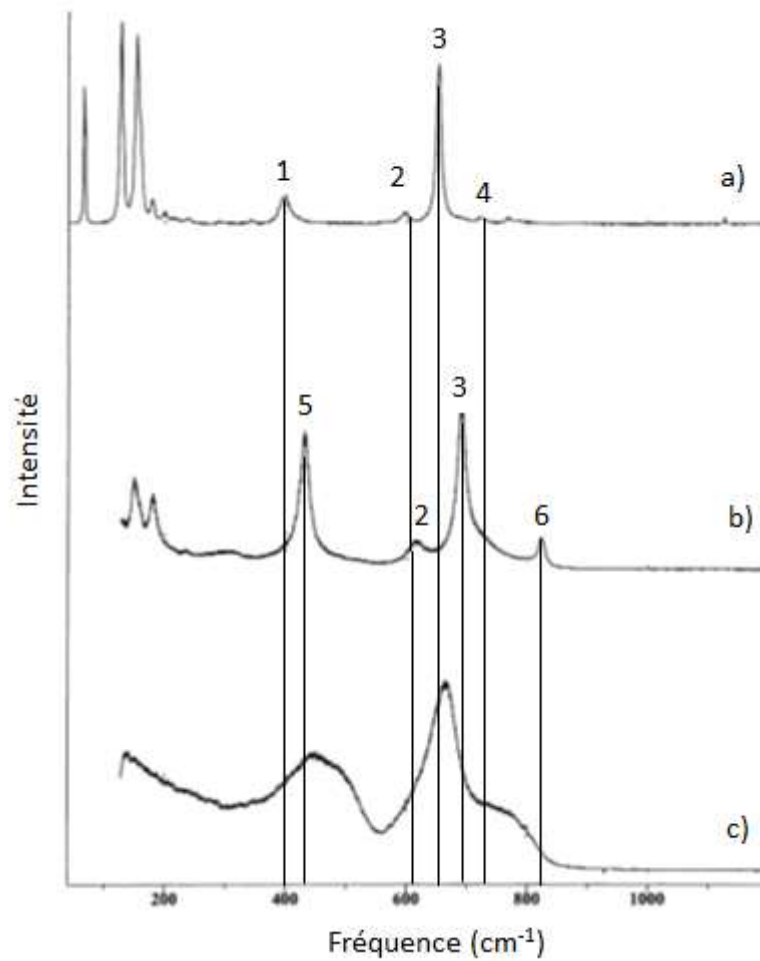


Figure I-7 : Spectres Raman de a) la phase polymorphe  $TeO_2-\alpha$ , b) la phase polymorphe  $TeO_2-\gamma$ , c) le verre d'oxyde tellure pur, ref [40].

Bande	Signification
1	Vibration de déformation des ponts symétriques Te-O-Te
2	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique des polyèdres $TeO_4$
3	Vibration d'élongation des liaisons Te-O dans les polyèdres $TeO_4$
4	Vibration d'élongation de la liaison Te-O la plus courte en phase dans les polyèdres $TeO_4$
5	Vibrations de déformation des ponts symétriques Te-O-Te
6	Vibration d'élongation de la liaison Te-O la plus courte en déphasage dans les polyèdres $TeO_4$

Tableau I-3 : Attribution des bandes dans les phases cristallines  $TeO_2-\alpha$  et  $\gamma$  tiré de l'article [43]

Contrairement à  $TeO_2-\alpha$ ,  $TeO_2-\gamma$  a un pic d'une intensité importante dans la région ( $300 < \nu < 550 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure I-7(b)). Ce pic représente la signature d'un type de ponts Te-O-Te, souvent associé aux vibrations d'élongation quasiment symétriques de ponts Te-O-Te [39].

Dans les hautes longueurs d'ondes ( $\nu > 550 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure I-7(b)), les pics très intenses observés correspondent à la vibration d'élongation des liaisons équatoriales  $Te-eqO$ .

En comparant les spectres Raman de différents polymorphes  $TeO_2$  au spectre Raman du verre de tellure pur (Figure I-7(c)), il a été montré que la structure de la phase  $TeO_2-\gamma$  ressemble

le plus à celles qui peut être observées dans le réseau désordonné des verres d'oxyde de tellure. Il a donc été suggéré que les verres riches en  $\text{TeO}_2$  ont un réseau de chaînes ressemblant aux chaînes Te-O-Te dans la phase cristalline  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ . Grâce à des mesures de diffusion totale des rayons X [44], ces similarités ont été prouvées non seulement à courte distance, mais aussi à distance intermédiaire dans ces verres.

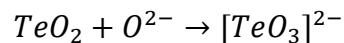
Dans la section suivante, l'influence des modificateurs dans les verres d'oxyde de tellure sera présentée.

### I.2.3. Influence des modificateurs sur les verres d'oxyde de tellure

Contrairement aux verres de silicate, pour lesquels le réseau de silice est bien connu (formés invariablement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  avec quatre liaisons Si-O équivalentes même après l'ajout d'ions modificateurs, les verres à base d'oxyde de tellure ont une structure complexe qui évolue avec le taux de modificateurs ajoutés.

Des études menées par diffusion Raman [9] ont montré que la structure des verres tellurite révèle un changement de comportement avec un ajout d'ions modificateurs. Il passe d'un comportement quasi-moléculaire d'entités  $\text{TeO}_2$  (correspondant aux polyèdres  $\text{TeO}_4$ ) au comportement d'ortho-anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  (correspondant aux polyèdres  $\text{TeO}_3$ ) en passant par des groupes plus complexes de type  $\text{Te}_2\text{O}_5$  (correspondant aux polyèdres  $\text{TeO}_{3+1}$ ).

Il a été suggéré que ce changement est engendré par un mélange de  $n$  molécules neutres  $\text{TeO}_2$  et  $k$  ions  $\text{O}^{2-}$  apportés par l'oxyde modificateur  $\text{M}_a\text{O}_b$ . La formation d'ortho-anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  peut être considérée comme le résultat de la réaction suivante :



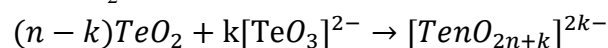
La nature du cation de l'oxyde modificateur est donc d'une importance capitale, car elle affectera l'aptitude de celui-ci à apporter ces ions  $\text{O}^{2-}$ . Il convient donc de traiter le cas des cations faibles et le cas des cations forts séparément.

#### I.2.3.a. Influence de la nature du modificateur

##### I.2.3.a.i. Cas des cations faibles

Un cation est considéré faible s'il cède facilement ses atomes d'oxygène aux atomes de tellure pour former les anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ . Comme ces cations ont cette facilité à céder leurs atomes, il ont une facilité à modifier leur milieu. C'est pour cela que les cations faibles sont généralement des modificateurs forts.

Comme expliqué précédemment, il est possible que des groupes complexes puissent se former. Ceci est lié au fait que les ortho-anions présents dans le verre peuvent à leur tour s'associer à des molécules  $\text{TeO}_2$  :



La charge de l'anion complexe étant dépendante de la quantité  $p$  de modificateur  $\text{M}_a\text{O}_b$  ajoutée au dioxyde de tellure (et donc à la quantité d'oxygènes  $k=p*b$  apportées aux atomes de tellure).

Il est donc possible de distinguer trois cas différents :

- Si  $n > k$

Dans ce premier cas, la quantité de modificateur  $n$  n'est pas suffisante pour transformer toutes les molécules  $\text{TeO}_2$ . Les molécules restantes vont alors s'associer aux anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  formés par le biais de forces électrostatiques pour créer des anions complexes  $[\text{Te}_n\text{O}_{2n+k}]^{2k-}$ .

Les anions complexes  $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$  et  $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ , qui peuvent être obtenus par l'ajout d'oxydes alcalins (comme  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) [45]–[47], d'oxyde de métal de transition (tel que

NiO, CuO, MnO) [48]–[51] ou encore d'oxyde de métal du bloc p (Tl<sub>2</sub>O, PbO) [52], [53] peuvent être cités comme exemples.

- Si  $n=k$

Dans ce deuxième cas, une quantité suffisante de modificateur est ajoutée au dioxyde de tellure pour transformer toutes les molécules TeO<sub>2</sub>. C'est le cas des orthotellurites.

Ce type de structures peut être obtenu par l'ajout d'oxydes alcalins (comme Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O) [54]–[57], d'oxydes alcalino-terreux (MgO, SrO, BaO) [58]–[60] d'oxyde de métal de transition (tel que CoO, CuO, ZnO, AgO, CdO, HgO, Hg<sub>2</sub>O) [61]–[63] ou encore d'oxyde de métal du bloc p (Tl<sub>2</sub>O, PbO) [64]. Ces groupements n'apparaissent généralement que lorsque le dopant a une valence plus faible que celle de l'atome de tellure (dans de rares cas lorsqu'elle est égale).

- Si  $n < k$

Dans ce troisième cas, les molécules de TeO<sub>2</sub> sont également toutes transformées, mais un excès d'atomes d'oxygène est apporté par le modificateur. Certains de ces atomes d'oxygène ne participent donc pas à la formation d'anions complexes. C'est un phénomène qui est par exemple observé pour la phase cristallisée BiNbTe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [65].

### 1.2.3.b. Cas des cations forts

Lorsqu'un cation est fort, il ne cède pas facilement ses atomes d'oxygène. Le modificateur associé est donc considéré comme faible. Généralement, il s'agit d'un cation d'une valence égale ou supérieure à celle du tellure IV. C'est dans cette situation que les atomes sont en compétition pour se lier à un maximum d'atomes d'oxygène.

Dans ce cas, les atomes de tellure ont tendance à conserver leur première sphère de coordinance, c'est-à-dire un environnement de type disphénoïde plus ou moins déformé. La structure est donc caractérisée soit par l'absence d'ortho-anions [66], [67] soit par la transformation d'une infime partie de molécules TeO<sub>2</sub> comme pour la phase cristallisée Nb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [68]. D'un certain point de vue, ce type de situation est similaire à la structure observée pour un cation faible avec  $n > k$ .

L'ajout d'oxydes modificateurs au verre de dioxyde de tellure peut provoquer, lors de la transformation des entités TeO<sub>4</sub> en entités TeO<sub>3</sub>, la destruction des ponts Te-O-Te dont la fréquence de vibration apparaît dans la gamme spectrale 300-550 cm<sup>-1</sup> (Figure I-7(e)), entraînant une diminution de l'intensité de cette bande. Cette transformation d'entités va aussi entraîner la création de liaisons Te-O terminales, qui ont une fréquence de vibration dans la région 700-800 cm<sup>-1</sup>, augmentant l'intensité de l'épaule localisé dans ces fréquences. Il est même possible, lorsque la quantité d'un modificateur fort est importante (comme le Tl<sub>2</sub>O), que toutes les entités TeO<sub>4</sub> soient transformées en entités TeO<sub>3</sub> isolées, et dans ce cas-là, la structure ressemble à des types d'« îlots » comme on peut le voir dans la phase cristalline Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> [5], pour laquelle le spectre vibrationnel est dominé par une bande intense située à 725 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Te-O terminales.

Lors de cette thèse les modificateurs utilisés sont TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et GeO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et GeO<sub>2</sub> sont des cations forts. ZnO quant à lui, est un cation faible dont lequel  $n=k$ . Nous devrions avoir un comportement linéaire de l'évolution structurale en fonction de la concentration pour les verres des binaires ayant l'un des trois cations forts (TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et GeO<sub>2</sub>), et un comportement changeant avec la concentration avec le dernier (ZnO).

### I.2.4. Etude de l'évolution structurale à distance intermédiaire: Le pic Boson

L'incapacité du modèle de Debye de décrire les propriétés thermiques des verres aux alentours de 10K est reliée à une anomalie dans les basses énergies des vibrations de densités d'état (VDoS)  $g(\omega)$ . De fait, l'excès de capacité thermique (qui ne respecte pas la proportionnalité à  $T^3$  de la loi de Debye) et le plateau de conductivité thermique associé sont reliés à l'existence de modes en excès par rapport à  $g(\omega)$  prédit par le modèle de Debye à des fréquences d'environ 1 THz. Cet excès d'état de vibration est appelé "pic Boson" (BP), et est universel dans les verres [69]–[71]. Le pic Boson peut être mesuré par spectroscopie Raman et diffusion incohérente de neutrons (INS) [72]–[86]. Dans tous les verres, le pic Boson apparaît toujours dans la même gamme d'énergie, soit quelques milli-électronvolts (1-10meV), ce qui correspond à une gamme où la longueur d'onde des vibrations atomiques est toujours plus importante que les distances interatomiques.

Historiquement, ces basses énergies d'excitations ont été observées pour la première fois en diffusion Raman : Krishnan a identifié un pic à basses fréquences sur les spectres de silice et il a déterminé qu'il devrait se situer entre 30 et 120  $\text{cm}^{-1}$  [87]. Quelques années plus tard, *Flubacher et al.* [88] ont été les premiers à établir une corrélation entre ce pic à basse énergie et les anomalies de capacité thermique (comportement différent du modèle de Debye).

Par la suite, ce pic a été nommé pic Boson car la population vibrationnelle des niveaux énergétiques de ce pic dépendait de la température en suivant les prédictions statistiques de Bose-Einstein.

Néanmoins, après quatre décades d'études sur l'origine du pic Boson aucun accord n'existe sur son origine physique, et son étude reste un sujet de recherche théorique et expérimental très important. La compréhension de ce pic représenterait une étape importante pour la compréhension générale de la dynamique vibrationnelle des verres.

Plusieurs modèles théoriques permettent de justifier ce pic dans les bas nombre d'ondes, mais une solution acceptée par tous est toujours manquante. La difficulté principale concernant ce sujet est liée à la connaissance incomplète que l'on a sur les modes acoustiques des hautes fréquences présents dans la gamme d'énergie du pic Boson. De fait, les modèles BP peuvent être classifiés en deux catégories dépendant de la nature acoustique ou non des modes qui contribuent au pic Boson. En conséquence, la meilleure approche pour discriminer les approches théoriques est d'étudier les relations entre les bas VDoS et les propriétés acoustiques. Pour ce faire, des connaissances importantes sur la nature du verre est fondamentale.

Le pic Boson semble aussi être corrélé aux propriétés des formateurs de verres. Par exemple il existe un lien direct entre le pic Boson et la fragilité du liquide en surfusion. En particulier, moins le liquide est fragile plus l'intensité du pic boson est importante [89]. Par la suite, les modèles théoriques principaux seront présentés.

#### *I.2.4.a. Modèles théoriques du pic Boson*

Tout le monde s'accorde sur le fait que le pic Boson est une manifestation du désordre. Cependant, la question reste de savoir si ce pic dépend d'un comportement particulier des excitations acoustiques dans cette gamme énergétique ou de l'existence de modes additionnels qui viennent de l'état vitreux.

Trois modèles ont été proposés pour explorer l'origine du pic Boson. L'un assume l'existence de modes quasilocaux, qui coexistent et s'hybrident avec les ondes sonores à l'énergie du pic Boson (modèle des potentiels mous) [77], [90], [91] ; un autre décrit les excès

par rapport au modèle de Debye comme étant lié au désordre dans les excitations des ondes sonores (grande dispersion des ondes sonores dues au désordre) [73]–[75], [92], [93] ; le dernier attribue le pic Boson aux inhomogénéités de la réponse élastique des verres à l'ordre nanométrique (hétérogénéités vibrationnelles de l'ordre nanométrique) [94]–[99]. En dehors de certaines caractéristiques distinctes, ces trois différents modèles sont qualitativement compatibles avec les mesures des propriétés vibrationnelles des verres. Il est ainsi difficile de démontrer expérimentalement lequel de ces modèles théoriques correspond à la vérité.

### *1.2.4.a.i. Modèle des potentiels mous*

Le modèle des potentiels mous (Soft Potential Model SPM) est une extension de la théorie des « systèmes à deux niveaux » (Two-Level System TLS) initialement proposée pour expliquer les propriétés à très basses températures des verres [100]. Les TLS sont des excitations quasi-localisées qui résultent de l'existence d'atomes ou de groupes d'atomes dans deux positions d'équilibre stables séparées par une barrière de potentiel. Aux très basses températures, cette barrière peut être traversée par effet tunnel. Si les TLS expliquent parfaitement les propriétés aux basses températures (<1K), les comportements des verres à des températures plus élevées (>10K) ne sont pas décrits par cette théorie. Le SPM va permettre d'expliquer la diffusion quasi-élastique et le pic Boson en introduisant en plus des TLS des processus de relaxations activés thermiquement et des oscillations vibratoires harmoniques.

Le SPM suppose l'existence de vibrations quasi-locales (VQL) additionnelles qui interagissent avec les ondes sonores, formant de ce fait le pic Boson. Les VQL additionnelles peuvent être décrites comme des oscillateurs harmoniques (OH) de basses fréquences. Des processus résonnants entre les niveaux vibrationnels des OH donnent lieu à l'excès de densité d'état vibrationnels dans les verres [90].

L'aspect positif de ce modèle est son universalité. Il permet de reproduire les caractéristiques de basses et de très basses températures des verres. Il est possible de relier les paramètres du SPM à des caractéristiques macroscopiques des verres (vitesse du son, densité, masse moyenne). Cependant le point faible de ce modèle est de prédire un coefficient de couplage lumière-vibration indépendant de la fréquence, ce qui est en contradiction avec les expériences réalisées en diffusion des neutrons. Enfin, aucune description structurale microscopique ne donne une explication générale de l'existence de ces potentiels mous.

### *1.2.4.b. Grande dispersion des ondes sonores dues au désordre*

Des modèles purement basés sur les modes harmoniques dans les verres peuvent être utilisés pour décrire les propriétés vibrationnelles et thermiques des solides désordonnés. Dans le modèle proposé par *Taraskin et al.* [73], les atomes occupent les positions cristallines idéales et le système peut être décrit comme une composition d'oscillateurs harmoniques interagissant au travers d'une force constante élastique indépendante aléatoire  $K_{ij}$ , qui sont contrôlés par une certaine probabilité de distribution  $P(K_{ij})$ . Ce scénario correspond au type de désordre le plus simple, et permet une approche analytique bien développée. Lorsque la largeur de distribution  $P(K_{ij})$  augmente, le système devient plus instable, formant des forces constantes  $K_{ij}$  négatives. Cette instabilité donne naissance à des modes d'excès de VDoS. Ce modèle montre qu'il n'est pas forcément nécessaire de supposer l'existence d'états locaux ou d'effets très anharmoniques, comme dans le modèle des potentiels faibles, pour obtenir le pic Boson. Plus précisément, l'augmentation des excès de VDoS est ici associé à la plus basse singularité de van Hove dans le spectre de référence des systèmes cristallins, décalé vers de plus basses fréquences due à l'addition de désordre [73].

Parisi et al. [74], [75] ont proposé une approche microscopique harmonique différente basée sur le désordre topologique des atomes. Ce modèle supporte l'idée que le pic Boson marque la transition entre des excitations acoustiques et un régime dominé par le désordre pour le spectre vibrationnel.

Un autre modèle propose une approche basée sur un tenseur élastique macroscopique et un réseau indépendant [92]. Dans ce modèle, le système est considéré comme un milieu élastique continu dans lequel les constantes élastiques transverses sont supposées varier de manière aléatoire dans l'espace. Avec une augmentation du degré de désordre, le pic Boson se décale vers de plus basses fréquences, et son intensité augmente. Ce modèle prédit aussi une corrélation entre les excès de VDoS et l'amortissement des ondes sonores présentes dans ces gammes d'énergies [93].

### *1.2.4.c. Hétérogénéités vibrationnelles de l'ordre nanométrique*

La dernière approche consiste à supposer le système inhomogène, composé d'un ensemble de « régions » avec différentes constantes élastiques [94]. Les matériaux sont caractérisés par des domaines cohésifs séparés par des zones inter-domaines plus souples dans une gamme spatiale nanométrique, et le pic Boson provient des modes de vibration spatialement localisés de ces régions.

Dans ce modèle, les excès de modes dans les VDoS sont vus comme inhérents aux hétérogénéités élastiques. La présence d'inhomogénéités dans la gamme spectrale mésoscopique n'implique cependant pas l'existence visible de densités inhomogènes [94], [101]. Une fluctuation élastique peut de fait correspondre à une fluctuation de densité négligeable.

La réponse des hétérogénéités élastiques à l'échelle nanométrique peut être reliée à l'existence des hétérogénéités observées dans les liquides surfondus au-dessus de la température de transition vitreuse. Dans ce sens, il est possible que la transition du verre préserve la mémoire de ces hétérogénéités dynamiques, donc la cohésion de ces hétérogénéités dans le verre provient de la mobilité de ces hétérogénéités dans le liquide surfondu. Cette idée implique que les dynamiques de corrélation spatiales des molécules après la fusion sont « gelées » au passage de la transition vitreuse, et entraînent la formation de zones plus ou moins souples dans le verre.

L'existence de ces hétérogénéités élastiques vibrationnelles a été confirmée par des simulations numériques [96]–[99]. De façon expérimentale, l'existence de ces zones rigides où des atomes corrélés montrent de faibles déplacements a été mise en évidence dans des verres monoatomiques qui interagissent au travers du potentiel Lennard-Jones. Des résultats similaires ont été reportés pour des verres de silice et dans certains systèmes fragiles [97], [99], [102], [103].

Dans ces travaux, les auteurs ont étudié la réponse du système à une déformation élastique linéaire. Une réponse élastique classique implique que si le système est uniformément contraint sur de grandes échelles, soit en compressant ou cisillant une boîte de simulation rectangulaire, les contraintes sont uniformes à toute échelle, donc le champ de déplacement atomique devrait être linéaire comme la déformation macroscopique appliquée. Dans le cas des verres, au contraire, la réponse obtenue n'est pas celle attendue à l'échelle nanométrique, où le système se comporte d'une manière fortement non linéaire [98].

Une corrélation entre la taille des « régions » et la fragilité des différents matériaux a aussi été proposée. L'idée est que les verres tenaces vont avoir une réponse inhomogène plus grande comparée aux systèmes fragiles. Ces variations expliqueraient pourquoi l'intensité du pic

Boson est plus importante dans ces verres. Dans le cas des systèmes plus fragiles, le pic Boson devient plus large et moins intense du fait de la disparition des hétérogénéités élastiques. Dans la littérature, l'évolution de l'intensité du pic Boson est aussi souvent reliée à l'hétérogénéité des « régions » dans le verre [95], [104]. Plus précisément, lorsque son intensité diminue, cela équivaut à une diminution de ces hétérogénéités (les « régions » sont plus homogènes).

Certains auteurs [94], [105], [106] ont corrélié la position du pic Boson  $\omega_{BP}$  et la taille de corrélation  $\xi$  des régions (appelés nano-domaines par la suite) aux vitesses des ondes sonores dans le verre :

$$\xi = \frac{V}{\omega_{BP}}$$

Avec  $V$  est la vitesse du son dans le verre.

Il sera intéressant dans cette thèse de calculer ce paramètre afin de suivre son évolution avec les études structurale et mécanique.

En étudiant l'intensité et la position du pic Boson, nous devrions obtenir une bonne indication de l'évolution structurale des verres à distance intermédiaire, permettant une comparaison avec les propriétés mécaniques.

### I.3. Etude des systèmes binaires d'intérêt

#### I.3.1. Etude structurale

L'étude des systèmes ternaires nécessite une connaissance préalable et détaillée des pseudo-binaires le composant. C'est pour cette raison que dans cette partie chaque pseudo-binaire composant les ternaires étudiés lors de cette étude seront discutés.

##### *I.3.1.a. Etude du système $TeO_2$ - $TiO_2$*

###### *I.3.1.a.i. Etude du système à l'équilibre*

Le diagramme de phase à l'équilibre du binaire  $TeO_2$ - $TiO_2$  a été déterminé par Yamanaka *et al.* [107]. Lors de leurs recherches ils ont pu confirmer la présence d'une seule phase cristallisée, soit  $TiTe_3O_8$ , correspondant à la composition  $75TeO_2$ - $25TiO_2$ , découverte pour la première fois par Meunier *et al.* [108]. Plus récemment, Udovic *et al.* [109] ont confirmé que  $TiTe_3O_8$  est bien le seul composé défini de ce diagramme de phase.

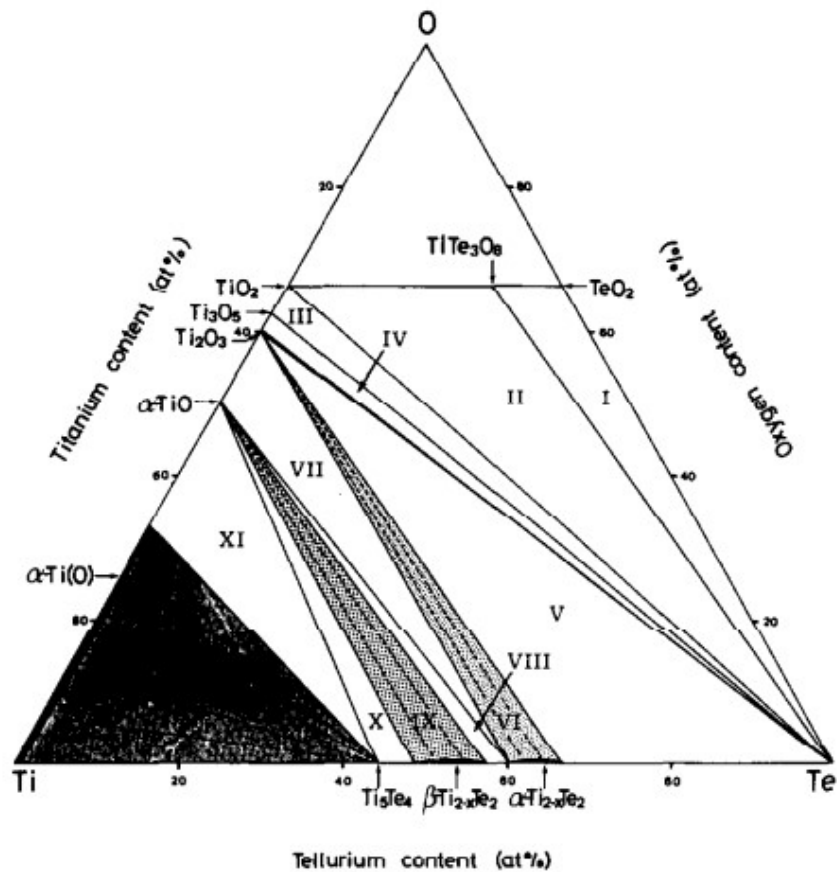


Figure I-8 : Diagramme ternaire Te-O-Ti rapporté par Yamanaka et al. [107] région I,  $TiTe_3O_8 + TeO_2 + L$ ; région II,  $TiTe_3O_8 + TiO_2 + L$ ; région III,  $TiO_2 + Ti_3O_5 + L$ ; région IV,  $Ti_3O_5 + Ti_2O_3 + L$ ; région V,  $Ti_2O_3 + L + \alpha-Ti_{2-x}Te_2$ ; région VI,  $Ti_2O_3 + \alpha-Ti_{2-x}Te_2$ ; région VII,  $Ti_2O_3 + \alpha-Ti_{2-x}Te_2 + \alpha-TiO$ ; région VIII,  $\alpha-Ti_{2-x}Te_2 + \alpha-TiO + \beta-Ti_{2-x}Te_2$ ; région IX,  $\alpha-TiO + \beta-Ti_{2-x}Te_2$ ; région X,  $\alpha-TiO + \beta-Ti_{2-x}Te_2 + Ti_5Te_4$ ; région XI,  $\alpha-TiO + Ti_5Te_4 + \alpha-Ti(O)$ ; région XII,  $Ti_5Te_4 + \alpha-Ti(O)$

### TiO<sub>2</sub> cristallin, rutile et anatase

Les deux phases les plus communes des polymorphes de TiO<sub>2</sub> sont la phase stable rutile, et la phase métastable anatase, qui se transforme irréversiblement en rutile après une chauffe à 600°C [110]. Il existe d'autres phases métastables, comme la Brookite, mais comme l'obtention de cette phase est plus complexe [111], seules les phases rutile et anatase seront présentées.

Que ce soit la phase rutile (groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mmn [112]) ou la phase anatase (groupe d'espace I4<sub>1</sub>/amd [113]), elles ont toutes les deux une structure tétragonale. Les deux structures consistent en octaèdres TiO<sub>6</sub> partageant deux côtés dans le cas du rutile et quatre dans le cas de l'anatase [111]. Ces structures sont toutes deux représentées dans la figure I-8. Leurs principales propriétés physiques sont détaillées dans le tableau I-4.



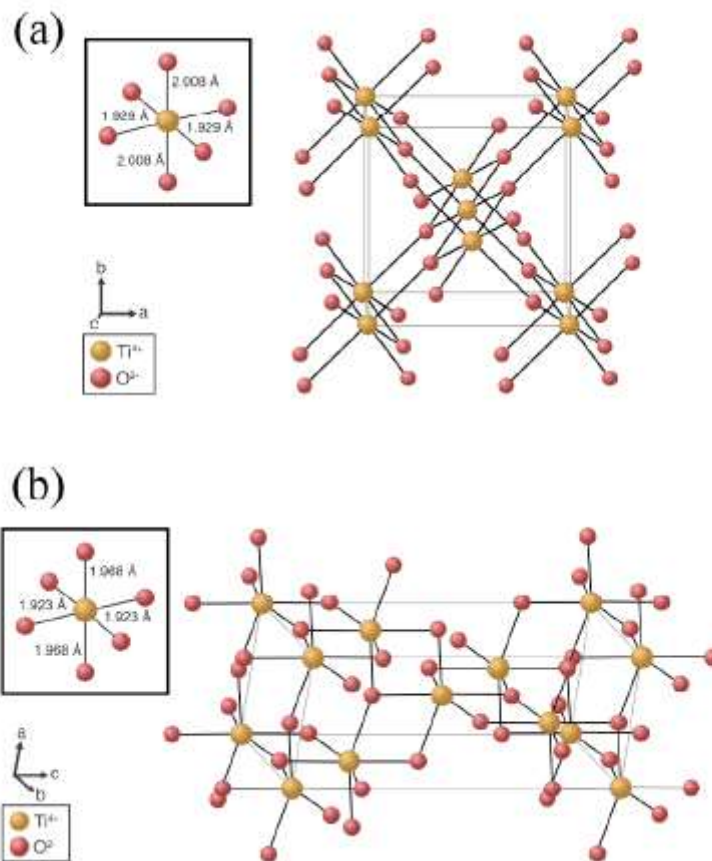


Figure I-9 : Réseau cristallin de (a)  $\text{TiO}_2$  rutile et (b)  $\text{TiO}_2$  anatase. Ajout des longueurs de liaisons dans les octaédres  $\text{TiO}_6$  en haut à gauche de chaque structure

	Rutile	Anatase
Système cristallin	Tétraгонаle	Tétraгонаle
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$I41/amd$
Motif par maille (Z)	2	4
Paramètres de maille	$a=4,5922 \text{ \AA}$	$a=3,7640 \text{ \AA}$
	$c=2,9576 \text{ \AA}$	$c=9,4610 \text{ \AA}$
Volume de maille	$62,37 \text{ \AA}^3$	$134,04 \text{ \AA}^3$
Densité calculée ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,12	3,83
Densité mesurée ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,250*	3,894*
Band gap mesuré (eV)	3,1§	3,2§
Indice de réfraction ( $\lambda=550\text{nm}$ )	2,75°	2,54°

Tableau I-4 : Propriétés des polymorphes de  $\text{TiO}_2$  Rutile et anatase. Les références \*, §, ° sont prises respectivement de [114], [115] et [116].

*Phase cristalline  $TiTe_3O_8$*

*Description de la structure*

$TiTe_3O_8$  est le seul composé cristallin du système  $TiO_2$ - $TeO_2$ . Cette phase cristalline appartient au groupe d'espace  $I2_1a\bar{3}$  et a une structure de type fluorine déformé avec le paramètre de maille  $a=10,956$  et  $Z=8$  motifs par maille [117]. Leurs propriétés physiques et cristallographiques sont données de façon plus détaillée dans le tableau I-5.

Le cristal (figure I-9), contient des octaèdres  $TiO_6$  réguliers interconnectés (liaison Ti-O de 1,955 Å). Les disphénoïdes  $TeO_4$  constituent un réseau 3D. Les octaèdres  $TiO_6$  permettent la cohésion du cristal en partageant des sommets avec les chaînes de tellure au travers de ponts presque symétriques Te-O-Ti.

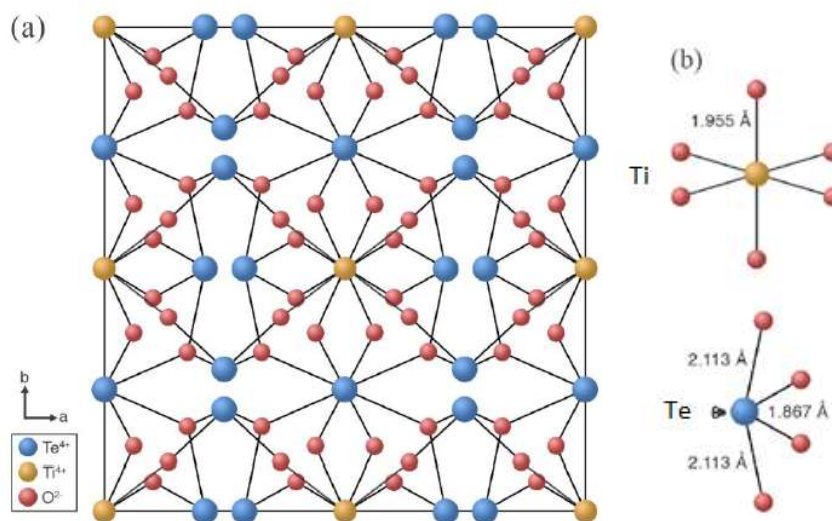


Figure I-10 : (a) Projection dans le plan ( $xOz$ ) de la structure de la phase  $TiTe_3O_8$  et (b) Environnement des cations titane (octaèdres réguliers) et tellure (disphénoïdes).

	$TiTe_3O_8$
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	$I2_1/a\bar{3}$
Motifs par maille ( $Z$ )	8
Paramètre de maille	10,965 Å
Volume de maille	1318,34 Å <sup>3</sup>
Densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	5,45
Densité mesurée (g.cm <sup>-3</sup> )	5,57*
Indice de réfraction (longueur d'onde non annoncée)	2,34*

Tableau I-5 : Propriétés du cristal  $TiTe_3O_8$ . \* Pris de [118].

*Analyse vibrationnelle*

Le spectre Raman sur poudre de  $TiTe_3O_8$  [119] est donné figure I-10. Il est principalement composé d'une bande centrée autour de  $480\text{cm}^{-1}$ , suivi d'une bande moins intense aux alentours de  $650\text{cm}^{-1}$ . Des bandes de plus faibles amplitudes sont trouvées aux alentours de 566, 725 et  $750\text{cm}^{-1}$ .

*Soulis et al.* [120] ont calculé le spectre Raman de cette phase, et suggéré que la bande dominante à  $480\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations symétriques Te-O-Ti. Etant donné l'intensité

de cette bande, ces ponts sont très symétriques et les liaisons Te-O (1,867 Å) et Ti-O (1,955 Å) sont difficilement discernables.

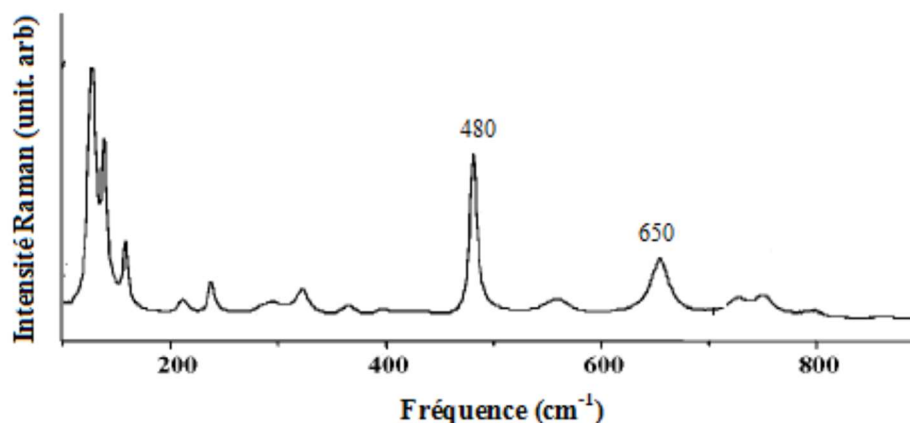


Figure I-11 : Spectre de diffusion Raman de la phase  $TiTe_3O_8$  [119].

### I.3.1.a.ii. Etude hors équilibre

Dans cette partie, les résultats expérimentaux, les conditions de préparations et certaines propriétés physiques (telles que les stabilités thermiques, densités, indices optiques, etc.) des verres binaires  $TeO_2-TiO_2$  seront rapportés. Il est important de noter qu'il ne s'agit là que d'un résumé des résultats obtenus par les auteurs cités. Par exemple, les moyens d'obtention des indices de réfractions (ellipsométrie, courbes de transmissions) ne seront pas abordés.

Le système binaire  $(100-x)TeO_2-xTiO_2$  a un domaine vitreux très étroit, avec une concentration molaire en dioxyde de titane inférieure à 20% (cf. tableau I-6).

De plus, pour pouvoir obtenir un verre d'une concentration « riche » entre 15% et 20% molaires en  $TiO_2$ , il faut absolument utiliser une méthode de trempe rapide (trempe dans la glace par exemple).

De manière générale, les propriétés des verres sont fermement liées à leur passé thermique (conditions de fusion, de trempe et de procédé de relaxation) pendant lequel le verre est pour la première fois passé de l'état de liquide surfondu à solide, puis la période de relaxation qui s'ensuit, réduisant les contraintes liées à la trempe. C'est pour cela que, si les conditions de formation sont différentes, la structure des verres obtenus peut être différente.

Dans le tableau I-6, il est possible de remarquer que différentes techniques de trempe ont été utilisées pour obtenir ces verres. Les vitesses de trempes vont de  $10^1-10^2$ °C/s (pour une trempe à l'air) à  $10^6-10^9$ °C/s (avec une méthode « fast-roller quenching »).

Un autre point important à noter est la fusion, et plus particulièrement les trois paramètres importants pour obtenir un verre homogène, soit la température de fusion, le temps de fusion, s'il y a eu agitation du mélange pendant le temps de fusion.

De la littérature, les températures de fusion utilisées vont de 720 à 950°C (Tableau I-6). Il est généralement admis que la température de fusion des verres à base d'oxyde de tellure doit être entre 800 et 900°C.

En plus des paramètres de fusion mentionnés précédemment, il y a deux autres paramètres importants dont il faut tenir compte : la quantité de matière première utilisée, et la composition du creuset utilisé.

## Chapitre bibliographique

Auteur	Domaine vitreux (%mol de TiO <sub>2</sub> )	Température de fusion (°C)	Temps de fusion (min)	Mélange du produit fondu	Méthode de refroidissement/trempe	Composition du creuset
Kim et al. [121]	5-15 compositions) (3)	800-900	10	N/A	Trempe dans un moule à température ambiante	Pt avec dopage de 5% en Au
Sabadel et al. [122], [123]	7-20 compositions) (4)	900-950	120	Oui	Trempe rapide (méthode fast-roller-quenching)	Au et Pt
Udovic et al. [124]	10-15 compositions) (2)	900	10	N/A	Trempe à l'air	Pt
	5-18 compositions) (4)				Bain de glace <sup>1</sup>	
Villegas et al. [26]	10 composition) (1)	720-840	30	Oui	Trempe dans un moule préchauffé à 400-440°C et ensuite refroidi à 3°C/min jusqu'à température ambiante)	Pt
Soulis et al. [120]	5-18 compositions) (4)	800	30	N/A	Bain de glace	Au
Zaki et al. [23]	2,5-15 compositions) (4)	850	60	Oui	Bain de glace	Pt

Tableau I-6 : Conditions de préparation et passé thermique des verres du binaires du système (100-x)TeO<sub>2</sub>-xTiO<sub>2</sub> d'après plusieurs références bibliographiques.

Les résultats des propriétés indiqués dans le tableau I-7 montrent qu'en augmentant le taux de TiO<sub>2</sub> de 5%mol à 15%mol, on observe une :

- Augmentation de la température de transition vitreuse [13], [24], [124]
- Augmentation de la stabilité thermique [13], [24], [124]
- Diminution très légère de la densité [10], [120], [121]
- Augmentation légère de l'indice de réfraction linéaire [121].
- Augmentation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3  $\chi^{(3)}$  [121].

%mol en TiO <sub>2</sub>	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique ΔT (°C)	Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	Energie du band gap optique (eV)	Indice de réfraction linéaire n (λ=633nm)	Susceptibilité non-linéaire χ <sup>(3)</sup> 10 <sup>-13</sup> esu
5	313 [124]	48 [124]	5,52 [10] 5,56 [121] 5,57 [120]	-	2,147 [121]	14,2 [121]
10	335 [124]	62 [124]	5,43 [10] 5,50 [121] 5,46 [26] 5,47 [120]	2,88 [26]	2,164 [121]	15,8 [121]
15	356 [124]	71 [124]	5,36 [10] 5,47 [121] 5,36 [26] 5,39 [120]	-	2,176 [121]	16,6 [121]
18	372 [124]	74 [124]	5,31 [10] 5,33 [120]	-	-	-

Tableau I-7 : Propriétés physiques des verres du binaire (100-x)TeO<sub>2</sub>-xTiO<sub>2</sub>.

Zaki *et al.* [23], ont récemment proposé une explication de la petite taille de ce domaine vitreux, ainsi qu’une hypothèse structurale. Le tout est basé sur la théorie du champ de force de Dietzel.

D’après cette théorie, si deux cations ont une valeur de champs de force (CF) proche l’un de l’autre et sont refroidis lentement (allant vers la cristallisation), le résultat final sera un cristal avec une organisation type solution solide. Pour des refroidissements ou des trempes rapides (vers la formation de verre), le résultat obtenu serait alors une séparation de phase entre les deux oxydes présents.

Zaki *et al.* [23] ont souligné le fait que (i) les valeurs de CF des cations Te<sup>4+</sup> (0,990) et Ti<sup>4+</sup> (1,047) sont très proches et (ii) La seule phase cristalline du binaire TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, soit TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, est en fait une solution solide de TiO<sub>2</sub> dans le TeO<sub>2</sub> avec un ratio de 1:3. Ils ont donc conclu que, si la théorie des CF est valide pour la phase à l’équilibre TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, elle devrait aussi pouvoir prévoir la structure des verres du binaire (100-x)TeO<sub>2</sub>-xTiO<sub>2</sub>. D’après Zaki *et al.* [23], il y aurait une séparation de phase avec une phase riche en TeO<sub>2</sub> et une riche en TiO<sub>2</sub>. Cette structure expliquerait pourquoi le domaine vitreux de ce binaire est aussi restreint.

Lors de cette étude poussée par spectroscopie Raman [23], il a été proposé que, contrairement à la description structurale généralement acceptée [9], [13], [123]–[126] (où l’atome Ti viendrait se substituer à l’atome Te dans les ponts Te-O-Te formant des ponts Te-O-Ti, comme présents dans la phase TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), le Ti viendrait, comme la théorie des champs de forces de Dietzel l’évoque, former des nano-domaines de structure “simili-rutile”, augmentant en concentration avec l’augmentation du taux d’oxyde de titane dans le verre, jusqu’à sa cristallisation à 20% en TiO<sub>2</sub>.

Pour notre étude, les résultats seront basés sur cette théorie et le TiO<sub>2</sub> sera considéré comme n’apportant que de la stabilité thermique à nos verres, ne changeant pas la structure du verre d’oxyde tellure pure.

### 1.3.1.b. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$

Le système  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  est un système très spécial. En effet, il s'avère que les deux composés de ce binaire, peuvent, à eux seuls, former des verres, ce qui permet à ce binaire d'avoir un domaine vitreux faisant la totalité du diagramme binaire.

#### 1.3.1.b.i. Etude à l'équilibre du binaire $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$

Le diagramme de phase à l'équilibre du binaire  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  a été déterminé pour la première fois par *Dimitriev et al.* en 1976 [127]. Lors de cette étude il avait été montré qu'il n'y avait aucune interaction chimique entre l'oxyde de tellure et l'oxyde de germanium. Il a fallu attendre 2009 que la phase  $\text{GeTe}_2\text{O}_6$  ( $2/3 \text{ TeO}_2 + 1/3 \text{ GeO}_2$ ) soit mise en évidence par *Boukharrata et al.* [11].

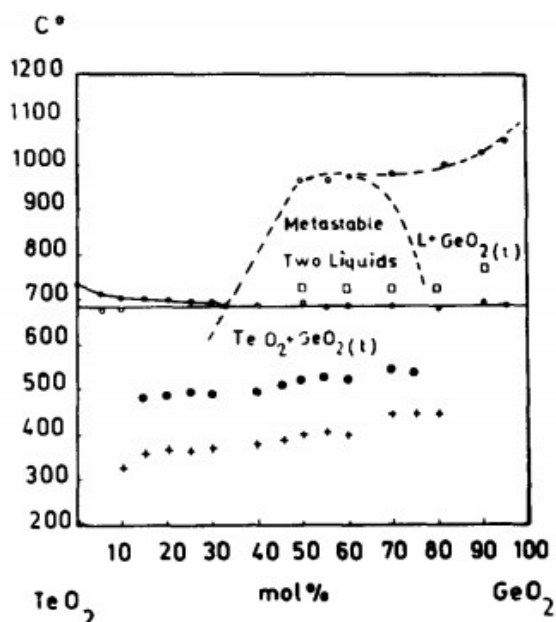


Figure I-12 : Diagramme de phase à l'équilibre du binaire  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  déterminé par *Dimitriev et al.* [127]. La phase  $\text{GeTe}_2\text{O}_6$  n'est pas présente sur ce diagramme binaire, étant donné qu'elle n'avait pas encore été déterminée

#### Rappel sur la phase cristallisée $\text{GeTe}_2\text{O}_6$

Cette phase cristalline appartient au groupe d'espace  $\text{P12}_1/\text{n1}$  a une structure monoclinique avec les paramètres de maille  $a=5,22 \text{ \AA}$ ,  $b=6,973 \text{ \AA}$ ,  $c=7,325 \text{ \AA}$  et  $Z=2$  motifs par maille [11]. Ses propriétés physiques et cristallographiques sont données dans le tableau I-8.

Dans cette structure, l'atome de germanium a une coordinence 6 et occupe le centre d'un octaèdre presque parfait (Figure I-13). L'atome de tellure, quant à lui, est lié à trois oxygènes et forme le centre d'un tétraèdre avec sa paire électronique libre comme quatrième sommet. Il est aussi possible d'attribuer trois liaisons faibles à l'oxyde de tellure, et, dans ce cas-là, il se retrouve au centre d'un octaèdre très déformé. Les distances de liaisons sont données dans le tableau I-9.

Chaque polyèdre  $\text{TeO}_3$  est lié à trois octaèdres  $\text{GeO}_6$  et chaque octaèdre  $\text{GeO}_6$  est relié à dix autres octaèdres  $\text{GeO}_6$  par l'intermédiaire de 6 tétraèdres  $\text{TeO}_3$ .

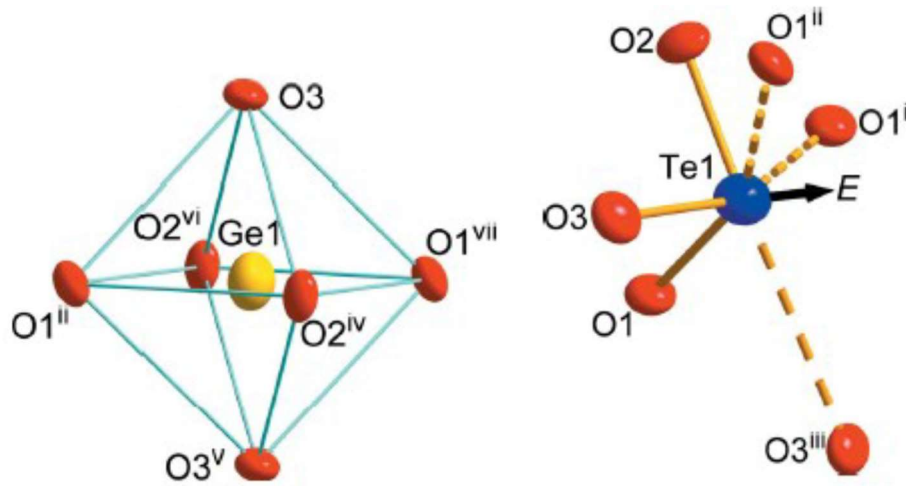


Figure I-13 : Environnement des atomes Ge (a) et Te (b) dans la structure de  $\text{GeTe}_2\text{O}_6$  [11].

	$\text{GeTe}_2\text{O}_6$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 1 21/n 1
Motifs par maille (Z)	2
Paramètre de maille (Å)	5,22
	6,973
	7,325
Volume de maille	266,52 Å <sup>3</sup>
Densité calculée (usi)	423,83
Densité mesurée (usi)	423,79*

Tableau I-8 : Propriétés du cristal  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$ . \* Pris de [11].

Liaison	Longueur de liaison (Å)
Te(1)-O(3)	1,873 (5)
Te(1)-O(2)	1,874 (5)
Te(1)-O(1) <sup>i</sup>	1,903 (5)
Te-O(1) <sup>ii</sup>	2,877 (5)
Te(1)-O(3) <sup>iii</sup>	2,968 (5)
Ge(1)-O(3)	1,870 (5)
Ge(1)-O(1) <sup>ii</sup>	1,877 (4)
Ge(1)-O(2) <sup>iv</sup>	1,878 (5)

Tableau I-9 : Les distances M-O dans la phase  $\text{GeTe}_2\text{O}_6$

### 1.3.1.b.ii. Etude hors équilibre

Comme au paragraphe précédent, les résultats expérimentaux, conditions de préparations et certaines propriétés physiques des verres binaires  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$  décrites par les principaux auteurs ayant étudié ce système sont rapportés dans le tableau I.10.

Le système binaire  $(100-x)\text{TeO}_2$ - $x\text{GeO}_2$  possède un très grand domaine vitreux, traversant toutes les gammes de concentrations de 0 à 100% molaire en  $\text{GeO}_2$  (cf. Tableau I-10).

Cependant, pour pouvoir obtenir des verres dans toute cette gamme, il faut absolument utiliser une méthode de trempe rapide (trempe dans la glace par exemple).

## Chapitre bibliographique

Auteurs	Domaine vitreux (%mol de GeO <sub>2</sub> )	Température de fusion (°C)	Temps de fusion (min)	Mélange du produit fondu	Méthode de refroidissement/trempe	Nature du creuset
Imaoka et al. [128]	7,1-35,6	-	-	-	-	-
Vogel et al. [129]	10,2-100	-	-	-	-	-
Dimitriev et al. [127]	15-100	900-1200	30	N/A	Trempe à l'air	Pt, Porcelaine, Quartz
Kalampounias et al. [130]	0-100	700-800	15-30	N/A	Trempe dans de l'eau froide	Pt
Ghribi et al. [14]	5-20	850	30	Oui	Trempe dans un bain de glace	Pt
Mattareli et al. [131]	30-80	800-1100	30	N/A	Trempe dans un bain de glace	Pt

Tableau I-10 : Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> selon différents auteurs

Les résultats des propriétés indiqués dans le tableau I-11 montrent qu'en augmentant le taux de GeO<sub>2</sub> de 0%mol à 100%mol, on observe :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse [24]
- Une augmentation de la stabilité thermique [24]
- Une diminution de la densité [24], ce qui peut être expliqué en partie par la masse molaire plus faible du GeO<sub>2</sub> (104,61g.mol<sup>-1</sup>) comparée à celle du TeO<sub>2</sub> (159,6g.mol<sup>-1</sup>). Les variations de masses molaires étant plus faibles qu'avec un ajout de TiO<sub>2</sub>, la variation de densité est plus faible.
- Une diminution de l'indice de réfraction linéaire [131].

%mol en GeO <sub>2</sub>	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique ΔT (°C)	Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	Energie du band gap optique (eV)	Indice de réfraction linéaire n	Susceptibilité non-linéaire χ <sup>(3)</sup> 10 <sup>-13</sup> esu
5	323	45	5,55	-	-	-
10	338	48	5,52	-	2,123 <sup>1</sup> (λ=632nm)	-
15	344	53	5,49	-	-	-
20	360	56	5,34	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-
80	-	-	-	-	1,691 <sup>1</sup> (λ=632nm)	-
100	-	-	-	-	-	-

Tableau I-11 : Propriétés physiques des verres du binaire (100-x)TeO<sub>2</sub>-xTiO<sub>2</sub> et du ternaire (95-x)TeO<sub>2</sub>-5ZnO-xTiO<sub>2</sub>. <sup>1</sup>pris des références [131] et [24]

Kalampounias et al. [130], a étudié l'évolution de la structure des verres du système TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> sur toute sa gamme de concentration. Il a été montré que, pour des faibles concentrations en dioxyde de germanium (<50%), celui-ci joue le rôle de modificateur dans un verre de matrice tellurite. Au-delà de cette concentration, un effet inverse peut être noté, avec du TeO<sub>2</sub> agissant comme modificateur dans une matrice de GeO<sub>2</sub>.



### I.3.1.c. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

#### I.3.1.c.i. Etude à l'équilibre

De nombreuses études ont été menées sur ce système binaire durant le dernier demi-siècle. Grâce à ces études, il a pu être démontré qu'il existe trois différentes phases cristallines:  $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Nb}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$  et  $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$  [132]–[134]. La détermination du diagramme à l'équilibre et hors équilibre a ensuite été publiée par *Blanchandin et al.* en 1999 [8].

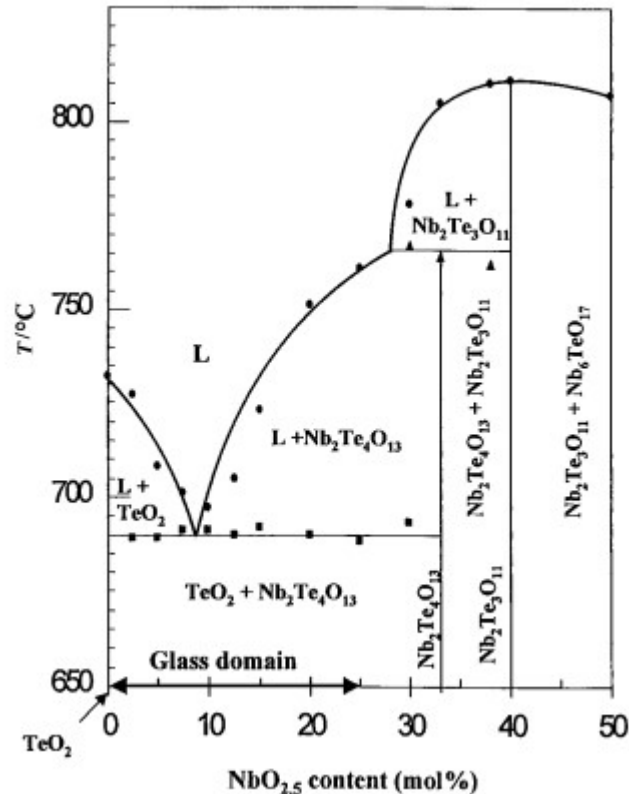


Figure I-14 : Diagramme de phase  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  rapportée par *Blanchandin et al.* [8]

#### La phase $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$

##### *Description de la structure cristalline*

Cette structure fait partie du groupe spatial P-1 avec les paramètres de maille suivants :  $a=7,561 \text{ \AA}$ ,  $b=12,697 \text{ \AA}$ ,  $c=12,736 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=116,050^\circ$ ,  $\beta=90,192^\circ$  et  $\gamma=90,031^\circ$  (les propriétés sont présentées dans le tableau I-12) [135].

Cette structure contient huit (quatre) atomes Te (Nb) cristallographiquement distincts. Comme on peut le voir en figure I-15, 6 des 8 environnements de l'atome de tellure sont des pyramides  $\text{TeO}_3$  ; les deux derniers sont plus proches d'une structure intermédiaire  $\text{TeO}_{3+1}$ . Cela montre qu'en dépit du nombre considérable d'atomes oxygènes amenés par  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , toutes les unités  $\text{TeO}_4$  ne sont pas transformées en unités  $\text{TeO}_3$ . Ainsi le cation  $\text{Nb}^{5+}$  peut être considéré comme un cation intermédiaire.

	$\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Motifs par maille (Z)	4
Paramètre de maille (Å)	a=7,5609
	b=12,697
	c=12,736
Volume de maille	1098,44 Å <sup>3</sup>
Densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	5,29
Densité mesurée (g.cm <sup>-3</sup> )	5,50*

Tableau I-12 : Propriétés du cristal  $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ . \* pris de [135]

La structure cristalline peut être décrite comme étant composée de deux couches: une première constituée d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  interconnectés en partageant un sommet qui sont aussi connectés à des unités  $\text{TeO}_3$  par des ponts Te-O-Nb ; et une deuxième constituée d'unités  $\text{Te}_2\text{O}_5$ .

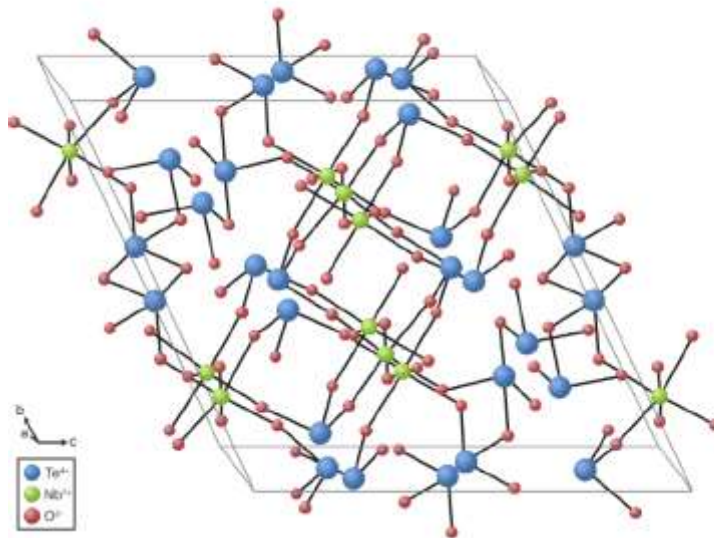


Figure I-15 : Projection de la structure cristalline  $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$

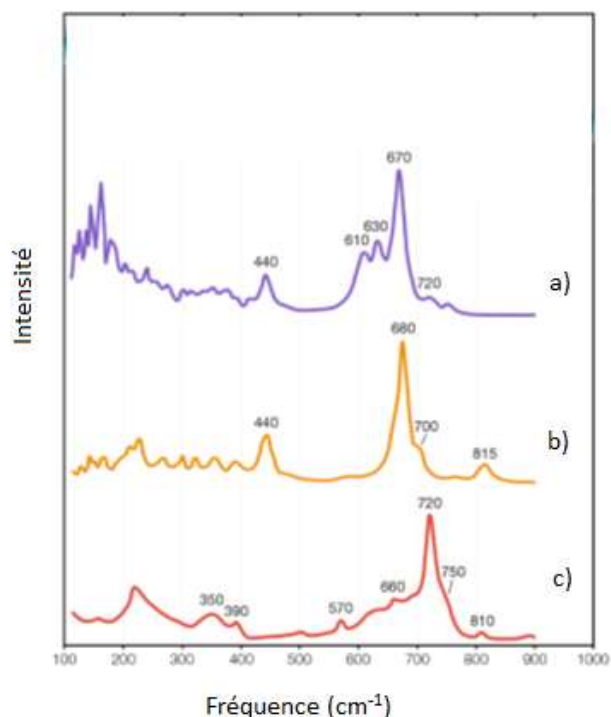


Figure I-16 : Spectre Raman superposés de a)  $Nb_2Te_4O_{13}$ , b)  $Nb_2Te_3O_{11}$ , c)  $Nb_6TeO_{17}$  mesuré à température ambiante dans [120]

Le spectre Raman du cristal  $Nb_2Te_4O_{13}$  est présenté Figure I-16(b). Il est dominé par une bande très intense centrée autour de  $\sim 670\text{cm}^{-1}$  et de plus petites bandes entre  $580\text{-}750\text{cm}^{-1}$ . Une bande de plus faible intensité est aussi visible à  $440\text{cm}^{-1}$ . *Soulis et al.* [120] ont proposé que cette bande soit due à l'élongation symétrique des ponts Te-O-Te ( $1,934\text{-}2,029\text{\AA}$ ) ainsi qu'à celle des ponts symétriques Te-O-Nb ( $1,890\text{-}1,916\text{\AA}$ ). Aux plus hauts nombres d'ondes, la bande la plus intense, aux alentours de  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongations de liaisons très fortement asymétriques et presque terminales Te-O- -Nb ( $1,890\text{-}2,078\text{\AA}$ ). Les bandes plus faibles au-dessus de  $700\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des ponts hautement asymétriques Nb-O- -Nb ( $1,797\text{-}2,128\text{\AA}$ ).

#### La phase $Nb_2Te_3O_{11}$

##### *Description de la phase cristalline*

Cette structure cristalline fait partie du groupe d'espace  $P2_12_12$  avec les paramètres de maille suivants :  $a=7,700\text{\AA}$ ,  $b=15,700\text{\AA}$ ,  $c=3,979\text{\AA}$  (Le tableau I-13 montre les principales propriétés) [132]. Sa structure cristalline contient deux (un) atomes Te (Nb) cristallographiquement distinct (Figure I-17). Sur cette structure aussi, tous les disphénoïdes  $TeO_4$  ne sont pas transformés en pyramides trigonales  $TeO_3$ , et au lieu d'une structure  $Te_2O_5$  retrouvée dans  $Nb_2Te_4O_{13}$ , une structure sous forme de  $Te_3O_8$  est donc identifiée (figure I-18).

	Nb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>11</sub>
Système cristallin	Orthorombique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Motifs par maille (Z)	2
Paramètre de maille (Å)	a=7,700
	b=15,700
	c=3,979
Volume de maille	481,02 Å <sup>3</sup>
Densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	4,98

Tableau I-13 : Données cristallographiques du cristal Nb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>11</sub>

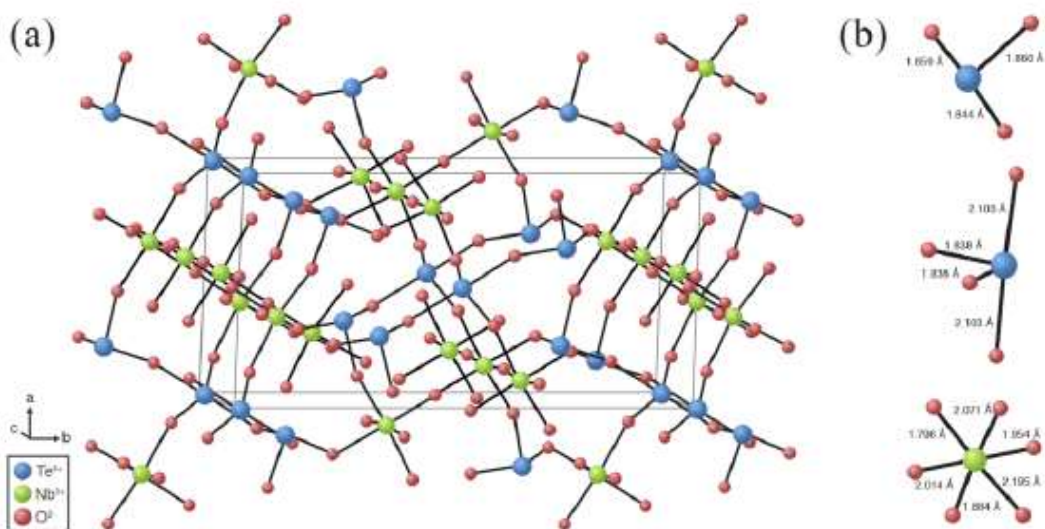


Figure I-17 : a) Projection de la structure cristalline de Nb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>11</sub> et b) les unités structurales de TeO<sub>3</sub>, TeO<sub>4</sub> et NbO<sub>6</sub>

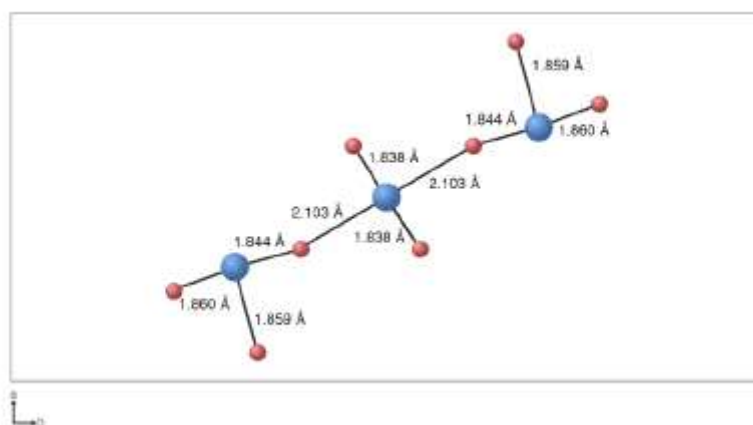


Figure I-18 : Représentation des unités structurales Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> retrouvées dans une cellule Nb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>11</sub>

#### Analyse du spectre Raman

Le spectre Raman de Nb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (figure I-16(c)) est dominé par une bande intense et fine centrée autour de 680 cm<sup>-1</sup> avec une épaulement autour de 700cm<sup>-1</sup>. Une bande d'intensité plus faible se trouve à 815cm<sup>-1</sup>. Une bande relativement intense est aussi présente aux alentours de 440 cm<sup>-1</sup>.

Il a été suggéré [120] que la bande à  $440\text{cm}^{-1}$  soit due aux élongations symétriques des ponts Te-O-Te ( $1,844\text{-}2,103\text{Å}$ ) des unités  $\text{Te}_3\text{O}_8$  ainsi que des ponts presque symétriques Te-O-Nb ( $1,844\text{-}2,103\text{Å}$ ) ; que les modes de vibrations des liaisons Te-O les plus courtes ( $1,838\text{Å}$ ) résultent en la bande la plus intense à  $680\text{cm}^{-1}$  et finalement, que la bande à  $815\text{cm}^{-1}$  soit attribuée à la vibration des liaisons Nb-O les plus courtes ( $1,796\text{Å}$ ).

### La phase $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$

La structure cristalline de cet oxyde n'a pas encore été résolue à ce jour. Cependant, en utilisant la diffraction des rayons X, *Khodyakova et al.* [136] ont suggéré les paramètres de maille suivants :  $a=17,57\text{Å}$ ,  $b=17,36\text{Å}$  et  $c=3,97\text{Å}$  avec un système cristallin orthorombique.

Le spectre Raman, présenté figure I-16(d) a aussi été obtenu à partir d'un échantillon poudreux de  $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$  [120]. Ce spectre est dominé par une bande intense centrée autour de  $720\text{cm}^{-1}$  qui émerge au milieu de plusieurs pics de plus faibles intensités dans la région  $550\text{-}780\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre est aussi caractérisé par l'absence de la bande aux alentours de  $440\text{cm}^{-1}$ , présente pour les deux autres composés  $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$  et  $\text{Nb}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$ . Cela tend à prouver qu'il n'existe, pour cette phase, pas de ponts symétriques (ou presque) Te-O-Te ou Te-O-Nb [120]. De plus, la bande intense à  $720\text{cm}^{-1}$  suggère la présence de liaisons terminales Te-O ( $<1,84\text{Å}$ ) et Nb-O ( $<1,80\text{Å}$ ).

### *I.3.1.c.ii. Etude hors équilibre*

De nombreuses études ont été menées sur le système binaire  $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ , montrant que son domaine vitreux s'étend jusqu'à une concentration molaire en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 33,4-40% (Tableau I-14).

Les propriétés physiques et structurales des verres de ce binaire ont été étudiées en détail grâce à différentes techniques de caractérisation : Diffraction des rayons X et neutrons [137], spectroscopie d'absorption des rayons X [138], spectroscopie Infra-rouge [139] et spectroscopie Raman [120], [140] par différents auteurs. Les études principales dans ce domaine sont répertoriées dans le tableau I-15.

## Chapitre bibliographique

Auteurs	Domaine vitreux (%mol de TiO <sub>2</sub> )	Température de fusion (°C)	Temps de fusion (min)	Mélange du produit fondu	Méthode de refroidissement/trempe	Type de creuset
Kim et al. [121]	10-30 (3 compositions)	800-900	10	N/A	Trempe dans un moule en laiton à température ambiante	Pt avec dopage de 5% en Au
Berthereau et al. [122], [123]	9,5-33,4* (5 compositions)	850-1000	30-40		Trempe Entre deux plaques de graphites préchauffées puis recuit à T <sub>g</sub> -30	Pt
Blanchandin et al. [124]	5-25 (7 compositions)	800	30		Trempe en aplanissant entre deux blocs de laiton séparés par anneau en laiton	
	2,5 (1 compositions)				Bain de glace	
Soulis et al. [120]	9,5-40 (4 compositions)					
Villegas et al.	9,5-26,1 (3 compositions)	720-840	30	Oui	Trempe sur une plaque de laiton préchauffée à 400-440°C puis refroidie de nouveau à 3°C/min jusqu'à 20°C	
Lin et al.	5,8-33,4 (5 compositions)	750-850	15-20	N/A	Refroidi sur une plaque d'acier inoxydable froide	Au
Hayakawa et al.	18,2-33,4 (2 compositions)	900	60		Trempe sur une plaque de carbone préchauffée à 400°C pendant quatre heures puis refroidie à 20°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kaur et al.	9,5-33,4 (4 compositions)	800-850	30		Trempe sur un bloc de laiton	Pt

Tableau I-14 : Conditions de préparation des verres du binaire TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la littérature.

Les données expérimentales du tableau I-15 suggèrent qu'avec une augmentation du pourcentage molaire de NbO<sub>2,5</sub> de 5 à 33,4% on observe :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse [140], [141]
- Une augmentation de la stabilité thermique  $\Delta T$  jusqu'à 18,2%mol en NbO<sub>2,5</sub> puis une réduction de celle-ci pour des concentrations plus élevées [140], [141]. Il est important de noter que Hayakawa et al. [142] ont, quant à eux, rapporté une stabilité thermique de seulement 57°C à 18,2%mol en NbO<sub>2,5</sub>.
- Une diminution légère de la densité [121], [140].
- Une augmentation marginale de l'indice de réfraction linéaire [141].
- Deux études ont montré des évolutions contradictoires de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ) : en regardant la première, une décroissance légère de cette valeur [141] peut être notée, alors que en regardant la deuxième, une augmentation légère de cette valeur a été rapportée [142].

%mol en NbO <sub>2,5</sub>	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique ΔT (°C)	Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	Energie du band gap optique (eV)	Indice de réfraction linéaire n	Susceptibilité non-linéaire χ <sup>(3)</sup> 10 <sup>-13</sup> esu
2,5	~313 [8]	~47 [8]	5,70 [8]	-	-	-
5	~327 [8]	~43 [8]	-	-	-	-
10	~335 [8]	~71 [8]	-	-	2,126 [121]	14,1 [121]
15	~349 [8]	~81 [8]	-	-	-	-
20	~365 [8]	~95 [8]	-	-	2,182 [121]	16,1 [121]
25	~383 [8]	~98 [8]	5,30 [8]	-	-	-
30	-	-	-	-	2,192 [121]	16,9 [121]
9,5	330 [140]	97 [140]	5,52 [26]	-	2,23 [141]	13,2 [141]
	326 [141]	56 [141]	5,53 [140]			
			5,52 [141]			
18,2	357 [140]	143 [140]	5,41 [26]	3,14 [141]	2,24 [141]	11,8 [141]
	357 [141]	164 [141]	5,43 [140]			
	442 [142]	57 [142]	5,40 [141]			
26,1	387 [140]	135 [140]	5,33 [26]	3,09 [141]	2,22 [141]	11,3 [141]
	392 [141]	108 [141]	5,33 [140]			
			5,34 [141]			
33,4	416 [140]	125 [140]	5,23 [140]	3,06 [141]	2,26 [141]	11,7 [141]
	426 [141]	92 [141]	5,20 [141]			
	497 [142]	77 [142]				

Tableau I-15 : Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> selon différents auteurs.

Par une étude approfondie de la littérature et expérimentale par spectroscopie Raman sur le système ternaire TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>, *Zaki et al.* [23] ont émis l'hypothèse sur l'effet que pourrait avoir l'ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la structure de verres riche en TeO<sub>2</sub>. Ils ont conclu que l'ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> engendre une faible de dépolymérisation du réseau d'oxyde de tellure et des zones riches en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 1.3.1.d. Etude du système TeO<sub>2</sub>-ZnO

#### 1.3.1.d.i. Etude à l'équilibre

Le premier diagramme de phase à l'équilibre du système TeO<sub>2</sub>-ZnO a été établi par *Marinov et al.* [143]. Celui-ci est constitué de deux phases cristallines identifiées : Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [144] et ZnTeO<sub>3</sub> [63] (qui correspondent aux compositions 60 :40 et 50 :50 en TeO<sub>2</sub> et ZnO respectivement) et résolues par la suite par *Kozhukarov et al.* [145].

D'autres études ont été menées ultérieurement [146] qui ont permis d'identifier d'autres phases cristallisées métastables n'apparaissant qu'à hautes températures et disparaissant après refroidissement du système.

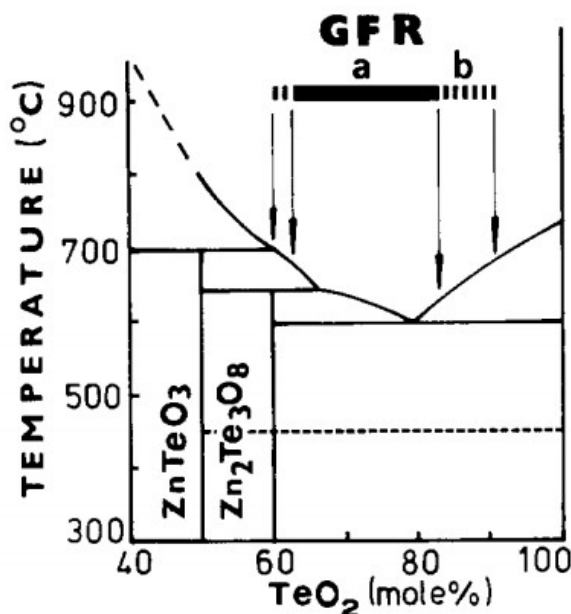


Figure I-19 : Diagramme de phase ZnO-TeO<sub>2</sub> rapporté par Marinov et al. [143]. GFR : Glass Forming Range : Domaine de formation de verre.

Comme le domaine vitreux de ce diagramme binaire est large, toutes les phases structurales seront décrites (ZnO, ZnTeO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) leurs structures pouvant hypothétiquement se retrouver dans le verre.

#### ZnO wurtzite

Pour décrire les phases principales de l'oxyde de zinc, les travaux de thèse de *Marcel Schumm* [147] et les écrits de *Morko et al.* en 2009 [148] sont la base des résultats rapportés ici.

Les structures cristallines principales du ZnO cristallin sont wurtzite (hexagonale) et blende (cubique) (figure I-20). A température ambiante, la seule structure stable est la structure wurtzite c'est pour cette raison que nous discuterons seulement cette phase par la suite.

Chaque anion est entouré de quatre cations formant un tétraèdre, et vice-versa. Cette coordination est typique d'une nature de liaison sp<sup>3</sup> covalente, mais ces liaisons ont un band gap qui est plus important que celui attendu pour des liaisons covalentes. C'est pour cela que l'oxyde de zinc possède des liaisons iono-covalentes.

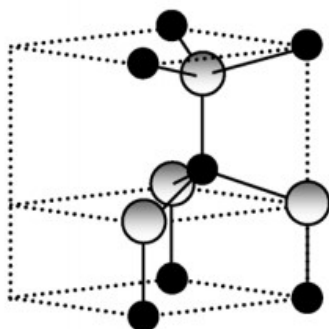


Figure I-20: Représentation de la structure cristalline de l'oxyde de zinc Wurtzite hexagonale. En gris : atomes de zinc ; en noir : atomes d'oxygène [147]



## Chapitre bibliographique

La structure wurtzite [149] a une structure hexagonale avec les paramètres de mailles  $a=b=3,230\text{\AA}$ ,  $c=5,200\text{\AA}$  et fait partie du groupe d'espace  $P6_3mc$ . Sa structure et ses propriétés sont décrites dans le tableau I-16.

ZnO wurtzite	
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3mc$
Motifs par maille (Z)	2
Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	$a=b=3,230$
	$c=5,200$
Volume de maille	$46,98 \text{\AA}^3$
Module d'Young (E) (GPa)	111,2*
Coefficient isostatique (K) (GPa)	142,4*
Band gap (nm)	365§

Tableau I-16 : Propriétés de ZnO wurtzite et blende. \*Pris de [148] ; § pris de [147]

### Etude de la phase $Zn_2Te_3O_8$

La phase  $Zn_2Te_3O_8$  est la phase cristalline la plus étudiée du système  $TeO_2$ -ZnO par les verriers. Sa composition fait partie du domaine vitreux que nous discuterons plus tard.

#### *Description de la structure*

La phase  $Zn_2Te_3O_8$  cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $C12/c1$  avec les paramètres de maille suivants :  $a=12,681\text{\AA}$ ,  $b=5,200\text{\AA}$ ,  $c=11,786\text{\AA}$ ,  $\beta=99,60^\circ$  et  $Z=4$  motifs par maille [144] (le tableau I-17 résume les caractéristiques). Une projection de la maille de  $Zn_2Te_3O_8$  est donnée figure I-21.

$Zn_2Te_3O_8$	
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C12/c1$
Motifs par maille (Z)	4
Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	$a= 12,681$
	$b=5,200$
	$c=11,786$
Volume de maille	$766,30 \text{\AA}^3$
Densité calculée ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	5,57*
Constante diélectrique	14,1*

Tableau I-17 : propriétés de la phase cristalline  $Zn_2Te_3O_8$  \* pris de [150]

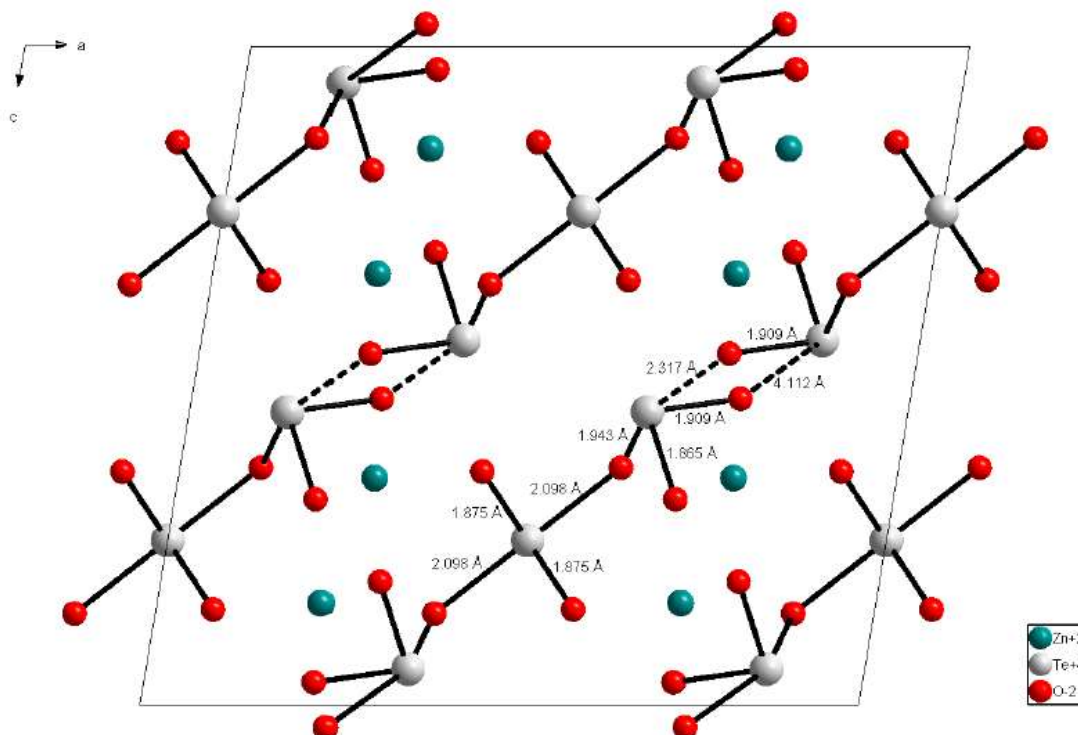


Figure I-21 : Projection de la structure de la phase cristallisée  $Zn_2Te_3O_8$  dans le plan  $(x0x)$

Dans cette structure, l'atome de tellure possède deux environnements différents : Il forme d'une part un anion complexe  $[Te_3O_8]^{4-}$  à partir de deux ortho-anions  $[TeO_3]^{2-}$ , et d'autre part une quasi-molécule  $TeO_2$ .

Ainsi la phase est formée des entités  $TeO_{3+1}$  et des disphénoïdes  $TeO_4$ .

L'organisation des atomes de tellure se fait par chaînes  $Te-O-Te$  et ces chaînes sont séparées par les atomes de zinc [119]. Pour opposer le moment dipolaire des cations  $Zn^{2+}$ , deux ortho-anions vont s'arranger, formant alors des anions complexes  $[Te_2O_6]^{4-}$  avec des ponts doubles très asymétriques (1,91-2,32). Les atomes de zinc, sont eux entourés de six atomes d'oxygène au sein d'un octaèdre déformé (figure I-22).

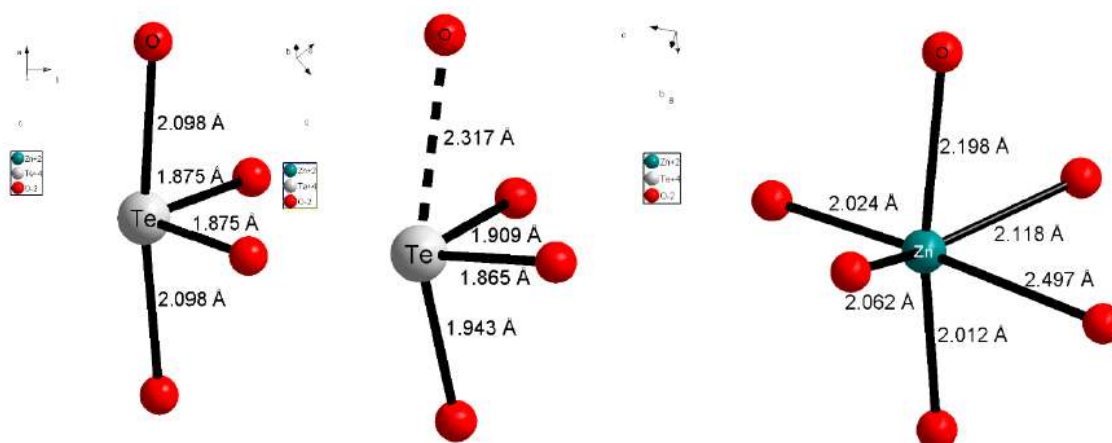


Figure I-22 : environnements de l'atome de tellure et de zinc dans la phase  $Zn_2Te_3O_8$

*Analyse du spectre Raman*

Le spectre de la phase cristallisée  $Zn_2Te_3O_8$  [119], [151] (figure I-23), est dominé par une bande intense à  $726\text{ cm}^{-1}$  laquelle est attribuée à deux différentes vibrations d'élongations : celle des élongations symétriques des plus courtes distances Te-O dans les molécules  $TeO_2$  et celles des vibrations d'élongation des liaisons terminales des anions complexes  $[Te_3O_8]^{4-}$ , ces liaisons ayant des longueurs voisines ( $1,87\text{ \AA}$ ). Un autre pic à  $647\text{ cm}^{-1}$  est, quant à lui, attribué aux vibrations d'élongation des deux liaisons Te-O non-pontantes ( $1,87$  et  $1,91\text{ \AA}$ ) des ortho-anions. Un dernier pic d'intensité moyenne à  $347\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de déformation des ponts symétriques et asymétriques Zn-O-Zn et Zn-O-Te. Les pics moins intenses dans la gamme  $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  sont quant à eux associés à l'existence de ponts Te-O-Te dans la structure de la phase cristallisée  $Zn_2Te_3O_8$ .

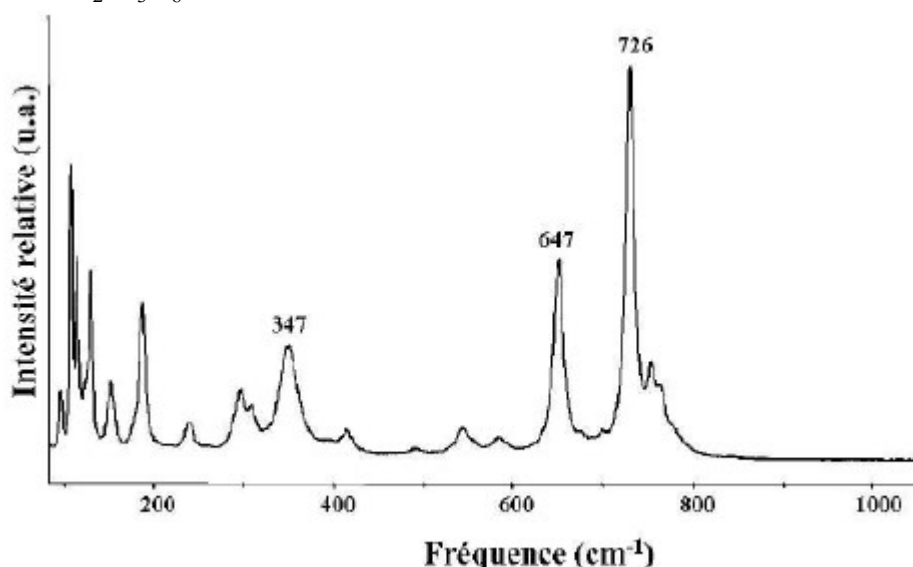


Figure I-23 : Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée  $Zn_2Te_3O_8$  [119]

Etude de la phase  $ZnTeO_3$

Cette phase  $ZnTeO_3$  a été beaucoup moins étudiée que la phase  $Zn_2Te_3O_8$  dans la littérature étant donné que le domaine vitreux du binaire  $TeO_2$ - $ZnO$  ne s'étend que jusqu'à la phase  $Zn_2Te_3O_8$ .

Dans cette partie nous allons cependant aborder sa structure et regarder son spectre Raman qui, à notre connaissance, n'a été décrit que par *Bürger et al.* [152]. Compte-tenu, à notre connaissance, du nombre limité des données concernant ce système deux autres systèmes,  $Ag_2TeO_3$  et  $Tl_2TeO_3$ , seront rapportés pour montrer les différences induites par le zinc sur ces structures.

*Description de la structure  $ZnTeO_3$*

Cette phase cristallise dans le système orthorhombique P bca [63] avec les paramètres de maille  $a=7,360\text{ \AA}$ ,  $b=6,380\text{ \AA}$ ,  $c=12,320\text{ \AA}$  et  $Z=8$  motif par maille (ses caractéristiques sont développées dans le tableau I-18). Une représentation de la structure cristalline peut être trouvée en figure I-24.

	ZnTeO <sub>3</sub>
Système cristallin	Orthorombique
Groupe d'espace	P bca
Motifs par maille (Z)	8
Paramètre de maille (Å)	a= 7,360
	b=6,380
	c=12,320
Volume de maille	578,51 Å <sup>3</sup>
Densité calculée (kg/m <sup>3</sup> )	5533,480*
Resistivité ρ (10 <sup>14</sup> Ωcm)	3,14*
Constante diélectrique à 1kHz	14,4*
Band gap optique (eV)	4,1*

Tableau I-18 : Propriétés du cristal ZnTeO<sub>3</sub>. \* pris de [153]

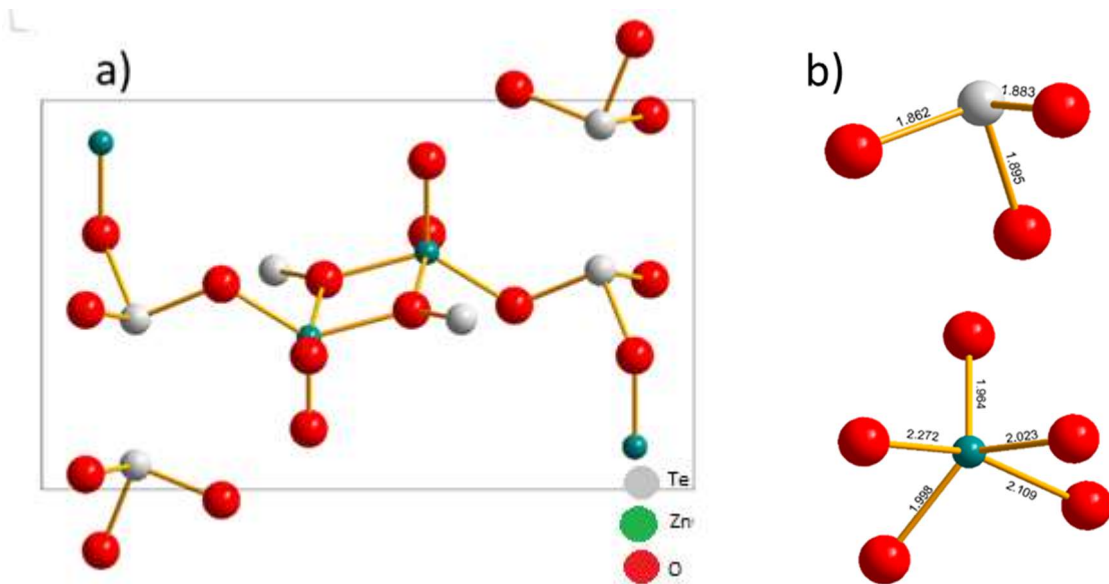


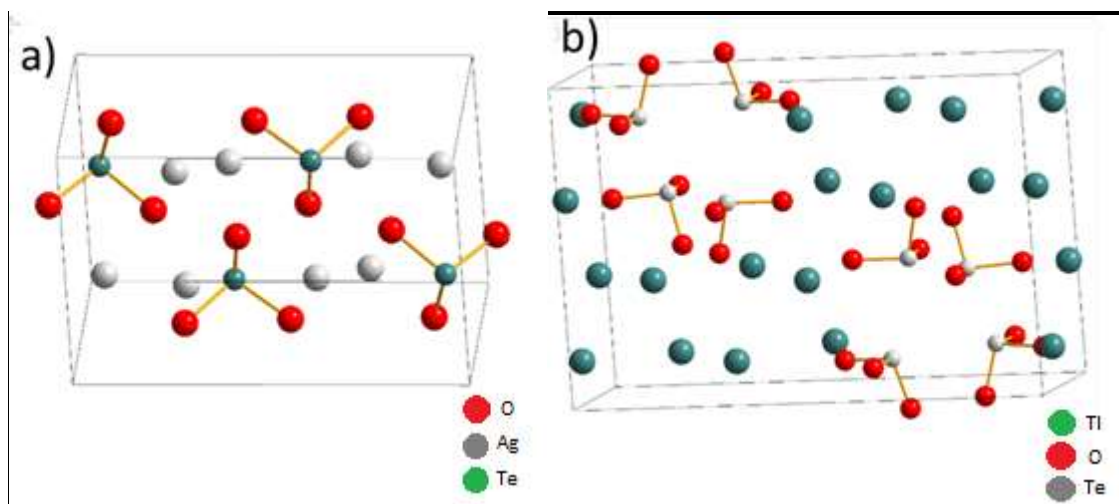
Figure I-24 : a) Projection de la structure de la phase ZnTeO<sub>3</sub> dans le plan a0c ; b) Environnement des atomes de zinc et de tellure dans la phase ZnTeO<sub>3</sub>.

En comparant les structures Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et ZnTeO<sub>3</sub>, la présence d'une déformation des polyèdres TeO<sub>3+1</sub>, TeO<sub>4</sub> et ZnO<sub>5+1</sub> (Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) en TeO<sub>3</sub> et ZnO<sub>4+1</sub> (ZnTeO<sub>3</sub>) respectivement avec un ajout croissant en ZnO peut être remarquée. La position des polyèdres de zinc varie aussi, passant d'une situation entre les chaînes Te-O-Te pour Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, à une insertion dans les chaînes de Te-O-Te pour former des chaînes Zn-O-Te dans le cas de ZnTeO<sub>3</sub>.

#### Description de la structure de Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> et Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>

Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> cristallise dans un type de structure Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> dans le groupe d'espace P121/a1 [55] avec les paramètres de maille a=7,004Å, b=10,547 Å, c=4,917 Å et Z=4 motif par maille (Les caractéristiques de la structure sont décrites dans le tableau I-19). Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> cristallise sous forme type Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> dans le groupe d'espace PbanZ (50) [5] avec les paramètres de maille a=16,600 Å, b=11,078 Å, c=5,238 Å et Z=8 motif par maille. Une représentation des deux structures cristallines peut être trouvée en figure I-25.

	Ag <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	Tl <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>
Système cristallin	Type Ag <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Type Tl <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>
Groupe d'espace	P121/a1	PbanZ (50)
Motifs par maille (Z)	4	8
Paramètre de maille (Å)	a=7,004	a=16,600
	b=10,547	b=11,078
	c=4,917	c=5,238
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	363,11	963,24

Tableau I-19 : Propriétés des cristaux Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> et Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>.Figure I-25 : Représentation de la structure a) Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>; b) Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>

En comparant la structure de ZnTeO<sub>3</sub> aux deux autres structures, il est possible de voir que seul le zinc vient former des chaînes avec le tellure, ce qui n'est pas le cas de l'argent et du thallium, pour lesquels le tellure se met sous forme de tétraèdres TeO<sub>3</sub> isolés au milieu des polyèdres d'argent ou de thallium.

Cette différence d'organisation est peut-être liée au fait que la taille de l'atome de zinc, ses distances de liaison Zn-O ainsi que sa coordinance sont proches de celles de l'atome de tellure, ce qui lui permettrait de se substituer plus facilement dans les chaînes Te-O-Te pour former des chaînes Te-O-Zn.

#### Analyse du spectre Raman

Bürger et al en 1992 ont été les seuls à publier le spectre Raman de la phase cristalline ZnTeO<sub>3</sub> (figure I-26).

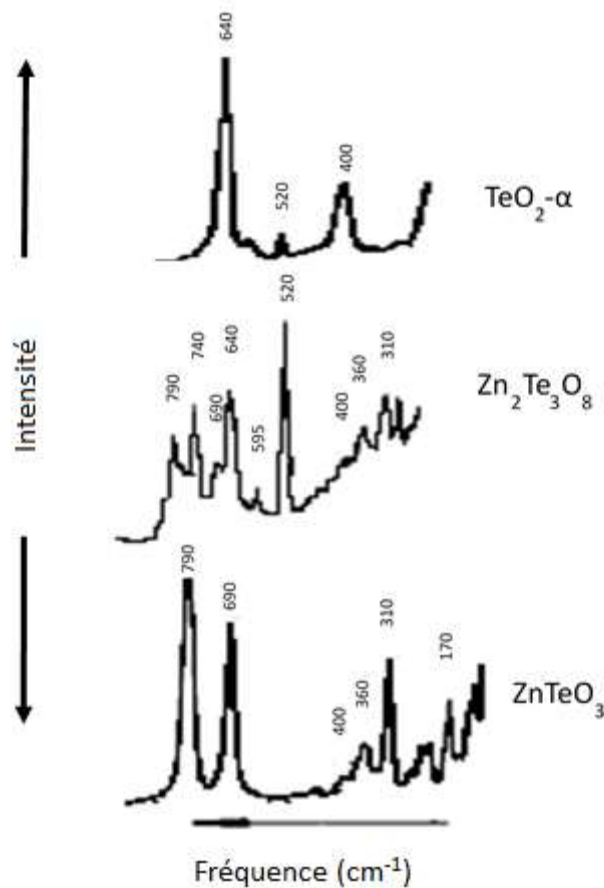


Figure I-26 : Spectres Raman obtenus par Bürger et al. [152]

Sur ce spectre, il est possible de voir que pour des nombres d'ondes intermédiaires (400-600cm<sup>-1</sup>), il n'y a pas de pics correspondants aux ponts Te-O-Te comme dans Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Il y a cependant des pics correspondants au ponts Zn-O-Zn ou Zn-O-Te. Dans les hauts nombres d'ondes, deux pics intenses sont présents, à 690cm<sup>-1</sup> et à 790cm<sup>-1</sup>. Ces deux pics semblent correspondre aux pics de vibrations de TeO<sub>4</sub> présent dans la phase TeO<sub>2</sub>-α (à 690cm<sup>-1</sup> au lieu de 640cm<sup>-1</sup>), et un pic de TeO<sub>3</sub> qui commençait à apparaître dans la phase Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. (790cm<sup>-1</sup>). Cependant, en regardant la structure de ce matériau, il ne devrait normalement pas y avoir de vibration d'élongation des entités TeO<sub>4</sub>.

En comparant ce spectre Raman à d'autres verres n'ayant que des TeO<sub>3</sub> présents dans la structure (Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> et Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>), il est possible de remarquer qu'à hauts nombres d'ondes, il ne devrait y avoir qu'un pic de vibration correspondant aux vibrations des entités TeO<sub>3</sub>. Cela laisse à penser que Bürger et al. ne disposaient pas d'une phase ZnTeO<sub>3</sub> pure. Dans notre travail de thèse, nous avons cherché à obtenir cette phase, sans succès.

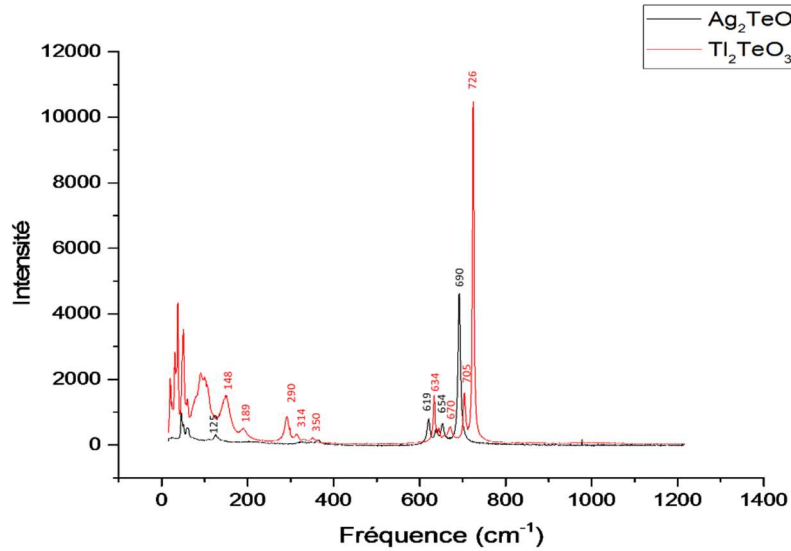


Figure I-27 : Spectres Raman de  $Ag_2TeO_3$  et  $Tl_2TeO_3$

I.3.1.d.ii. Etude hors équilibre

De nombreuses études ont été menées sur la détermination du domaine vitreux au sein du système  $TeO_2$ -ZnO (Tableau I-20)

Auteurs	Domaine vitreux (%mol de $TiO_2$ )	Température de fusion (°C)	Temps de fusion (min)	Mélange du produit fondu	Méthode de refroidissement/trempe	Nature du creuset
Kozhukh arov et al. [154]	9,2-40	800-100	10	N/A	Trempe à l'air	Quartz
Bürger et al. [152]	17,4-36,2 (6 compositions)	860-950	45		Vitesse de refroidissement de 1°C/s ou 10°C/s	Au
Sekiya et al. [151]	10-40 (4 compositions)	700-1100	10-30		Trempe à l'air Trempe dans un bain de glace	Pt/Au
Sidek et al. [155]	10-40 (7 compositions)	750-780	60	Oui	Trempe dans un moule en acier inoxydable préchauffé à 400°C	Al
Soulis et al. [156]	18-38 (3 compositions)	700	20	N/A	Trempe à l'air sur un bloc préchauffé à 150°C	Pt
Ghribi et al. [24]	5-45 (9 compositions)	850	30		Trempe dans un bain de glace	

Tableau I-20 : Récapitulatif des principaux travaux effectués sur l'étendue du domaine vitreux au sein du système  $TeO_2$ -ZnO selon différents auteurs

Les résultats des propriétés indiqués dans le tableau I-21 montrent qu'en augmentant le taux de ZnO de 5%mol à 45%mol, on observe :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse [24], [152]
- Une augmentation de la stabilité thermique jusqu'à 30% molaire en ZnO puis une diminution de celle-ci [24]

## Chapitre bibliographique

- Une légère diminution de la densité [24], [152], [155], ce qui peut être expliqué par la masse molaire plus faible du ZnO (81,4g.mol<sup>-1</sup>) comparée à celle du TeO<sub>2</sub> (159,6g.mol<sup>-1</sup>). Cette variation est plus importante que la différence de masse molaire de NbO<sub>2,5</sub> par rapport à TeO<sub>2</sub>, il devrait y avoir une variation plus importante de la densité.
- Une diminution de l'énergie du band gap optique [155].
- Une variation de l'évolution de l'indice de réfraction suivant les auteurs. *Sidek et al.* [155] ( $\lambda=633\text{nm}$ ) signalent une augmentation de cet indice, alors que *Bürger et al.* [152] ( $\lambda=644\text{nm}$ ) décrivent une diminution de celui-ci. Cette variation pourrait être due à la différence de creuset dans lesquels ces verres ont été faits (Alumine dans le cas de *Sidek et al.* [155] et or dans celui de *Bürger et al.* [152]), et donc de contamination (les creusets en alumine sont connus pour engendrer des contaminations, et donc d'ajout d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les verres).
- Pas d'informations sur l'évolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ).

%mol en ZnO	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique $\Delta T$ (°C)	Densité $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Energie du band gap optique (eV)	Indice de réfraction linéaire n	Susceptibilité non-linéaire $\chi^{(3)}$ 10 <sup>-13</sup> esu
5	307 [24]	36 [24]	5,22 [24]	-	-	-
10	309 [24]	47 [24]	5,20 [24] 4,81 [155]	2,61 [155]	1,96 [155]	-
15	312 [24]	47 [24]	5,19 [24] 5,10 [155]	2,56 [155]	1,97 [155]	-
17,4	-	-	5,54 [152]	-	2,11 [152]	-
19,9	-	-	5,53 [152]	-	2,10 [152]	-
20	318 [24]	55 [24]	5,17 [24] 5,14 [155]	2,51 [155]	1,98 [155]	-
24,6	315 [152]	-	5,51 [152]	-	2,08 [152]	-
25	323 [24]	63 [24]	5,23 [24] 5,19 [155]	2,49 [155]	1,99 [155]	-
29,6	320 [152]	-	5,49 [152]	-	2,06 [152]	-
30	327 [24]	87 [24]	5,26 [24] 5,21 [155]	2,20 [155]	2,00 [155]	-
33,2	-	-	5,48 [152]	-	2,04 [152]	-
36,4	-	-	5,46 [152]	-	2,03 [152]	-
35	333 [24]	78 [24]	5,25 [24] 5,28 [155]	2,18 [155]	2,07 [155]	-
40	339 [24]	81 [24]	5,11 [24] 5,28 [155]	1,88 [155]	2,10 [155]	-
45	352 [24]	71 [24]	5,13 [24]	-	-	-

Tableau I-21 : Propriétés physiques des verres du binaire (100-x)TeO<sub>2</sub>-xZnO.

Par des études expérimentale de spectroscopie Raman, *Kozhukharov et al.* [145] ont rapporté que le ZnO est présent sous forme d'octaèdres ZnO<sub>6</sub> dans les chaînes de verres tellurites ou entre celles-ci.

*Kozhukharov et al.* ainsi que *Starvou et al.* [145], [157] ont proposé que pour de faibles teneurs en ZnO, la structure cristalline devrait être similaire à celle de la phase cristalline Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, avec des entités TeO<sub>3+1</sub> et TeO<sub>4</sub>. Pour des concentrations plus élevées, les groupements TeO<sub>3+1</sub> perdent progressivement un atome d'oxygène formant des pyramides trigonales TeO<sub>3</sub>, donnant au verre une structure plus proche de la phase cristalline ZnTeO<sub>3</sub>.

En 2013, *Thorbahn et al.* [37] ont montré, par spectroscopie Raman et spectrométrie d'absorption des rayons X que le nombre de coordination de l'atome de zinc diminue de 6,2 à



4,1, suggérant l'apparition de tétraèdres  $ZnO_4$  avec une augmentation de la concentration en ZnO.

### I.3.2. Etudes des propriétés élastiques

De nombreux travaux se sont intéressés aux propriétés élastiques des verres. Cependant compte-tenu de la nature chimique bien différente des nombreuses familles de verres métalliques, chalcogénures, oxydes aucune loi générale ne s'impose et aucune règle ne peut s'appliquer à l'ensemble des verres [158].

Dans la littérature, de nombreux travaux ont été effectués concernant les propriétés élastiques des verres de silice. Cependant, les verres d'oxyde de tellure ont été moins étudiés et leurs propriétés élastiques sont moins connues [158].

Les propriétés élastiques des verres dépendent de la nature de l'anion, de la coordinance du cation, de la structure générale du verre, de sa densité ainsi que des forces de liaisons entre les atomes qui le constituent. Il est donc impossible d'établir une loi générale qui puisse s'appliquer à l'ensemble des verres.

Dans cette partie, nous allons d'abord revenir sur quelques notions de base et sur certains termes utilisés dans la suite de cette thèse. Les principales propriétés mécaniques des verres de tellure connues à ce jour seront ensuite abordées, puis les propriétés mécaniques des verres binaires d'intérêt seront rapportées.

#### I.3.2.a. Rappel sur quelques notions de mécanique

Dans la littérature, de nombreuses notations sont utilisées pour définir les mêmes termes ce qui peut porter à confusion. Il est donc important de spécifier quels sont les termes que nous avons choisis et à quoi ils correspondent dans la suite de notre propos.

Pour calculer les propriétés mécaniques des verres, l'échographie ultrasonore est souvent utilisée. Cette technique est basée sur la propagation d'une onde ultrasonore dans le milieu étudié.

Cette onde peut être divisée en deux grandeurs (et des composites entre les deux) : une onde longitudinale, qui entraîne une déformation parallèle à la direction de propagation de l'onde et une onde transversale entraînant une déformation parallèle à la normale de la direction de propagation.

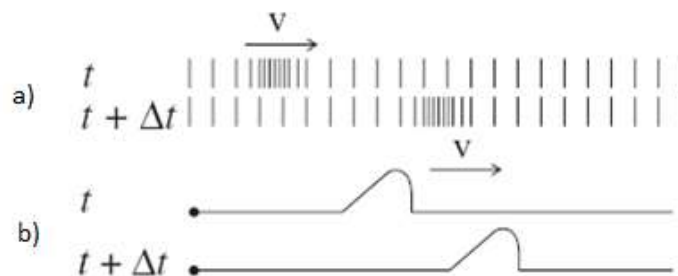


Figure I-28 : Représentation d'une onde a) longitudinale ; b) transversale

Après avoir mesuré la vitesse des ondes transversales et longitudinales, il est possible de calculer le module d'Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , et le coefficient de Poisson  $\nu$ .

#### I.3.2.a.i. Les grandeurs importantes

Le module d'Young ( $E$ ) est une constante résultante du rapport entre la contrainte de traction ou de compression appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte. Les matériaux

ayant un module faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous contraintes. A l'inverse, un module élevé est obtenu pour des matériaux dont les déformations sont faibles. Ce module est souvent associé aux forces de liaisons interatomiques, à la compacité du réseau (car la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore est plus grande dans les matériaux les plus compacts) ainsi qu'aux énergies atomiques (anion-cation) dans les oxydes [159].

Le module de cisaillement ( $G$ ) (transversal) est une grandeur physique propre à chaque matériau qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par un effort de cisaillement. Les matériaux ayant un module élevé sont rigides et subissent des déformations faibles sous un effort de cisaillement et inversement pour ceux ayant un module faible.

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est défini comme le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale. Il représente l'aptitude d'un matériau à résister à la compression ou à un changement de volume. Ce coefficient est relié à la réticulation du réseau vitreux. En effet, plus la valeur du coefficient est faible plus le matériau est compressible. Dans ce cas, le réseau est réticulé.

Le module d'élasticité isostatique ( $K$ ) est une propriété caractérisant la résistance à la compression d'un matériau. Elle est définie par le ratio d'un incrément de pression infinitésimal et la décroissance relative de volume qui en résulte.

D'autres valeurs peuvent être prises en compte pour caractériser les propriétés mécaniques des matériaux :

Parmi celles-ci, la densité d'empilement atomique ( $C_g$ ) est définie par le rapport entre le volume minimal théorique occupé par les atomes et le volume effectif correspondant. Cette valeur, souvent utilisée dans l'interprétation des propriétés des verres d'oxydes est liée à la compacité de ces verres, ainsi qu'à leur dimensionnalité.

La connectivité des liaisons fractales ( $d$ ) en est un autre. Elle est proportionnelle au rapport du module de cisaillement par le module d'élasticité isostatique ( $d=4G/K$ ). D'après *Bogue et Sladek* [160] ce paramètre est directement relié à la dimensionnalité du réseau : lorsque  $d=3$  le réseau est tridimensionnel (silicates), lorsque  $d=2$  la structure est bidimensionnelle et lorsque  $d=1$  le milieu est unidimensionnel (verres métalliques)

### 1.3.2.b. Les propriétés mécaniques du verre de $TeO_2$ pur

Les verres d'oxyde de tellure purs sont très difficiles à obtenir ce qui explique que leurs propriétés mécaniques aient été peu étudiées. A notre connaissance, seuls les travaux de *Lambson et al.* [161] et *Bridge et al.* [162] en font état. Les principales valeurs rapportées par ces équipes sont répertoriées dans le tableau I-22.

Auteurs	$V_l$ (m.s <sup>-1</sup> )	$V_t$ (m.s <sup>-1</sup> )	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	$\nu$
Lambson et al. [161]	3403	2007	50,7	20,6	31,7	0,233
Bridge et al. [162]	-	-	50,7	20,6	31,7	0,23

Tableau I-22 : Valeurs des propriétés mécaniques des verres d'oxyde de tellure dans la littérature

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus avec ces verres et ceux d'autres verres d'oxydes purs étudiés plus fréquemment dans la littérature. On s'appuiera ici sur les données publiées en 2007 par *T. Rouxel* [163] concernant les propriétés mécaniques de différents verres d'oxydes.

Verres	VI (m.s <sup>-1</sup> )	Vt (m.s <sup>-1</sup> )	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	$\nu$
SiO <sub>2</sub>	-	-	70	30,4	33,3	0,15
GeO <sub>2</sub>	-	-	43	18,1	23	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	31,3	12,1	24,8	0,29

Tableau I-23 : Valeurs des propriétés mécaniques de certains verres d'oxyde dans la littérature

Il apparaît que les verres de TeO<sub>2</sub> possèdent des E, G et K inférieurs à ceux de SiO<sub>2</sub> mais supérieurs à GeO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Toutes fois leur coefficient de Poisson est élevé, juste inférieur à celui de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ces différences font que les propriétés mécaniques de TeO<sub>2</sub> sont assez bonnes, mais la connectivité de ces verres est assez faible (ce qui est expliqué par la structure sous forme de chaîne de l'oxyde de tellure) [119], [120].

T. Rouxel a aussi comparé le coefficient de Poisson et le nombre d'oxygènes pontant dans les verres (ou le nombre moyen de coordination dans le cas des chalcogénures). Il a pu ainsi corréler les verres à leur dimensionnalité.

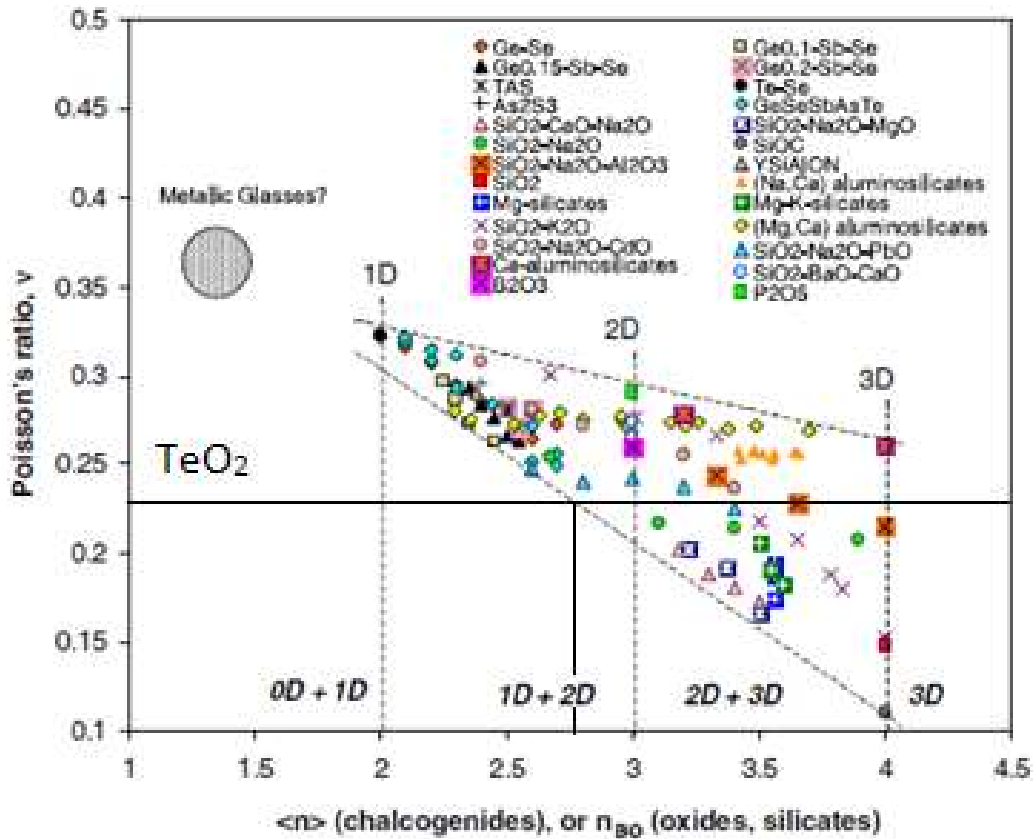


Figure I-29 : Coefficient de poisson en fonction du nombre moyen de coordination (pour les chalcogénures) ou du nombre moyen d'oxygènes pontants (cas des oxydes et des silicates) [163]

En utilisant le coefficient de poisson des verres de TeO<sub>2</sub>, il est possible grâce à ce graphique de voir que le nombre moyen d'oxygène pontant est entre 2,8 et 4, ce qui est en accord avec les évolutions structurales rapportées précédemment.

### 1.3.2.c. Les propriétés mécaniques des verres binaires

L'étude des binaires est importante pour la compréhension des ternaires qui leur sont associés. Parmi les binaires d'intérêt,  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  est le seul dont les caractéristiques n'ont pas été étudiées dans la littérature. Nous rapportons les résultats concernant les 3 autres binaires d'intérêt :  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$  et  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

#### 1.3.2.c.i. Système binaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$

*El-Mallawany et al* en 1992 [164] et 1993 [165] ont été les premiers à décrire l'évolution des modules élastiques des verres en fonction de leur composition. En 2008, *Rosmawati et al.* [166] ont publié des études par échographie ultrasonore de l'évolution des constantes élastiques de ce binaire en fonction de la concentration en oxyde de zinc dans le verre. Les principaux résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I-24.

Composition	VI ( $\text{m.s}^{-1}$ )	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	$\nu$
97 $\text{TeO}_2$ - 3 $\text{ZnO}$ [164]	-	52	21,5	33	0,209
94 $\text{TeO}_2$ - 6 $\text{ZnO}$ [164]	-	56	23	35	0,217
93 $\text{TeO}_2$ - 7 $\text{ZnO}$ [164]	-	58	24	37	0,208
91 $\text{TeO}_2$ - 9 $\text{ZnO}$ [164]	-	62	25 [164]	39 [164]	0,240
90 $\text{TeO}_2$ - 10 $\text{ZnO}$ [165]	3468	65,7	27	42	0,217
75 $\text{TeO}_2$ - 25 $\text{ZnO}$ [165]	3775	77,9	-	-	-
60 $\text{TeO}_2$ - 40 $\text{ZnO}$ [165]	3819	80,2	-	-	-
90 $\text{TeO}_2$ - 10 $\text{ZnO}$ [166]	-	50,52	20,05	28,31	0,202
85 $\text{TeO}_2$ - 15 $\text{ZnO}$ [166]	-	50,18	20,90	27,92	0,200
80 $\text{TeO}_2$ - 20 $\text{ZnO}$ [166]	-	49,50	20,44	28,54	0,210
75 $\text{TeO}_2$ - 25 $\text{ZnO}$ [166]	-	49,46	20,36	28,89	0,214
70 $\text{TeO}_2$ - 30 $\text{ZnO}$ [166]	-	47,91	19,39	30,20	0,350
65 $\text{TeO}_2$ - 35 $\text{ZnO}$ [166]	-	48,00	19,46	29,98	0,233
60 $\text{TeO}_2$ - 40 $\text{ZnO}$ [166]	-	47,10	18,93	30,66	0,244

Tableau I-24 : Valeurs expérimentales des modules élastiques obtenus par *El-Mallawany* [164], [165] et *Rosmawati et al.* [166].

Les valeurs obtenues par *El-Mallawany et al.* [164], [165] montrent une augmentation presque linéaire des propriétés mécaniques de ces verres en fonction du taux de  $\text{ZnO}$  dans le verre. Les auteurs ont aussi avancé que l'ajout de zinc dans le verre sous forme d'octaèdres serait à l'origine de l'augmentation du nombre de liaisons par unité de volume.

*Rosmawati et al.* [166] ont conclu que la décroissance des modules élastiques des verres avec une augmentation de la concentration en oxyde de zinc est liée à la dépolymérisation du réseau structural d'oxyde de tellure et à la formation d'oxygènes non-pontants dûs à la transformation des  $\text{TeO}_4$  en  $\text{TeO}_3$ .

*El-Mallawany et al.* [164], [165] et *Rosmawati et al.* [166] ont obtenu une variation des propriétés mécaniques en fonction de la concentration inverse.

Cette différence pourrait provenir de la différence de préparation des échantillons. *El-Mallawany et al.* ont préparé leurs échantillons dans des creusets en alumine et ont fait fondre les poudres à une température de 900-1100°C suivant la concentration en oxyde de zinc pendant une heure, alors que *Rosmawati et al.* ne donnent pas la composition du creuset utilisé, et les poudres ont été fondues entre 750-850°C suivant la composition de l'échantillon pendant une heure. Il est établi qu'une fusion en creuset d'alumine entraîne une contamination de l'échantillon par ajout de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le verre. Cette contamination est d'autant plus importante que la température de fusion est élevée. Cet aspect pourrait expliquer une différence dans le résultat des mesures.

En 2010, *Mohamed et al.* [167], en étudiant la structure et les propriétés élastiques des verres du ternaire  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{ZnO}$ , ont proposé un double rôle du  $\text{ZnO}$  dans ces verres. Les valeurs de propriétés élastiques obtenues par ces auteurs sont reportées dans le tableau I-25.

x	E(GPa)	G (GPa)	K (GPa)	v
0	61,8	24,6	42,5	0,26
5	58,6	23,5	38,5	0,25
10	59,5	24,0	38,1	0,24
15	61,5	25,1	37,1	0,22

Tableau I-25 : Valeurs expérimentales des modules élastiques des verres  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{ZnO}$  obtenues par *Mohamed et al.* [167]

Au-dessous d'une concentration de 5% molaire en  $\text{ZnO}$ , E, G et K diminuent. Cela a été expliqué par la destruction du réseau tellurite (destruction des ponts  $\text{Te-O-Te}$ ). Pour une concentration supérieure à 5% molaire, ces mêmes paramètres augmentent avec un ajout d'oxyde de zinc. Ce phénomène, selon les auteurs, serait lié à une augmentation du nombre d'oxygènes pontants et par conséquent à une nouvelle réticulation du réseau.

Un comportement semblable a été observé dans le cas des verres du ternaire  $(55-x)\text{V}_2\text{O}_5-45\text{PbO-(x)ZnO}$  [168] où une forte augmentation des vitesses ultrasonores et des modules élastiques a été observée au-delà de 5%mol en  $\text{ZnO}$ .

Il sera primordial d'étudier plus en détail l'évolution des propriétés mécaniques des verres à base de  $\text{ZnO}$  pour savoir comment les propriétés mécaniques de ces verres évoluent en fonction de la concentration compte tenu des différences importantes observées sur les binaires  $\text{TeO}_2-\text{ZnO}$ .

### I.3.2.c.ii. Système binaire $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$

L'obtention de verres massifs dans le système binaire  $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$  est très difficile, ce qui fait que peu de travaux rapportent les propriétés élastiques de ces verres.

Cependant, des études par spectroscopie Brillouin ont été publiées. Grâce à cette technique, qui permet de calculer les vitesses longitudinales et transversales dans les verres, et donne donc des résultats proportionnels aux propriétés élastiques (module de Young, module de cisaillement et coefficient isostatique), il est possible de caractériser les propriétés mécaniques de plus petits morceaux de verres et même de poudres.

En 2000, *Sabadel et al.* [169] ont reporté les valeurs de décalage du pic Brillouin ( $\delta\nu_b$ ) par rapport à la raie élastique et la vitesse longitudinale des verres de ce binaire (reportés dans le tableau I-26)

Verres TeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	$\delta\nu_b$ (GHz) ( $\pm 0,2$ )	Vl (m.s <sup>-1</sup> ) ( $\pm 50$ )
95-5	40,5	4715
90-10	40,8	4710
85-15	42,5	4880
80-20	42,9	4900

Tableau I-26 : Valeurs expérimentales obtenues par *Sabadel et al.* [169]

Les auteurs de cette publication ont conclu que l'incorporation du cation de transition Ti<sup>4+</sup> dans la matrice vitreuse TeO<sub>2</sub> apporte peu de modification de l'ordre local autour des atomes de tellure. Les variations de vitesse longitudinale observées seraient liées à l'introduction des unités TiO<sub>6</sub> dans le réseau. Celui-ci deviendrait plus rigide d'où l'augmentation de la vitesse de propagation de l'onde. De plus, les auteurs suggèrent aussi que la nature covalente des liaisons Ti-O et Te-O pourrait expliquer la faible variation de la fréquence du pic Brillouin.

Comme il y a peu de travaux sur les propriétés mécaniques des binaires TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, il est intéressant d'étudier des compositions proches de celles de ces binaires, comme par exemple une étude sur les verres du système (95-x)TeO<sub>2</sub>-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xTiO<sub>2</sub> (x=0, 5, 10, 20%mol) [25] dont les résultats sont reportés dans le tableau I-27.

X (%mol)	G (GPa)	E (GPa)	K (GPa)	$\nu$
0	13,6	36,4	36,2	0,33
5	14,9	39,5	36,6	0,32
10	19,2	49,3	37,6	0,28
15	21,4	54,1	38,5	0,27
20	32,4	77,3	41,8	0,19

Tableau I-27 : Valeurs expérimentales obtenues par *Sapian et al.* [25]

Une augmentation significative des propriétés mécaniques peut être notée en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub>. Les auteurs en ont conclu que l'ajout de TiO<sub>2</sub> dans le verre augmente la rigidité du verre. Leurs résultats ont été appuyés par l'augmentation du nombre d'oxygène pontant avec un ajout de TiO<sub>2</sub> dans le verre observé par FTIR. Ces résultats expliquent la diminution du coefficient de Poisson (de 0,33 à 0,19).

Un autre exemple du rôle joué par l'introduction de TiO<sub>2</sub> dans les verres de tellure a pu être mis en évidence par *El-Mallawany et al.* [170] en 2006 par l'étude du ternaire 50TeO<sub>2</sub>-(50-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-xTiO<sub>2</sub>. Dans cette étude, les auteurs ont remarqué une augmentation des propriétés élastiques de ces verres lors de l'ajout de TiO<sub>2</sub> (et de la diminution de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

### I.3.2.c.iii. Système binaire TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

En 2005, *Dai et al.* [171] ont étudié les propriétés mécaniques des verres du binaire TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par indentation Vickers. Plus récemment, *Gaafar et al.* [172] ont étudié les propriétés mécaniques de ces verres par échographie ultrasonore. Les résultats obtenus par ces auteurs sont reportés dans le tableau I-28.

%mol NbO <sub>2,5</sub>	Dureté de Vickers (GPa)	Vl (m.s <sup>-1</sup> )	Vt (m.s <sup>-1</sup> )	E/G	K (GPa)	v
5,9	2,5	3352	1876	2,544	35,83	0,272
18,2	2,8	3464	1911	2,563	38,60	0,281
26,1	3	3677	1949	2,609	44,83	0,305
33,4	3,2	3922	2087	2,605	50,19	0,302

Tableau I-28 : Valeurs expérimentales obtenues par Dai et al. et Gaafar et al. [171], [172].

Une augmentation des propriétés élastiques de ces matériaux peut être constatée avec l’ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Dai et al.* ont conclu que l’addition des ions Nb<sup>5+</sup> dans le verre va produire des liaisons fortes –O-Nb, ce qui va rendre la structure plus rigide à son tour. *Gaafar et al.* ont ajouté que l’augmentation des propriétés mécaniques est liée aux octaèdres NbO<sub>6</sub> qui viennent s’insérer entre les chaînes, les liant les unes aux autres, augmentant aussi les propriétés mécaniques.

### I.3.2.d. Conclusion

Dans cette partie, les principales caractéristiques mécaniques des binaires d’intérêt ont été rapportés.

Si dans la littérature il est établi que le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et le TiO<sub>2</sub> ont tendance à augmenter les propriétés élastiques des verres de Tellure, le rôle de ZnO est plus incertain et débattu. Certains auteurs ont trouvé que les propriétés mécaniques diminuaient avec l’ajout d’oxyde de zinc alors que d’autres rapportent un effet inverse. L’étude de certains ternaires a mis en évidence un double rôle de l’oxyde de zinc. A faible concentration en ZnO, il y aurait une diminution des propriétés mécaniques alors qu’elles seraient augmentées à forte concentration.

### I.3.3. Etudes des propriétés optiques

Dans cette partie, les propriétés optiques linéaires et non-linéaires des verres d’oxyde de tellure et des binaires associés aux ternaires étudiés seront abordées.

En 1988, *Hall et al.* [173] ont découvert que les verres d’oxydes possédaient des propriétés non-linéaires très élevées et comparables voire plus importantes que celles des verres de chalcogénure qui étaient alors considérés comme les verres ayant les meilleures propriétés optiques non-linéaires. Depuis cette date, de nombreuses études ont été menées pour mesurer les propriétés optiques non linéaires des verres d’oxydes [174], [141], [121], [16], [175]–[179].

Les verres de TeO<sub>2</sub> pur ont des valeurs d’indice de réfraction linéaire 1,5 fois supérieur et des valeurs de susceptibilité non-linéaire cinquante fois plus importantes que celles des verres de SiO<sub>2</sub> [174], [180]. Ceci montre que les verres à base d’oxyde de tellure ont un véritable intérêt pour des applications non-linéaires comparés aux verres de SiO<sub>2</sub> matériau de base des fibres optiques de nos jours.

Dans la littérature, il est important de noter que les valeurs de susceptibilité non-linéaires sont souvent obtenues en utilisant les valeurs de susceptibilité non-linéaires des verres de silice rapportées par *Kim et al.* (2,8.10<sup>-14</sup> esu) [174] en 1993. Or, en 2018, *Duclère et al.* [180] ont montré que cette valeur issue d’un travail antérieur publié en 1983 par *Buchalter et al.* [181] (rapportée ensuite par *Kim et al.* [174]) ne pouvait pas être considéré comme valeur de référence. Les auteurs proposant plutôt d’utiliser celle établie par *Milam et al.* de 1998 (2,8.10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/W soit 1,5.10<sup>-14</sup> esu) [182]. Cette différence de valeurs de référence peut-être source de

confusions dans les publications. Afin de pouvoir comparer les études et leurs résultats, il a été décidé de recalculer les valeurs de susceptibilité non-linéaires d'ordre 3 calculées avec la valeur de Kim à l'aide de celle établie par Milam. Comme le montre la formule de calcul de susceptibilité non-linéaire d'ordre 3, il suffit pour passer des valeurs de Kim à Milam de diviser ou multiplier les valeurs de l'un ou l'autre par le ratio de ces deux valeurs, soit 1,8.

$$\frac{Re(\chi^{(3)})(TeO_2)}{Re(\chi^{(3)})(SiO_2)} = \frac{\Delta\Phi_0(TeO_2)}{\Delta\Phi_0(SiO_2)} \cdot \frac{I_0(SiO_2)}{I_0(TeO_2)} \cdot \frac{L_{eff}(SiO_2)}{L_{eff}(TeO_2)} \cdot \frac{n_0^2(TeO_2)}{n_0^2(SiO_2)}$$

Lors de l'ajout de modificateurs dans les verres d'oxyde de tellure, il a été montré que les propriétés optiques de ces verres diminuent [120].

Dans le tableau I-29, les valeurs des propriétés optiques du verre de TeO<sub>2</sub> pur et les valeurs des binaires étudiés sont données. Il est important de noter que les longueurs d'ondes ne sont pas répertoriées, mais la plupart des mesures de  $\chi^{(3)}$  sont faites avec un laser entre 800 et 850nm.

Système étudié	%mol modificateur	n <sub>0</sub>	E <sub>g</sub> (eV)	$\chi_{13}^{(3)}$ (10 <sup>-13</sup> esu)	n <sub>2</sub> (10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W)	d (g.cm <sup>-3</sup> )
TeO <sub>2</sub> pur	-	2,11 [174]	-	14,1 [174] 7,15 [180]	26 [174] 5,87 [180]	-
TeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	5	2,19 [121]	-	14,2 [121]		5,55 [121]
	10	2,21 [121]	3,29 [183]	15,8 [121]		5,50 [121]
		2,17 [183]				
15	2,23 [121]	-	16,6 [121]		5,46 [121]	
TeO <sub>2</sub> -ZnO	5	2,06 [37]	-	-		5,22 [24]
	10	2,09 [37]	2,61 [155]	-		5,55 [184] 5,20 [24]
		2,13 [184]				
		1,96 [155]				
	15	1,97 [155]	2,56 [155]	-		5,54 [152] 5,19 [24]
		2,10 [152]				
	20	2,04 [37]	2,51 [155] 2,06 [185]	-		5,53 [184] 5,53 [152] 5,17 [24]
		2,08 [184]				
		1,98 [155]				
		2,09 [152]				
25	1,99 [155]	2,49 [155] 3,44 [141]	-		15,3 [141] 5,51 [152] 5,53 [186] 5,23 [24]	
	2,08 [152]					
	2,13 [141]					
30	2,01 [37]	2,20 [155] 3,46 [141] 2,12 [185]	-		14,7 [141] 5,46 [184] 5,49 [152] 5,26 [24]	
	2,03 [184]					
	2,00 [155]					
	2,05 [152]					
35	2,02 [37]	2,18 [155]	-		5,48 [152] 5,25 [24]	
	2,07 [155]					
	2,04 [152]					
40	1,99 [37]	1,88 [155] 2,28 [185]	-		4,45 [184] 5,11 [24]	
	1,98 [184]					
	2,10 [155]					



	45	1,95 [184]		-		5,40 [184] 5,13 [24]
TeO <sub>2</sub> - GeO <sub>2</sub>	5	-	-	-	-	5,55 [24]
	10	2,12 [131] 2,11 [131]	1,85 [187]	-	-	5,52 [24]
	15	-	-	-	-	5,49 [24]
	20	-	1,92 [187]	-	-	5,34 [24]
TeO <sub>2</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,9	2,23 [141] 2,04 [171]	-	-	21,0 [141]	5,52 [141] 5,29 [171]
	9,5	2,25 [141] 2,13 [177]	3,15 [141]	14,1 [121] 3,51 [177]	19,5 [141] 6,12 [177]	5,45 [141]
	18,2	2,24 [141] 2,14 [177] 2,06 [171]	3,14 [141]	16,1 [121] 4,02 [177]	18,5 [141] 11,9 [177] 6,93 [177]	5,40 [141] 5,34 [171]
	26,1	2,22 [141] 2,15 [177] 2,07 [171]	3,09 [141]	3,72 [177]	18,1 [141] 11,1 [177] 6,41 [177]	5,34 [141] 5,42 [171]
	33,4	2,26 [141] 2,17 [177] 2,10 [171]	3,06 [141]	16,9 [121] 3,52 [177]	18 [141] 11,2 [177] 5,94 [177]	5,20 [141] 5,54 [171]

Tableau I-29 : Valeurs d'indice de réfraction ( $n_0$ ), d'énergie de Band Gap optique ( $E_g$ ), de susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ), d'indice de réfraction non-linéaire ( $n_2$ ) et de masse volumique des différents binaires reportés dans la littérature.

En comparant les différents binaires par rapport aux valeurs de TeO<sub>2</sub> pur, on s'aperçoit en effet que, les propriétés optiques ( $n_0$ ,  $\chi^{(3)}$ ,  $n_2$ ) de ces verres diminuent avec une augmentation de la concentration en modificateur, excepté pour les verres du binaire TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenus par *Kim et al.* [121] qui voient ses propriétés optiques ( $n_0$ ,  $\chi^{(3)}$ ,  $n_2$ ) augmenter avec la concentration en TiO<sub>2</sub>.

Les meilleures propriétés optiques linéaires et non-linéaires sont obtenues pour le binaire TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. L'ion Ti<sup>4+</sup> est en effet le cation le plus prometteur pour permettre d'augmenter l'indice de réfraction non-linéaire parmi les autres cations métalliques de transition en raison du rôle de l'effet de son orbitale d [188]. Ceci expliquerait l'augmentation de  $\chi^{(3)}$  observé par *Kim et al.* [121] (Tableau I-29).

Une littérature dense [24], [141], [152], [155], [37], [184] existe sur les propriétés optiques des verres TeO<sub>2</sub>-ZnO. Ces travaux établissent que les propriétés optiques des verres diminuent avec l'ajout de zinc avec une diminution de  $n_0$  et  $n_2$ , mais une augmentation du band gap optique. Seuls *Sidek et al.* [155] établissent une évolution différente de ces paramètres (Tableau I-29).

A notre connaissance, les verres du binaire TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> n'ont que très peu été étudiés pour leurs propriétés optiques. Seule une valeur d'indice de réfraction (de verres dopés avec un pourcentage faible d'ions terre rare) [131] et deux valeurs de gap optique [187] ont été rapportés (Tableau I-29). On constate une augmentation faible des valeurs de band gap optique.

Enfin, les verres du binaire TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont aussi été étudiés de nombreuses fois dans la littérature, d'autant plus que se sont de très bons verres pour l'ajout de terre rares grâce à leurs très bonnes propriétés linéaires et non-linéaires [171]. Les propriétés optiques linéaires et non linéaires restent quasiment inchangées avec l'ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ceci est à rapprocher des

évolutions structurales de ces verres pour lesquels on a pu montrer que l'oxyde de niobium ne changeait que très peu l'environnement de l'oxyde de tellure.

Si l'on s'attache aux évolutions des propriétés optiques linéaires et non linéaires, l'ajout d'oxyde de titane semble le plus prometteur, puis vient l'oxyde de niobium qui permet de conserver les propriétés optiques constantes. Il est difficile d'évaluer l'oxyde de germanium du fait du manque de données publiées sur ce système. Enfin, l'oxyde de zinc semble pour la plupart des équipes avoir un comportement inverse, l'ajout de cet oxyde conduisant à une diminution des propriétés optiques. En effet, seuls *Sidek et al.* [155] décrivent une évolution différente.

#### I.4. Etude des systèmes ternaires d'intérêt

Dans cette partie, nous parlerons de certains travaux rapportés dans la littérature sur les ternaires  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  et  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

Pour les ternaires  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  et  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ , les résultats obtenus par *Ghribi et al.* [24] seront principalement abordés, et nous considérerons ces résultats comme base de nos travaux dans cette thèse.

Pour le ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , les résultats obtenus par *Villegas et al.* [26], les seuls travaux sur ces ternaires non-dopés, seront utilisés.

Il est important de noter qu'aucun composé cristallin n'a été rapporté pour tous les systèmes étudiés.

##### I.4.1. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$

Ghribi [24] a étudié la partie riche en  $\text{TeO}_2$  du diagramme ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  (TTZ) (figure I-30).

Les propriétés thermiques, structurales, mécaniques et optiques de certains verres de ce domaine ont été déterminées.

Les évolutions structurales ont été caractérisées par spectroscopie Raman, les propriétés mécaniques ont été étudiées par échographie ultrasonore, les propriétés optiques linéaires par spectroscopie infrarouge et ellipsométrie.

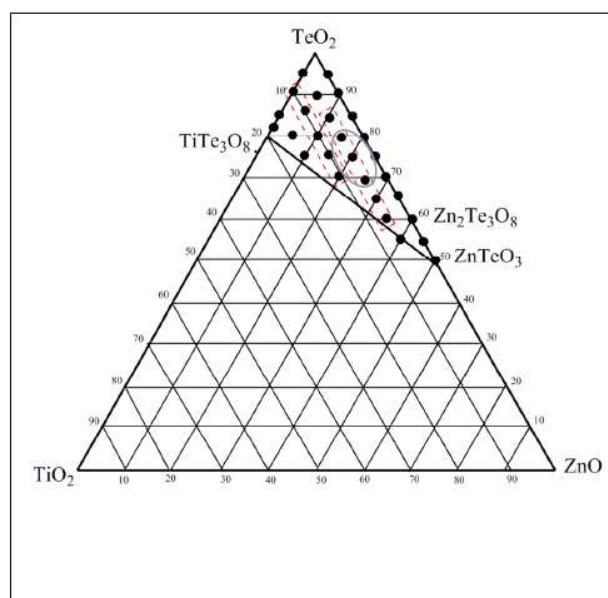


Figure I-30 : Domaine vitreux du ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  (TTZ) obtenu par Ghribi [24]

## Chapitre bibliographique

Les résultats rapportés dans le tableau I-30 montrent que lorsque TeO<sub>2</sub> est remplacé par ZnO, pour les deux séries à taux fixe en TiO<sub>2</sub> :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse
- Une augmentation de la stabilité thermique jusqu'à 30% molaire en ZnO puis une diminution de celle-ci
- Une légère diminution de la densité, ce qui peut être expliqué par la masse molaire plus faible de ZnO (81,4g.mol<sup>-1</sup>) comparée à celle de TeO<sub>2</sub> (159,6g.mol<sup>-1</sup>)
- Une diminution du module de cisaillement et le module d'Young jusqu'à 17,5%mol en ZnO puis une augmentation de celui-ci.
- Une augmentation de l'énergie du band gap optique.
- Une diminution de l'indice de réfraction linéaire
- Une diminution de la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ).

Composition (%mol) TTZ	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique $\Delta T$ (°C)	Densité $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Module de cisaillement (GPa)	Module d'Young (GPa)	Energie du band gap optique (eV)	Indice de réfraction linéaire n	Susceptibilité non-linéaire $\chi^{(3)} 10^{-13}$ esu*
90-5-5	321	53	5,54	-	-	-	-	-
85-5-10	326	68	5,49	21,31	52,87	2,972	2,084	5,1875
80-5-15	332	81	5,47	20,94	52,55	2,982	2,081	4,6875
72,5-5-17,5	333	82	5,47	20,61	51,82	-	-	-
75-5-20	334	81	5,45	20,87	52,41	3,050	2,035	5,1875
72,5-5-22,5	340	116	5,44	21,04	52,698	-	-	-
70-5-25	343	118	5,44	21,11	52,98	3,205	2,042	4,25
65-5-30	349	116	5,42	20,88	52,79	3,220	2,018	4,125
60-5-35	356	104	5,40	21,17	53,69	3,220	1,992	3,6875
55-5-40	364	99	5,37	23,09	56,79	-	-	-
50-5-45	370	82	5,01	22,76	56,60	-	-	-
85-10-5	347	73	5,43	22,63	56,58	3,041	2,097	5,5
80-10-10	352	74	5,42	22,57	56,31	3,053	2,060	4,875
75-10-15	354	127	5,41	23,05	57,45	3,084	2,057	5
70-10-20	360	135	5,39	22,87	57,25	3,162	2,030	4,875

Tableau I-30 : Propriétés physiques reportées par Ghribi [24]. \*Les résultats de susceptibilité non-linéaire ont été modifiés en utilisant la valeur de non-linéarité de la silice de Milam et non celle de Kim utilisée par Ghribi

Ghribi a conclu que ces verres sont intéressants pour une mise en forme par fibrage du fait de leur stabilité thermique importante.

Par spectroscopie Raman, il a été montré que pour de faibles concentrations en ZnO l'oxyde de zinc vient dépolymériser le réseau et pour de plus fortes concentrations en ZnO, ce dernier contribue à une compensation de cette dépolymérisation par la formation de nouveaux ponts Te-O-Zn et/ou Zn-O-Zn.

L'étude des propriétés mécaniques, a montré un double effet du ZnO. Pour de faibles concentrations en ZnO, celui-ci contribuerait à une diminution de la réticulation du réseau tellurite. Ce changement de réticulation serait compensé par un changement de la nature des liaisons (études de spectroscopie Raman et réflectivité infrarouge ont montré que les liaisons sont plus covalentes). Pour des concentrations supérieures à 17,5% mol en ZnO, les auteurs ont pu remarquer une augmentation des paramètres mécaniques.

### I.4.2. Etude du système TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO

Ghribi [24] a également étudié le système TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO (TGZ) de la même manière que le système TTZ. La figure I-31 montre le diagramme ternaire obtenu par ces auteurs.

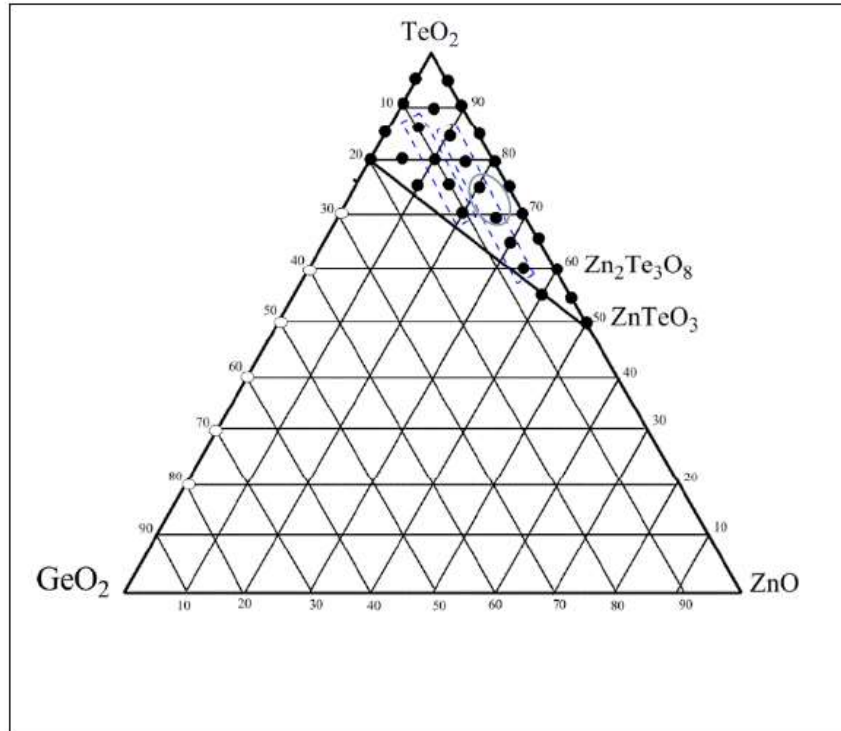


Figure I-31 : Domaine vitreux du ternaire  $TeO_2$ - $GeO_2$ - $ZnO$  (TGZ) obtenu par Ghribi [24]

Les résultats des propriétés indiqués dans le tableau I-31 montrent que lorsque  $TeO_2$  est remplacé par  $ZnO$ , pour les deux séries à taux fixe en  $TiO_2$  :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse
- Une augmentation de la stabilité thermique
- Une diminution légère de la densité
- Une augmentation du module de cisaillement et le module d'Young
- Une augmentation de l'énergie du band gap optique
- Une diminution de l'indice de réfraction linéaire
- Aucune valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 n'a été mesurée.

Composition (%mol) TGZ	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique $\Delta T$ (°C)	Densité $\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	Module de cisaillement (GPa)	Module d'Young (GPa)	Energie du band gap optique (eV)	Indice de réfraction linéaire n	Susceptibilité non-linéaire $\chi^{(3)}$ $10^{-13}$ esu*
90-5-5	326	50	5,58	-	-	-	-	-
85-5-10	328	55	5,49	19,92	49,81	3,20	2,11	-
80-5-15	332	53	5,46	19,93	49,97	3,23	2,08	-
75-5-20	333	67	5,43	20,04	50,37	3,28	2,03	-
70-5-25	339	80	5,43	20,02	50,59	3,34	1,99	-
65-5-30	346	88	5,40	19,81	50,42	3,36	1,94	-
60-5-35	355	87	5,40	19,82	50,28	3,38	1,96	-
55-5-40	361	96	5,35	-	-	-	-	-
85-10-5	339	56	5,48	20,76	51,61	3,14	2,08	-
80-10-10	341	57	5,43	20,75	51,65	3,22	2,03	-
75-10-15	343	71	5,41	20,89	52,15	3,27	1,98	-
70-10-20	347	74	5,41	20,91	52,89	3,31	2,00	-

Tableau I-31 : Propriétés physiques des verres du ternaire  $TeO_2$ - $GeO_2$ - $ZnO$

Ghribi a conclu que ces verres étaient intéressants pour une mise en forme par fibrage du fait de leur stabilité thermique importante.

*Ghribi* a remarqué que, que ce soit pour l'étude structurale ou mécanique des verres de TGZ, il n'y avait pas de double effet du ZnO avec un changement de concentration, ou tout du moins un effet très atténué par rapport aux verres TTZ.

Le fait que les verres du système TGZ n'ont pas les mêmes propriétés que les verres du système TTZ montre que l'étude de l'influence de chaque modificateur est capitale. Cette différence sera abordée par la suite dans cette thèse.

### I.4.3. Etude du système TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

*Villegas et al.* [26] ont étudié la partie riche en TeO<sub>2</sub> du diagramme ternaire TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (TTN) (figure I-32).

Les propriétés thermiques, structurales et optiques des verres de ce domaine ont été rapportées.

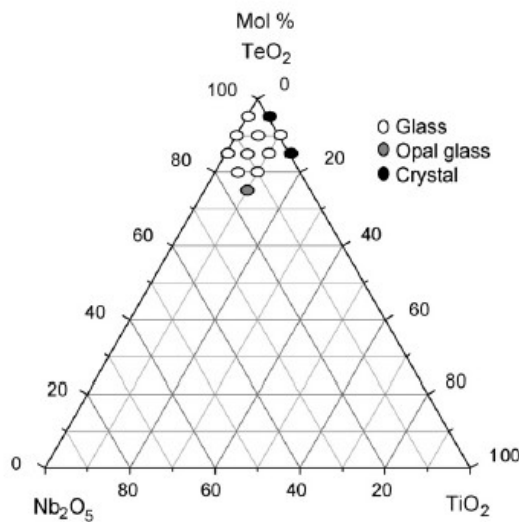


Figure I-32 : Domaine vitreux du ternaire TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (TTN) obtenu par *Villegas et al.* [26]

Les résultats des propriétés indiqués dans le tableau I-32 montrent que lorsque TeO<sub>2</sub> est remplacé par NbO<sub>2,5</sub>, pour les deux séries à taux fixe en TiO<sub>2</sub> :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse
- Une diminution légère de la densité
- Une très légère diminution de l'énergie du band gap optique.

Composition (%mol) TTN	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique ΔT (°C)	Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	Energie du band gap optique (eV)	Indice de réfraction linéaire n	Susceptibilité non-linéaire χ <sup>(3)</sup> 10 <sup>-13</sup> esu*
89,1-5-5,9	350	-	5,429	2,94	-	-
85,5-5-9,5	370	-	5,334	2,94	-	-
76,6-5-18,2	410	-	5,241	2,94	-	-
84,5-10-5,9	370	-	5,345	2,91	-	-
80,5-10-9,5	410	-	5,255	2,89	-	-
71,6-10-18,2	420	-	5,170	2,88	-	-

Tableau I-32 : propriétés physiques reportées par *Villegas et al.* [26].

*Villegas et al.* ont été, à notre connaissance, les seuls à faire une étude générale sur le système TTN. Cependant, il y a eu d'autres travaux sur ce sujet. *Munoz-Martin et al.* [189], se sont intéressés aux évolutions structurales et optiques de fines couches de TTN obtenues par PLD. D'autres auteurs, [190]–[192], quant à eux se sont plus intéressés au dopage aux terres rares de ces verres.

## I.5. Etude des propriétés en fonction de la température et de la pression

Dans cette partie, nous rapporterons dans un premier temps les évolutions structurales en fonction de la température et dans un deuxième temps les propriétés mécaniques en fonction de la température.

### I.5.1. Evolutions structurales en fonction de la température

Les études structurales en température des verres d'oxyde de tellure par spectroscopie Raman au début du XX<sup>ème</sup> siècle avaient pour but de déterminer les phases cristallines après recuit des verres. C'est seulement à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle que les auteurs ont commencé à étudier les variations des modes vibratoires en fonction de la température, de la température ambiante à la cristallisation. Le pic principal étudié en fonction de la température est le pic Boson, car il donne des informations sur des distances plus longues que les autres pics de vibrations (paragraphe I.2.4).

Il a fallu attendre 1993 pour avoir une première évolution des spectres en fonction de la température et voir la variation du pic Boson sur des verres de fluorure [193], [194]. Les auteurs ont remarqué une augmentation de l'intensité Raman avec une augmentation de la température qui n'est ni suivi de décalage en fréquence du pic Boson ni d'un quelconque changement de largeur. Ils ont aussi pu remarquer qu'au niveau de la température de transition vitreuse et au-delà, les « excès de diffusion de la lumière » sont très importants en comparaison à l'intensité du pic Boson ne permettant pas une résolution du pic Boson suffisante.

A partir de cette date d'autres auteurs se sont intéressés à l'évolution du pic Boson sous contrainte (pression [78], [195], [196], [102] et température [197]–[201]).

En fonction de la pression, les auteurs [78] ont montré qu'avec une augmentation de la pression hydrostatique, le pic Boson est décalé vers de plus hautes fréquences. Pour de faibles pressions ce décalage est linéaire par rapport à la pression  $P$ , mais pour de plus hautes pressions il est proportionnel à  $P^{1/3}$ . L'intensité du pic Boson diminue aussi en fonction de la pression [195]. Les auteurs ont aussi pu remarquer que le pic Boson devient plus symétrique à partir de pressions supérieures à 2,5GPa. Les auteurs ont proposé que les variations d'intensité et de fréquence soient reliées à une transition verre-verre et à un changement de dimensionnalité de la structure du verre. Finalement, de forme du pic Boson a été expliqué par l'existence même des excès de densité d'état vibrationnels.

En fonction de la température, les auteurs [199] ont rapporté une constance de l'intensité du pic Boson et son décalage vers de plus basses fréquences. *Parnjpe et al.* [197] ont découvert sur des solutions aqueuses de sucrose qu'au-delà de la température de transition vitreuse la fréquence du pic Boson chutait plus rapidement. Depuis lors, d'autres auteurs ont remarqué la même évolution sur différents verres [157], [201], accompagnée par une augmentation de la largeur à mi-hauteur sur toute la gamme de température, élargissement qui est d'autant plus important après la température de transition vitreuse.

En 2010, *Stavrou et al.* [157] ont étudié l'évolution des différents modes en fonction de la température de quatre verres du binaire  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  (figure I-33). Ils ont pu remarquer que sur des verres de tellure, le pic Boson est très affecté par la température de transition vitreuse : la fréquence du pic Boson décroît sur toute la gamme de température, avec une chute plus rapide proche de  $T_g$ . Les auteurs ont cependant remarqué que la fréquence des pics à haute fréquence n'est pas affectée par la température de transition vitreuse, et décroît linéairement et de façon significative avec la température. Les auteurs en ont conclu que les faibles distances dans le

verre sont peu affectées par le changement drastique structural induit par la température de transition vitreuse (contrairement à la distance intermédiaire dans le verre indiqué par l'évolution du pic Boson). Cela signifierait que la transition vitreuse a un effet sur l'ordre à distance intermédiaire et non à courte distance.

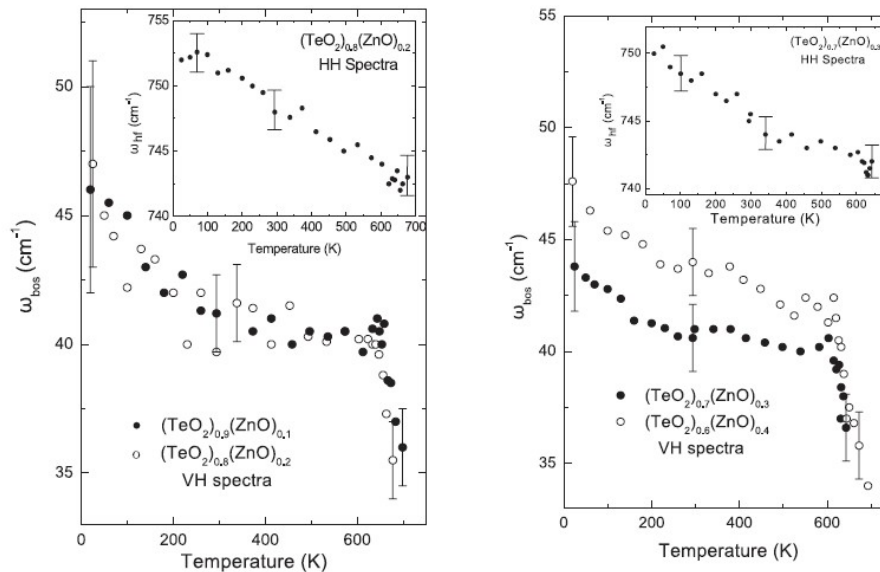


Figure I-33 : Evolution en fonction de la température du pic Boson. Les inserts montrent l'évolution des bandes à hauts nombre d'onde ( $750\text{cm}^{-1}$ ) tiré de [157]

Les autres binaires d'intérêt n'ont pas été étudiés en fonction de la température. Il sera important d'étudier les évolutions de chaque bande spectrale et les comparer à celles obtenues par *Stavrou et al.* [157] sur les verres du binaire  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ .

### I.5.2. Propriétés mécaniques en fonction de la température

Dans la littérature, les propriétés mécaniques en fonction de la température ont été étudiées de nombreuses fois sur des verres de Silice. Au contraire, très peu d'études ont été faites sur les verres d'oxyde de tellure.

*Mezeix et al.* [202] ont étudié les propriétés élastiques du ternaire  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$  autour de la température de transition vitreuse grâce à la technique de Resonance Frequency Damping Analysis (RFDA) expliquée par *Roebben et al.* [203]. Après avoir décrit les évolutions structurales et mécaniques à température ambiante en fonction de la concentration en  $\text{TiO}_2$ , *Mezeix et al.* ont présenté les résultats de ces verres en fonction de la température. Ils ont pu remarquer une diminution des propriétés mécaniques avec une augmentation de la température, et une décroissance plus importante de ces propriétés après la température de transition vitreuse (Figure I-34). Les auteurs ont remarqué qu'avec une augmentation du  $\text{TiO}_2$ , les propriétés mécaniques de ces verres augmentaient, mais d'un autre côté, les auteurs ont remarqué une augmentation de la sensibilité des propriétés mécaniques aux alentours de la température de transition vitreuse, avec une vitesse de relaxation plus importante pour un taux plus important en  $\text{TiO}_2$ .

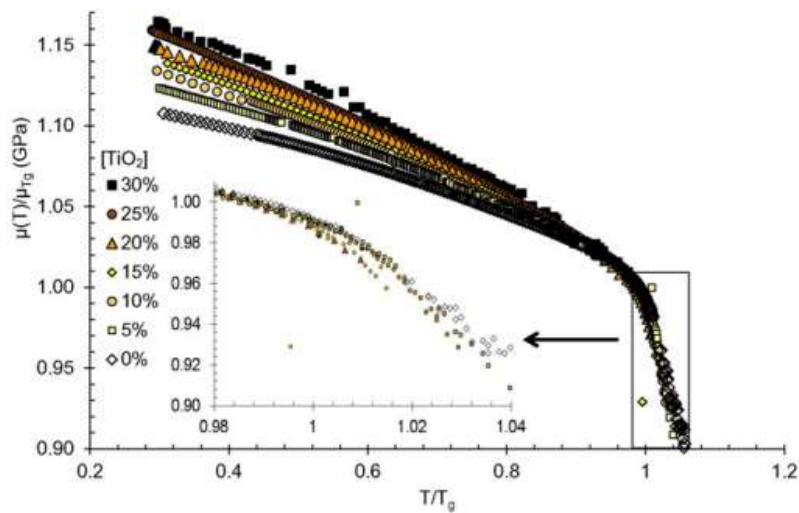


Figure I-34 :  $\mu(T)/\mu_{T_g}$  en fonction de  $T/T_g$  pour tous les verres obtenus par Mezeix et al. [202]

Ghribi [24] en 2015 est à notre connaissance la seule à avoir étudié les propriétés mécaniques des verres des ternaires  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  et  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  en fonction de la température. Une diminution de  $E$  et  $G$  avec une augmentation de la température (figure I-35), suivie d'une rupture de pente au passage de la température de transition vitreuse et une chute plus rapide de ces propriétés a été rapportée. Aucune explication n'avait pu être tirée de l'évolution au-delà de la température de transition vitreuse du fait du manque de points d'analyse. Le système  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TTN) n'a quant à lui jamais été étudié.

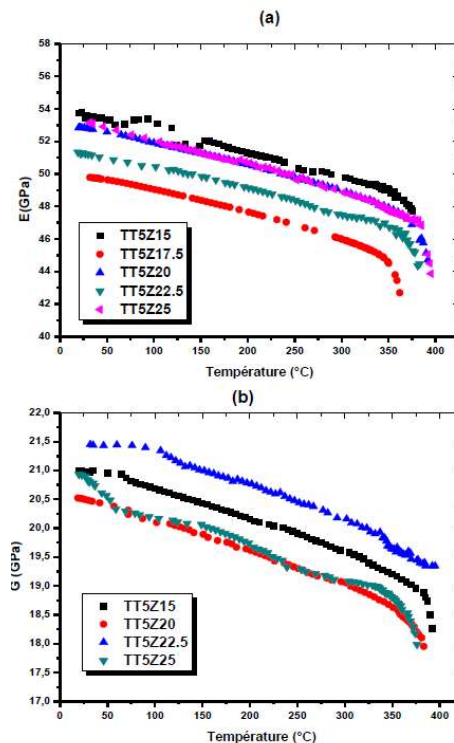


Figure I-35 : Evolution de a)  $E$  et b)  $G$  en fonction des températures des verres du ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  obtenus par Ghribi et al. [24]



Il sera donc important d'étudier les propriétés mécaniques des verres en fonction de la température des trois systèmes pour pouvoir comprendre les évolutions de ces propriétés avant et après la température de transition vitreuse.

### I.6. Conclusion de la synthèse bibliographique

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord abordé les principales évolutions de la structure locale, des propriétés mécaniques et optiques des différents systèmes vitreux binaires  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  et  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  et des phases cristallines associées puis les propriétés des verres des ternaires  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  et  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Enfin, les évolutions structurales et mécaniques en température des verres d'oxydes ont été présentées.

Les systèmes binaires possédant les plus grands domaines vitreux sont les verres du binaire  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  (allant de 0 à 100%mol en  $\text{GeO}_2$ ), même si seule la première moitié de ce domaine nous intéresse, et  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  (allant de 0 à 45%mol en  $\text{ZnO}$ ).

Les verres ayant la plus grande stabilité thermique sont les verres du binaire  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ , et ceux ayant la moins grande stabilité thermique sont les verres du binaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ .

En fonction de la concentration de chaque modificateur, une augmentation de  $\text{TiO}_2$  semble faiblement modifier le réseau d'oxyde de tellure, et augmenter les propriétés mécaniques et optiques de ces verres.

Une augmentation de  $\text{ZnO}$  semble avoir un effet double sur les propriétés mécaniques (à faible concentration une diminution de celles-ci et pour des concentrations plus élevées une augmentation), qui se retrouve aussi sur l'évolution de la structure de ces verres. L'augmentation de  $\text{ZnO}$  semble aussi diminuer les propriétés optiques ( $n_0$ ,  $\chi^{(3)}$ ,  $n_2$ ) de ces verres.

Une augmentation de  $\text{GeO}_2$  semble modifier le réseau structural. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature concernant les propriétés mécaniques de ces verres et il y a peu d'information disponible sur leurs propriétés optiques.

Enfin, une augmentation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans les verres semble peu modifier la structure en forme de chaîne de l'oxyde de tellure. Une amélioration modules élastiques avec une augmentation de la concentration a pu être notée alors que les propriétés optiques restent sensiblement identiques.

En comparant la structure et les propriétés optiques et mécaniques des verres, les oxydes de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sont les plus intéressants car ils augmentent les propriétés mécaniques et thermiques des verres sans trop altérer leurs propriétés optiques. C'est pourquoi on trouve de nombreuses publications sur des compositions du ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  dopés avec des terres rares. Toutefois ce système ternaire n'a pas été analysé sur toute l'étendue de son domaine vitreux et à notre connaissance, aucune publication ne décrit ses propriétés physiques.

Les verres des systèmes  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  et  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  ont quant à eux été étudiés en détail à température ambiante par *Ghribi* [24].

Pour synthétiser les propriétés des différents systèmes binaires et ternaires, un tableau récapitulatif est présenté (Tableau I-33).

Système	Propriétés optiques		Structure		Propriétés mécaniques	
	Linéaires	Non-linéaires	A température ambiante	En fonction de la température	A température ambiante	En fonction de la température
TeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	X	X	X	-	X	-
TeO <sub>2</sub> -ZnO	X*	X	X*	X	X*	-
TeO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub>	-	-	X	-	-	-
TeO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	X	X	X	-	X	-
TTN	-	-	-	-	-	-
TTZ	X	X	X	-	X	-
TGZ	X	-	X	-	X	-

Tableau I-33 : Récapitulatif des propriétés des binaires et des ternaires d'intérêt dans la littérature : X décrites dans la littérature ; - Absent dans la littérature ; \* Evolutions contraires pour certains auteurs

Grâce au tableau I-33, il peut être remarqué que les propriétés des verres du système TTN sont manquantes. Une partie de cette thèse sera dédiée à l'étude des propriétés optiques, structurales et mécaniques à température ambiante de ce système. Les propriétés d'optiques non-linéaires des verres du système TGZ seront également étudiées.

L'étude détaillée de la littérature sur la structure et les propriétés mécanique des verres du binaire TeO<sub>2</sub>-ZnO ayant des évolutions contraires suivant les auteurs, une étude structurale et mécanique à température ambiante des ternaires TTZ et TGZ sera menée.

Enfin, les évolutions structurales et mécaniques en température des trois systèmes seront étudiées dans la suite de cette thèse.

## II. Méthodes de synthèse et techniques expérimentales

### II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes expérimentales utilisées pour préparer et caractériser les propriétés des différents échantillons obtenus lors de cette thèse, ce qui inclut les verres des ternaires  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  (TTZ),  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TTN) et  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  (TGZ) ainsi que les phases cristallines  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  et  $\text{ZnTeO}_3$ . La méthode utilisée pour obtenir les pastilles de verres est la méthode conventionnelle de fusion-trempe. Les cristaux ont été obtenus par voie solide.

Les techniques expérimentales utilisées sont les suivantes :

- Mesures de masse volumique par la méthode de la poussée d'Archimède et propriétés thermiques caractéristiques (températures de transition vitreuse  $T_g$  et de cristallisation  $T_c$ ) en utilisant la calorimétrie à balayage différentiel (DSC)
- Etudes structurales par spectroscopie Raman
- Propriétés mécaniques par la technique d'excitation par impulsion et spectroscopie Brillouin
- Propriétés optiques linéaires et non-linéaires mesurées par transmission UV-Vis-Nir et Z-scan.

### II.2. Préparation des verres

Les caractéristiques des poudres commerciales utilisées sont présentées dans le tableau II-1. Avant d'utiliser les substances, la pureté chimique de ces poudres a été vérifiée par diffraction des rayons X.

Composition	Fournisseur	Pureté
$\alpha\text{-TeO}_2$	Toldini	99,9%
$\text{TiO}_2$	Sigma-Aldrich	99+%
$\text{ZnO}$	Alfa Aesar	99,8%
$\text{GeO}_2$	Aldrich	99,99%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Alfa Aesar	99,999%

Tableau II-1 : Caractéristiques des poudres commerciales utilisées

#### II.2.1. Les verres des ternaires TTN, TTZ et TGZ

Les verres des ternaires  $(100-x-y)\text{TeO}_2\text{-xTiO}_2\text{-yNb}_2\text{O}_5$  (nommés  $\text{TTxNy}$ ),  $(95-x)\text{-TeO}_2\text{-5TiO}_2\text{-xZnO}$  (nommés  $\text{TTZx}$ ) et  $(95-x)\text{TeO}_2\text{-5GeO}_2\text{-xZnO}$  (nommés  $\text{TGZx}$ ) ont été préparés en utilisant les poudres initiales  $\alpha\text{-TeO}_2$ , anatase  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Tableau II-1). Les quantités nécessaires de poudres initiales (préalablement chauffées séparément à  $90^\circ\text{C}$ ) ont été broyées pendant 40 minutes dans un mortier d'agate, mises dans un creuset en platine et finalement fondues à  $850^\circ\text{C}$ . Le mélange fondu a ensuite été coulé dans un moule en laiton posé sur une plaque de laiton préchauffée à  $150^\circ\text{C}$ , avant d'être recuit ou non suivant les expériences menées.

Selon les expérimentations effectuées, certains paramètres ont été modifiés, comme la masse de poudre initiale, le temps de fusion, le moule utilisé et le post-traitement (recuit ou non, et polis ou pas). Ces différences sont répertoriées dans le tableau II-2.

Expérience	Masse initiale (g)	Temps de fusion (h)	Recuit	Broyé ou poli	Forme des échantillons	Taille des échantillons (mm)
Détermination du domaine vitreux	0,2	0,5	Non	Broyé	Poudre	N/A
ARABICA*	2	1	Oui	Poli	Cylindre	D=3 h=1
Spectroscopie Raman	2	1	Oui	Broyé	Poudre	N/A
RFDA	13	5	Oui	Poli	Parallépipède	l=30 L=15 e=3
Dilatométrie	3	1	Oui	Poli	Cylindre	D=5 h=20
DSC	0,1	1	Non	Broyé	Poudre	N/A
Optique linéaire et non-linéaire	2	1	Oui	Poli	Cylindre	D=8 h=1,5

Tableau II-2 : Différences de préparation en fonction des méthodes de caractérisation. . \*Associated Raman, Brillouin Calorimetry. D: diamètre; h: hauteur d'un cylindre; l: longueur d'un parallélépipède; L: largeur d'un parallélépipède; e: largeur d'un parallélépipède.

Lors de la fusion des échantillons, le mélange fondu a été mélangé toutes les 15 minutes.

La recuisson des échantillons obtenus a systématiquement été faite à  $T_g - 30^\circ\text{C}$  pendant 12h avec une montée et une descente en température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  dans un four Ceradel Socor. Cette étape est cruciale pour relaxer les contraintes des verres induites par la méthode de fusion/trempe.

Enfin, pour les propriétés optiques linéaires et non-linéaires, les échantillons ont été polis avec une qualité optique sur les deux faces.

## II.3. Méthodes de caractérisation

### II.3.1. Mesure de masse volumique

La masse volumique d'un verre représente la masse de ce verre par unité de volume. Cette grandeur est souvent exprimée en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et est d'une manière générale influencée par la masse volumique des éléments constituant le verre. La masse volumique est une donnée physique importante nécessaire pour calculer diverses caractéristiques des matériaux, notamment leurs modules d'élasticité. La masse volumique des pastilles a été mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède :

L'échantillon est pesé successivement dans l'air et dans l'eau de masse volumique connue.

L'équation suivante permet le calcul de la masse volumique :

$$\rho_{\text{éch}} = \rho_{\text{eau}} \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}}$$

Avec  $\rho_{\text{éch}}$  la masse volumique de l'échantillon,  $\rho_{\text{eau}}$  la masse volumique de l'eau,  $m_{\text{air}}$  la masse de l'échantillon dans l'air et  $m_{\text{eau}}$  la masse de l'échantillon dans l'eau.

### II.3.2. Propriétés thermiques par analyse calorimétrique différentielle

Les caractéristiques des verres en température, soit la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de première cristallisation ( $T_x$ ) ont été mesurées dans le but d'estimer la plage de stabilité thermique  $\Delta T$  de nos verres.  $\Delta T$  est définie par  $\Delta T = T_x - T_g$ . Plus cette stabilité thermique est élevée, plus le verre est stable vis-à-vis de la dévitrification.

Les propriétés thermiques ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) en utilisant le NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Environ 25mg de poudre de verres ont été mis dans un creuset en platine et les mesures ont été faites sous atmosphère azote entre la température ambiante et 720°C avec une montée en température de 10°C/min.

La température de transition vitreuse correspond au point d'inflexion du changement de palier du signal calorimétrique associé à cette température. La température de première cristallisation se situe à l'intersection de la ligne de base extrapolée et de l'extrapolation de la partie linéaire du premier pic exothermique (figure II-1).  $T_g$  et  $T_x$  ont été extraits grâce au logiciel d'analyse de données de l'équipement utilisé.

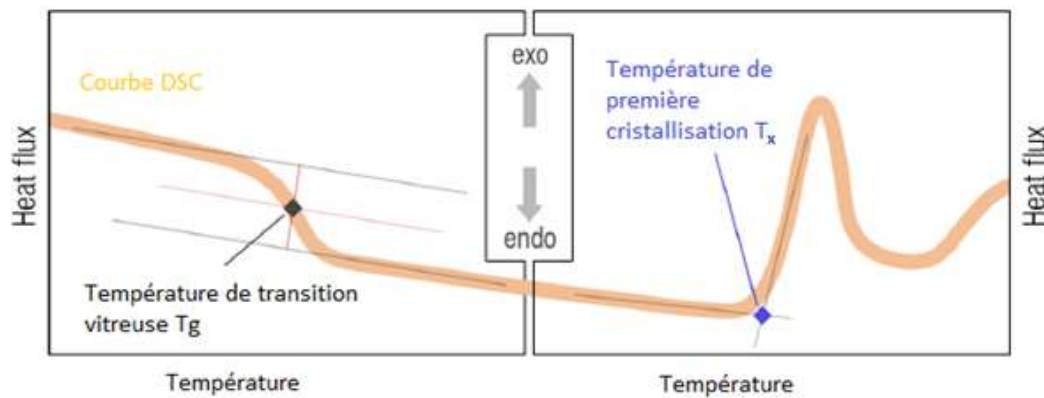


Figure II-1 : Illustration montrant comment la température de transition vitreuse et la température de première cristallisation sont déterminées depuis les courbes de DSC dans ce travail.

### II.3.3. Analyses structurales

#### II.3.3.a. Diffraction des rayons X

Grâce à la diffraction des rayons X (DRX) de poudres, nous avons dans un premier temps vérifié l'état vitreux de nos échantillons (afin de déterminer le domaine vitreux des échantillons  $T_xN_y$  suivant la composition) puis identifié les phases cristallines  $ZnTeO_3$  et  $Zn_2Te_3O_8$ . La DRX consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau de rayon X et à mesurer les intensités diffractées sur un large domaine ( $2\theta$ ) Cette technique a été décrite par B. E. Warren en 1990 [204].

Les diffractogrammes ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre Bruker D8 avec une géométrie Bragg-Brentano (avec une longueur d'onde  $K\alpha_1$  du cuivre de 1,5406 Å, une gamme  $2\theta$  allant de 20-50° avec un pas de 0,002° et d'une seconde).

### II.3.3.b. Spectrométrie Raman

#### II.3.3.b.i. Principe de la diffusion Raman

La diffusion de la lumière par un milieu dans une direction donnée est la somme des amplitudes diffusées par chacun des éléments de volume dans cette même direction.

Cette somme est nulle en dehors de l'axe de propagation si le milieu est parfaitement homogène. Les inhomogénéités créent des fluctuations de densité qui induisent une variation rapide et aléatoire de l'indice de réfraction et entraînent une diffusion de la lumière dans toutes les directions de l'espace [205].

Lorsque les propriétés optiques varient uniquement dans l'espace, c'est ce que l'on appelle la diffusion Rayleigh. Le centre de cette diffusion étant fixe, elle se produit sans changement de fréquence (diffusion élastique) bien que l'on observe un élargissement du spectre comme le montre la figure II-2. Lorsque les diffusions sont dues aux vibrations de particules constitutives de la matière, les propriétés optiques varient aussi dans le temps, on parle alors de diffusion inélastique. Il existe deux types de diffusion inélastiques : la diffusion Raman et la diffusion Brillouin. La diffusion Raman fait intervenir les phonons de la branche optique alors que les phonons de la branche acoustique participent au processus de diffusion Brillouin. Ces deux types de diffusion sont associés à un décalage en fréquence qui peut être positif ou négatif : on parle alors respectivement d'ondes Stokes et anti-stokes.

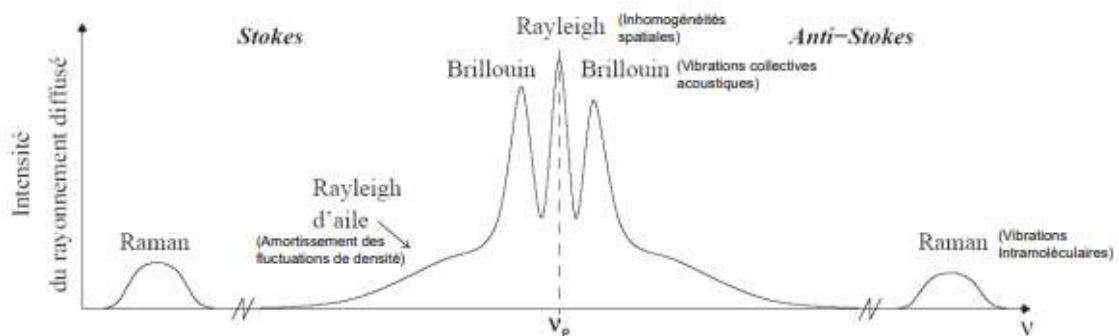


Figure II-2 : Allure d'un spectre de diffusion spontanée d'un milieu. On observe des structures résonnantes de types Raman, Brillouin et Rayleigh. (Les échelles sont arbitraires mais respectent la hiérarchie de position et d'amplitude).

La théorie de l'effet Raman a été originellement prédite par L. Brillouin [206] et A. Smekal [207]. Cinq ans plus tard, en 1928, C.V. Raman et son étudiant K.S. Krishnan [208] ont montré que si la lumière, à une fréquence spécifique, traverse un gaz, un liquide ou un solide, alors la lumière diffusée ne contient pas seulement un spectre à la fréquence originale (l'effet élastique-diffusion Rayleigh) mais aussi un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée.

Comme cette technique de caractérisation utilisant la diffusion Raman est une analyse chimique non destructive pour tous types de matériaux, qu'ils soient organiques et inorganiques, et que chaque spectre Raman obtenu peut servir d'empreinte digitale unique à l'objet étudié, la spectrométrie Raman est devenue une méthode de référence dans la caractérisation des matériaux. Cependant, comme l'effet Raman est un phénomène de très faible intensité (un seul photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh), il a fallu attendre les années 1960 et le développement des lasers pour voir le développement de cette technique.

En effet les progrès réalisés dans le domaine des lasers et les nouveaux systèmes de détection (détecteurs CCD) ont permis une évolution importante. Les sources de lasers présentent en effet de nombreux avantages comme leur faible divergence, leur grande intensité et leur caractère monochromatique.

L'effet de diffusion inélastique Raman peut être expliqué par deux théories différentes. La première « dite classique » pour laquelle l'interaction lumière/matière est vue comme la perturbation du champ électrique de la molécule et la deuxième en mécanique quantique qui prend en considération le diagramme de niveau d'énergie.

#### Description classique

Les principes de l'approche classique de la diffusion Raman ont été détaillés par D. A. Long, dans l'ouvrage *The Raman Effect*. en 2002 [209].

L'action d'un champ électrique périodique  $\vec{E}$  sur un système atomique, dans lequel les atomes sont reliés par des liaisons chimiques, induit la création d'un dipôle  $\vec{P}$  dans l'échantillon par l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité  $[\alpha]$ , lequel produit une émission électromagnétique secondaire. Une première approximation peut donc être faite :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E}$$

Avec  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$  ( $\nu_0$  étant la fréquence du faisceau incident), on peut donc écrire

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Supposons maintenant que les molécules vibrent à une fréquence  $\nu_v$ . Nous avons donc

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_v, \text{ où } q_v \text{ représente la coordonnée normale de l'un des modes de}$$

vibration qui suit l'équation  $q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$  où  $q_0$  est l'amplitude de la coordonnée normale correspondante.

Le dipôle induit peut donc s'écrire :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} = ([\alpha_0] + \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_v) \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Soit :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} = ([\alpha_0] + \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t)) \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Le dipôle induit peut donc finalement s'écrire :

$$\begin{aligned} \vec{P} = [\alpha]\vec{E} = [\alpha_0] \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) &+ \frac{1}{2} \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \end{aligned}$$

L'expression du dipôle induit résultant a trois composantes : le premier terme correspond à une émission sans changement de fréquence par rapport à la raie excitatrice  $\nu_0$  (la diffusion Rayleigh élastique), le second et le troisième terme correspondent à des émissions avec changements de fréquences et sont symétriques de part et d'autre de la raie excitatrice (respectivement appelés Raman Stokes et à la diffusion Raman anti-Stokes).

Cette description classique explique bien la dépendance en fréquence du spectre mais n'explique pas les différences d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes (qui sont toujours plus faibles). Une description quantique a alors été élaborée pour pallier à ces insuffisances.

Description quantique

D'après cette théorie, un photon incident excite un mode vibrationnel vers un niveau d'énergie virtuel supérieur. Cet état se désexcite ensuite, allant vers un état vibrationnel d'énergie inférieure. La différence d'énergie entre l'état initial et l'état final représente le décalage en fréquence du photon diffusé (Cf figure II-3), et donc de l'effet Raman.

Si l'état final a un niveau d'énergie plus élevé que celui de l'état initial, alors le photon diffusé possédera une fréquence plus faible que celle du photon initial; ce phénomène est appelé la diffusion Raman Stokes. Inversement si le niveau d'énergie atteint est plus bas alors le photon gagne en énergie et on enregistrera une augmentation de la fréquence; ce phénomène est appelé la diffusion Raman Anti-Stokes.

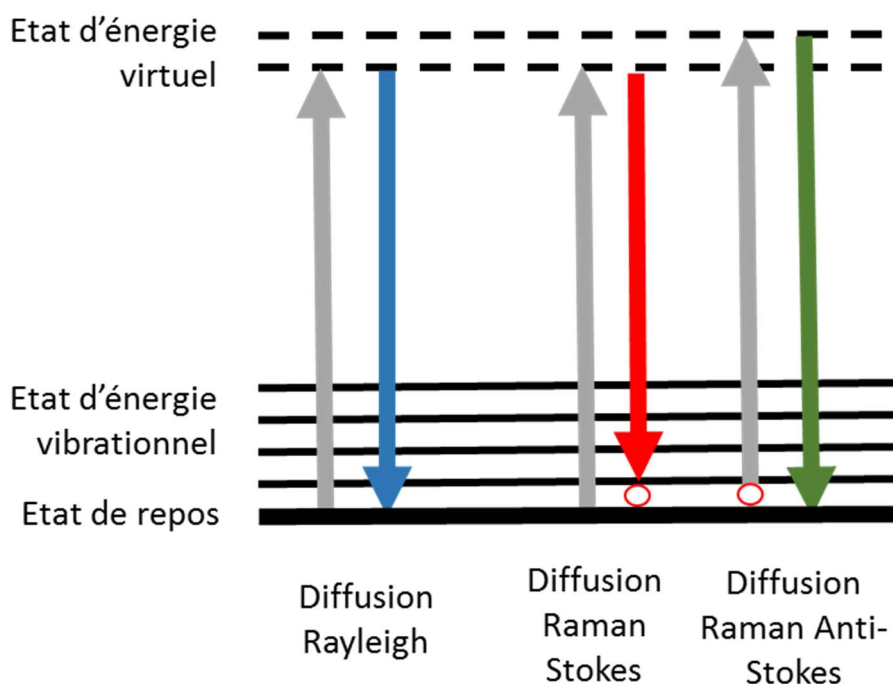


Figure II-3 : Diagramme de niveaux d'énergie pour l'effet Raman

### II.3.3.b.ii. Conditions de mesure des spectres Raman

Les spectres Raman des verres synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre T64000 Horiba Jobin-Yvon en mode réseau triple (1800 traits/mm) associé à un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Ils ont été enregistrés dans la gamme de nombre d'onde  $10\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  avec un laser (Ar/Kr cohérent) à la longueur d'onde de  $514\text{ nm}$  focalisé par l'intermédiaire de l'objectif d'un microscope (x50LWD) sur la surface de la poudre étudiée (avec un temps d'exposition de 10 secondes).

A température ambiante, pour chaque échantillon, trois spectres Raman ont été mesurés à différents endroits ; une parfaite concordance entre les spectres met en évidence l'homogénéité des échantillons.

Les mesures ont ensuite été réalisées en température tous les  $10^\circ\text{C}$  de façon pseudo-dynamique jusqu'à la cristallisation des échantillons (palier en température à chaque prise de spectre Raman). La vitesse de chauffe était de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Comme les spectres ont été effectués à différentes températures, ils ont été corrigés du facteur de Bose-Einstein présenté ci-dessous :



$$I_{BE} = 1 - e^{\frac{-h\omega}{2\pi kT}}$$

Avec  $h$  la constante de Planck,  $\omega$  la pulsation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température où la mesure a été prise. Il est possible de remplacer dans cette équation  $\frac{\omega}{2\pi}$  par la fréquence du mode notée  $\nu$ .

### II.3.3.b.iii. Méthode de décomposition des spectres Raman

Les spectres de verres d'oxyde de tellure ont été étudiés de façon détaillée précédemment au laboratoire [23], [24], [40], [119]. Ces études ont été la base de la décomposition des spectres obtenus.

Comme expliqué brièvement précédemment, avant de décomposer chaque spectre, pour pouvoir comparer les spectres Raman obtenus, il est nécessaire de moyenner l'aire totale des spectres en divisant l'intensité de chaque nombre d'onde par l'aire totale du spectre.

En utilisant le programme Focus 1.0 [210], les spectres Raman moyennés ont été décomposés sur la totalité de leur gamme spectrale ( $15-1100\text{cm}^{-1}$ ) en utilisant une fonction log-normale pour le pic Boson et des fonctions gaussiennes pour le reste de la gamme de nombres d'ondes. Les spectres obtenus sont considérés comme équivalents au spectre expérimental si l'écart entre la somme des fonctions et la courbe expérimentale ( $\chi^2$ ) est inférieure à 0,05. Plus cette valeur tend vers zéro plus le spectre décomposé se rapproche du spectre expérimental.

Un total de dix fonctions a été utilisé pour décomposer les spectres des systèmes TTZx, TTxNy et TGZx. Neuf fonctions gaussiennes et une fonction de type log-normal, qui ont été attribuées basé sur nos connaissances de la structure des phases cristallines. Chacune des bandes a été corrigée du facteur de Bose-Einstein (exemple de TTZ20 figure II-4). La décomposition de chaque système est présentée en figure II-5 avec respectivement 20%mol de ZnO et  $\text{NbO}_{2,5}$ , c'est-à-dire TTZ20, TGZ20 et TTN20 selon la notation définie en paragraphe II.2.1.

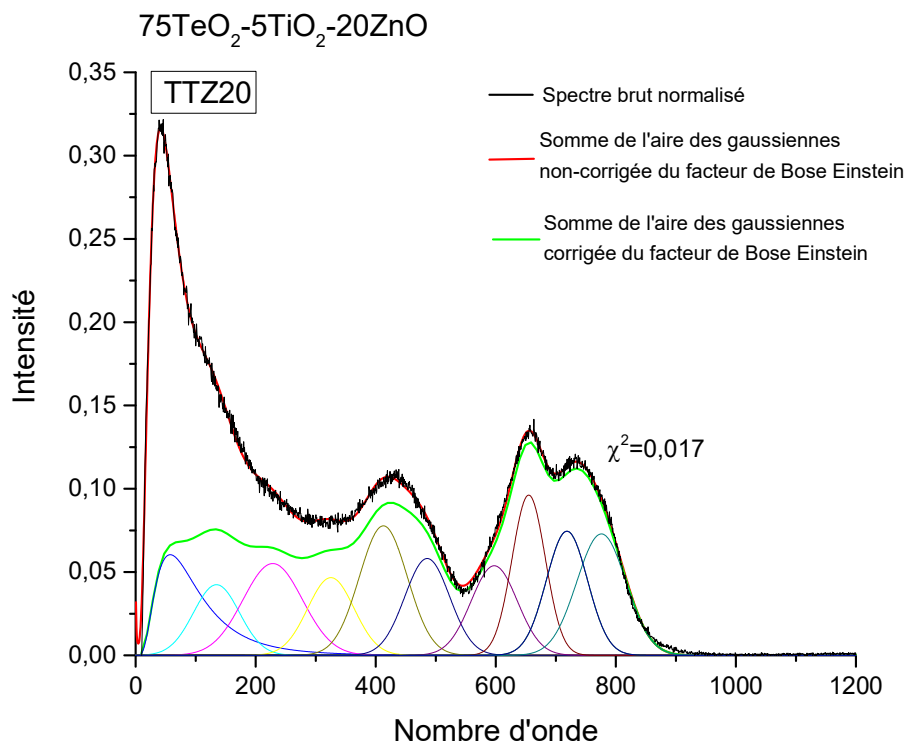
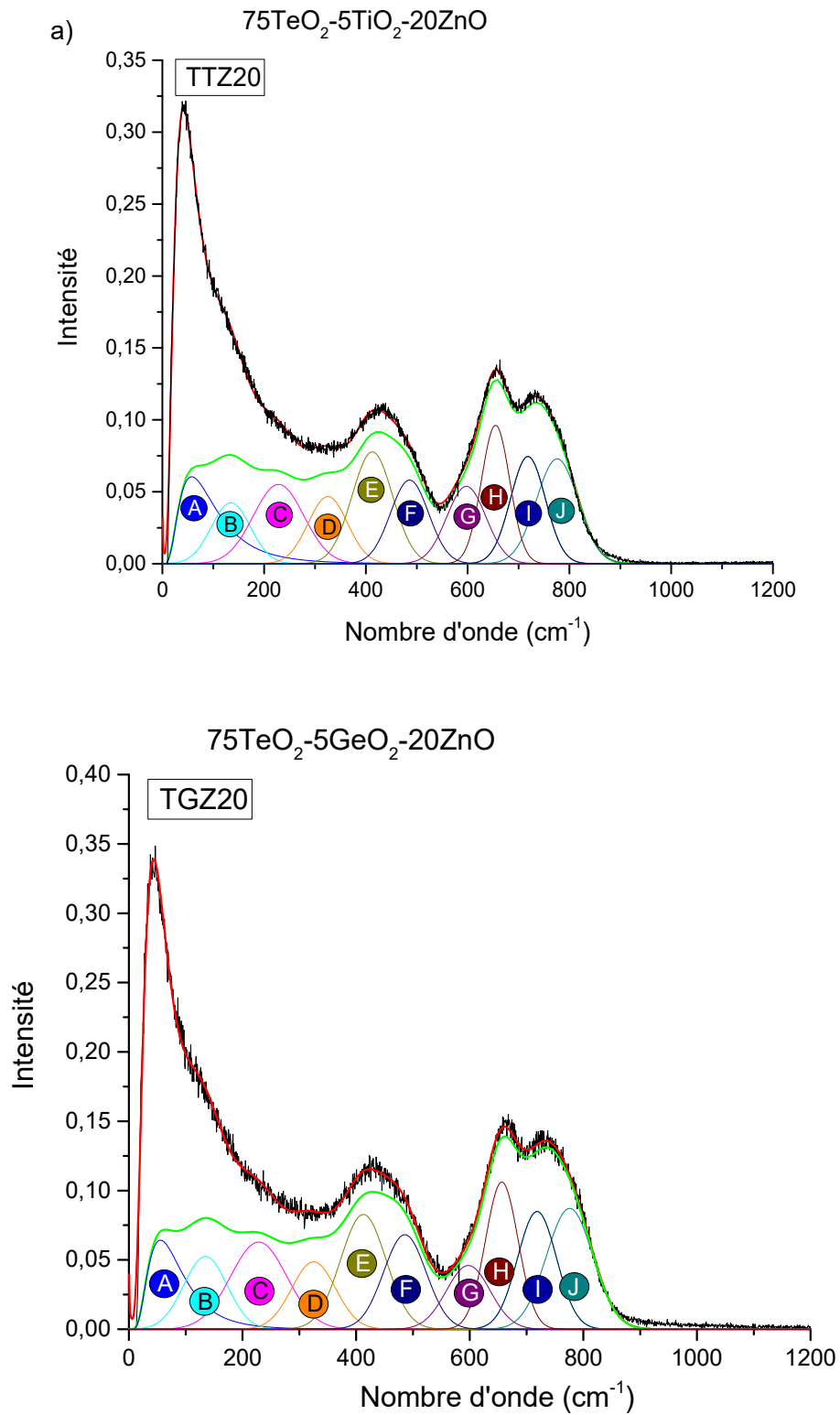


Figure II-4 : Exemple de l'échantillon TTZ20 à température ambiante de la décomposition des 10 fonctions corrigées du facteur de Bose Einstein et somme de la modélisation corrigée et non corrigée de ce facteur



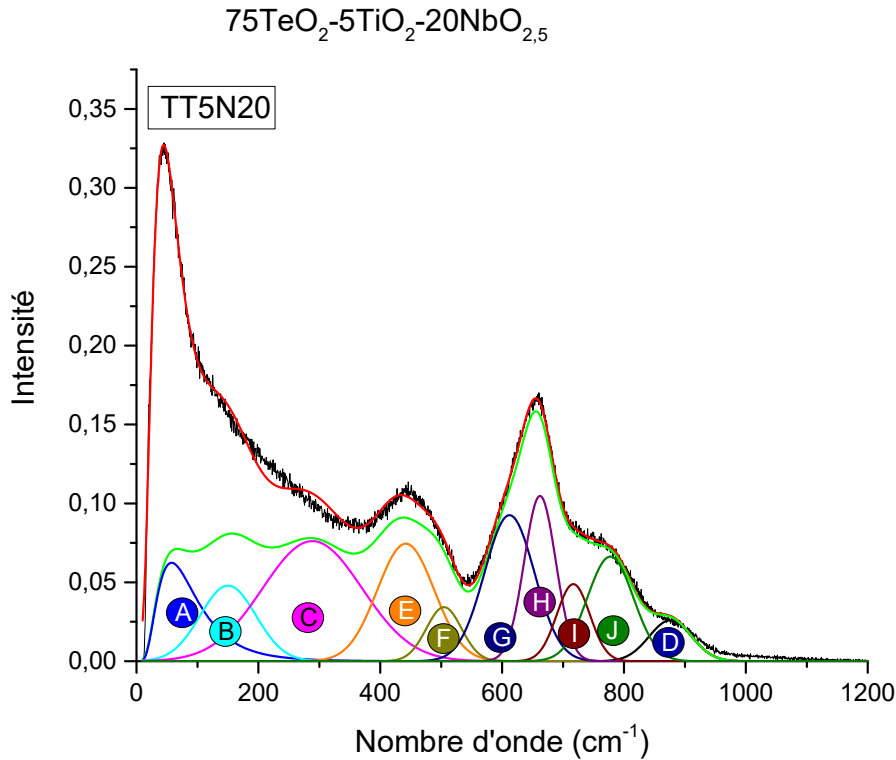


Figure II-5 : Exemple de décomposition spectrale des verres a) TTZ20 ; b) TGZ20 ; c) TTN20

Il est possible de voir que les décompositions spectrales des systèmes TTZx et TGZx sont identiques. Pour TTxNy, la gaussienne D n'est pas aux mêmes fréquences à cause de différence de modificateur utilisé.

Le recouvrement des bandes étant très important, il a été choisi de fixer les largeurs à mi-hauteur et les positions (à  $I_{\text{max}}$ ) de l'ensemble des fonctions Gaussiennes ainsi seule l'intensité est ajustée. La fonction log-normal est quant à elle laissée libre sur les trois paramètres (position, largeur à mi-hauteur et intensité). Les valeurs de fréquences des bandes et des largeurs à mi-hauteur des systèmes TTZx et TGZx ont été fixées dans un premier temps par des comparaisons à la littérature [24] puis ajustées à température ambiante. Les fréquences et largeurs à mi-hauteur des spectres Raman du système TTxNy ont été basés sur nos simulations des spectres Raman des systèmes TTZx et TGZx et ensuite ajustés.

### II.3.4. Mesures des propriétés mécaniques

Les propriétés élastiques des verres ont été déterminées expérimentalement à l'aide de trois techniques, par échographie ultrasonore pour les mesures à température ambiante, par la technique d'excitation par impulsion et par spectrométrie Brillouin pour les mesures en fonction de la température. Ces différentes techniques sont décrites dans la suite de ce paragraphe.

#### II.3.4.a. Technique d'excitation par impulsion

Les expériences d'excitation par impulsions ont été menées en collaboration avec Fabrice Célerié de l'Institut de Physique de Rennes.

### II.3.4.a.i. Principe

Le principe de cette technique repose sur le fait que si l'on connaît la fréquence de résonance d'un échantillon, ses dimensions et sa masse alors il est possible de déterminer son module d'Young, son module de cisaillement, son coefficient de Poisson et son coefficient d'amortissement.

Pour déterminer la fréquence de résonance de l'échantillon, on va analyser la vibration résultante produite par un choc mécanique de faible ampleur grâce à un petit marteau, une bille ou un système de frappe automatique. La vibration résultante sera enregistrée par différents moyens (capteur piézo-électrique, microphone, laser-vibromètre ou accéléromètre).

Cette technique permet ainsi d'étudier l'évolution des propriétés élastiques en fonction de la température.

### II.3.4.a.ii. Frottement interne

Le frottement interne IF (ou capacité d'amortissement) est la réaction de dissipation de l'énergie élastique dans un corps solide soumis à des contraintes mécaniques. Elle peut être mise en évidence de deux manières : par l'échauffement du corps soumis à des contraintes périodiques ou par l'atténuation des oscillations du corps vibrant sans contrainte externe.

Dans le cas du matériau en vibration, l'amortissement est causé par le frottement interne du matériau qui est, en général, défini par une décroissance logarithmique  $\delta$  des oscillations de vibrations. Le signal obtenu par cette technique peut donc être décrit par une fonction sinusoïdale amortie en fonction du temps (Figure II-6)

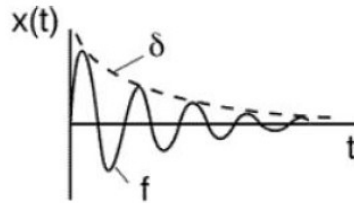


Figure II-6 : Amortissement d'un signal vibratoire

L'amplitude résultante des vibrations peut ainsi se calculer de la manière suivante :

$$A(t) = A_0 e^{-\delta t} \sin(\omega t + \varphi)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence de résonance de l'échantillon,  $A_0$  l'amplitude maximale et  $\delta$  la décroissance logarithmique ;  $\delta = kt$ ,  $k$  étant l'amortissement exponentiel de l'oscillation.

L'énergie d'absorption diffère selon le matériau étudié ainsi l'amortissement de l'oscillation est lui aussi différent. L'amortissement possède différentes origines microstructurales suivant le matériau étudié, et peut être décrit comme un réarrangement des défauts dans sa structure cristalline, ou à l'échelle locale dans le verre.

Il est important de noter que  $k$  dépend aussi de la taille de l'échantillon, il faut donc que les échantillons étudiés soient de taille équivalente pour comparaison.

### II.3.4.a.iii. Montage expérimental

Ce montage spécifique, consiste à placer l'échantillon ( $30 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  dans notre cas) entre des fils de platine en configuration de torsion, soit avec les fils de platines perpendiculaires l'un à l'autre pour déterminer conjointement le module d'Young et le module de cisaillement. Les fils de platine sont placés au niveau des noeuds de l'échantillon ce qui correspond aux zones qui vibrent le moins, de façon à perturber le moins possible les vibrations.

L'échantillon est alors mis dans un four pouvant monter en température jusqu'à 1050°C. Un projectile à pointe fine automatisé est placé au dessous de l'échantillon en regard de l'anti-noeud afin d'obtenir un signal maximal, cette zone étant la région qui vibre le plus. Un thermocouple permet de contrôler la température exacte au niveau de l'échantillon et un microphone placé au dessus permet d'enregistrer le son produit par la vibration de l'échantillon quand le projectile vient le percuter (figure II-7).

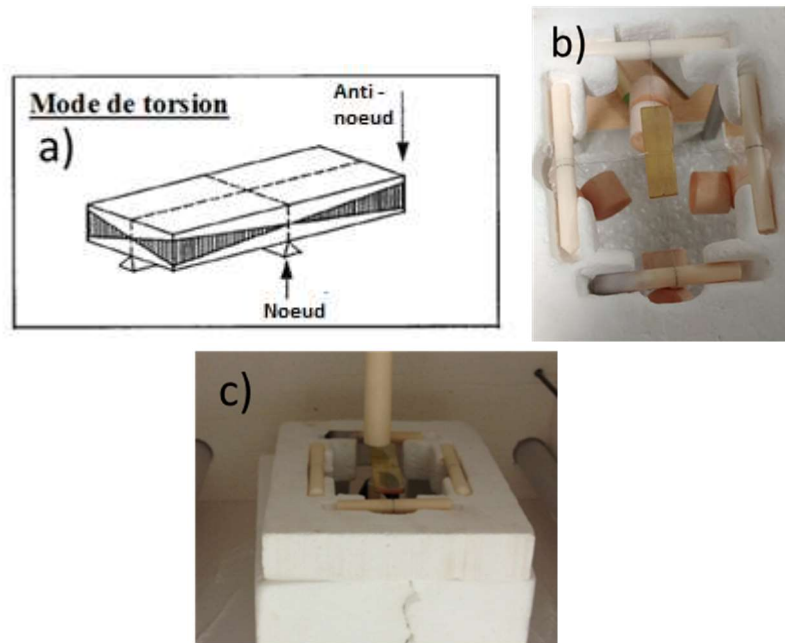


Figure II-7 : a) Représentation des nodes et anti-nodes en mode de torsion, b) photographie de l'échantillon placé entre les fils de platine, c) photographie de l'échantillon dans le four

Le four et le microphone sont connectés à une station de traitement munie du logiciel d'analyse RFDA (Resonance Frequency and Damping Analysis). A partir des données en température et du son enregistré ce logiciel permet d'appliquer une transformée de Fourier et d'obtenir la fréquence de vibration de l'échantillon. Les différentes fréquences de résonances de l'échantillon sont facilement déterminées par des pics distincts lus sur le spectre de fréquence donné par le logiciel (figure II-8).

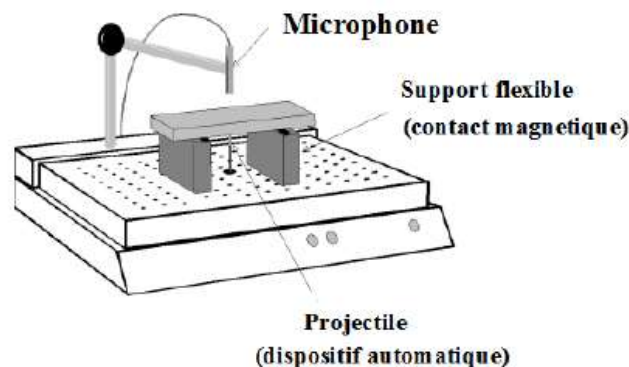


Figure II-8 : Montage utilisé pour les mesures par technique de résonance

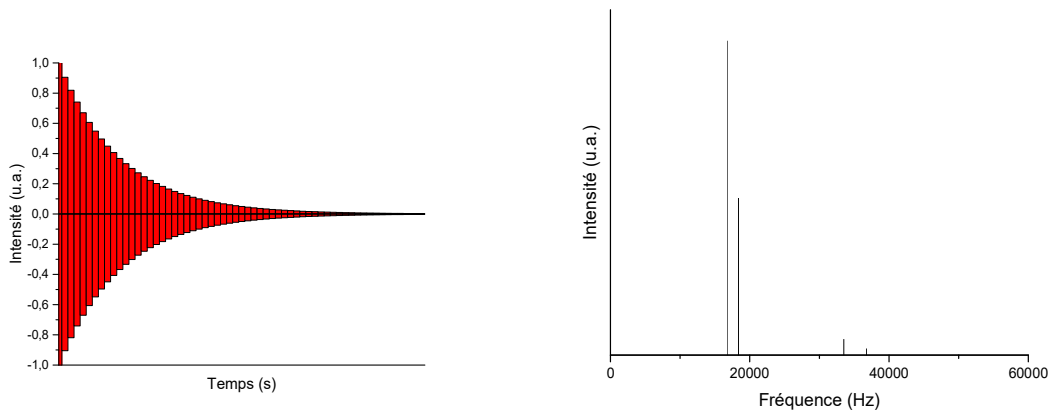


Figure II-9 : a) Vibration de l'échantillon en fonction du temps ; b) Fréquences de vibration après la transformée de Fourier sur le logiciel RFDA [203]

Les expériences ont été faites en fonction de la température de façon dynamique avec une montée en température de 10°C/min jusqu'à la perte totale du signal (T<sub>g</sub>+10 à 20°C suivant l'échantillon). La vitesse de frappe du marteau n'était pas la même en fonction de la température : à basse température, la vitesse de frappe était d'une frappe toutes les minutes, et aux alentours de la température de transition vitreuse la vitesse de frappe a été ajustée en fonction de l'aptitude du matériau à répondre aux sollicitations pour pouvoir obtenir le plus de points possibles. La vitesse à ces températures était aux alentours d'une frappe toutes les 5 à 10 secondes.

#### II.3.4.a.iv. Obtention de résultats

Le mode de torsion permet d'obtenir dans un même temps la fréquence (figure II-9.b) de vibration de torsion (le pic le plus intense) et la fréquence de flexion (le deuxième pic le plus intense), et ce tout au long de la mesure (Figure II-10)

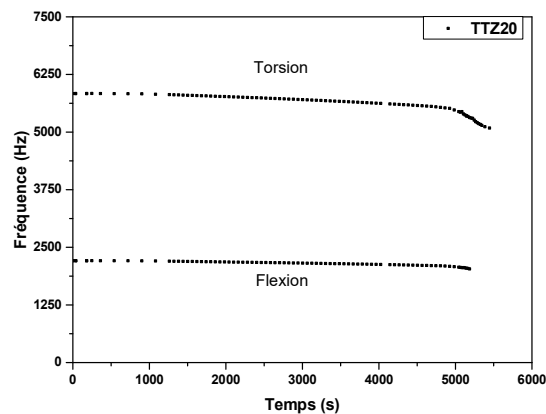


Figure II-10 : Exemple de fréquence de flexion et de torsion en fonction du temps pour l'échantillon TTZ20.

Le logiciel permet, en entrant les dimensions de l'échantillon, sa masse volumique, son coefficient de dilatation (facultatif pour des expériences à basse température) et en choisissant la fréquence de torsion et la fréquence de flexion, de calculer le module d'Young et le module de cisaillement avec les formules suivantes :

$$E = \left( \frac{m \cdot f_f^2}{b} \right) \cdot \left( \frac{L^3}{t^3} \right) \cdot T_1$$

$$G = \frac{4 \cdot L \cdot m \cdot f_t^3}{b \cdot t} \cdot \left[ \frac{B}{1 + A} \right]$$

Avec E : module d'Young (Pa)

G : module de cisaillement (Pa)

M : masse de la barre (g)

L : longueur de la barre (mm)

b : largeur de la barre (mm)

t : épaisseur de la barre (mm)

$f_f, f_t$  : fréquences de flexion et de torsion respectivement (Hz)

$T_1$  : facteur de correction sur la fréquence de flexion qui tient en compte de l'épaisseur infinie de la barre (correction de Timostiento), du coefficient de Poisson, etc.

B : facteur de correction

et A : facteur de forme dépendant de la géométrie de l'échantillon

Un exemple de l'évolution de E et G en fonction de la température est montré en figure II-11. En étudiant des verres de silice, *Mezeix et al.* [202] ont proposé deux modèles pour analyser le comportement des propriétés mécaniques des verres de part et d'autre de  $T_g$ . Pour des températures inférieures à  $T_g$ , le modèle utilisé pour l'analyse des données est celui proposé par l'équation de *Wachtman et al.* [211] (équation II-1) et après la température de transition vitreuse le modèle utilisé est celui proposé par l'équation de *Rouxel et al.* [163] (équation II-2). L'intersection de ces deux courbes calculées permet d'obtenir une valeur de  $T_g$  que nous appellerons  $T_{gRFDA}$  obtenu pour E et pour G.

$$G = G_{0K} - BT \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right) \quad \text{Équation II-1}$$

$$G = G_{Tg} \left(\frac{Tg}{T}\right)^\alpha \quad \text{Équation II-2}$$

Avec  $G_{0K}$  le module de cisaillement à 0K,  $G_{Tg}$  la valeur du module de cisaillement à  $T_g$  et  $\alpha, T_0$  et B des constantes.

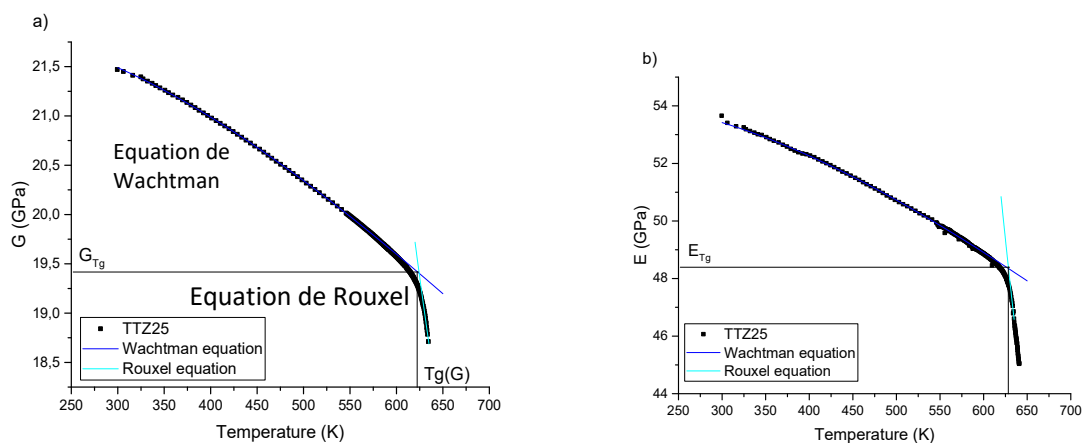


Figure II-11: Exemple du a) module de cisaillement et du b) module d'Young obtenu expérimentalement et leurs simulation en fonction de la température pour l'échantillon TTZ25.

Pour pouvoir comparer l'évolution des propriétés mécaniques après  $T_g$ , il est important de calculer la constante  $\alpha$  de l'équation de la loi de puissance. Pour cela, E et G sont corrigés en utilisant le  $T_{gRFDA}$  et la valeur de E ou G obtenus en figure II-11.

Le coefficient  $\alpha$  (la puissance dans l'équation de Rouxel (équation 2)), qui correspond à la vitesse de ramollissement du verre, est corrélé à l'indice de fragilité du liquide [202] et est alors extrait en mesurant la pente de la courbe obtenue après avoir tracé le logarithme des courbes  $G/G(T_g)=f(T_g/T)$  ou  $E/E(T_g)=f(T_g/T)$  (figure II-12) à des températures supérieures à  $T_g$  (ou inférieures à 1 dans le graphique obtenu).

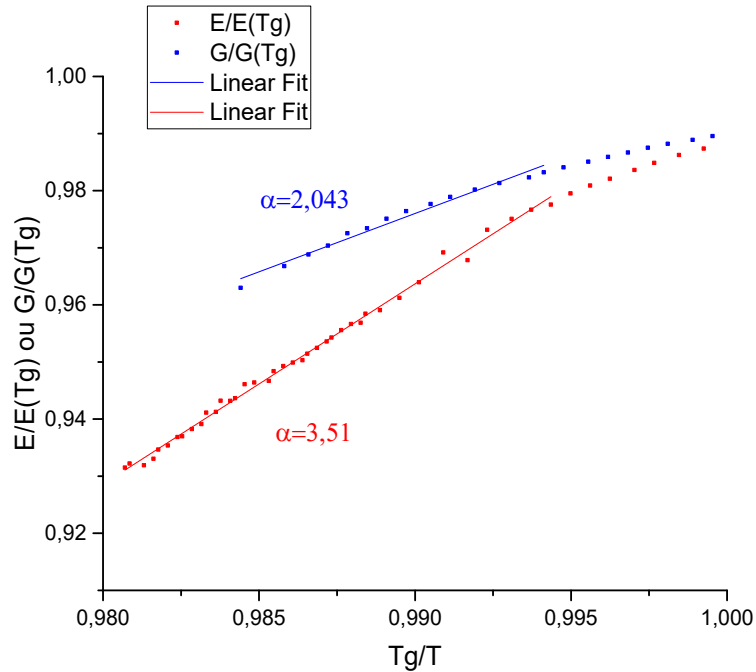


Figure II-12: Exemple de  $G/G(T_g)=f(T_g/T)$  et  $E/E(T_g)=f(T_g/T)$  pour TTZ25

### II.3.4.b. Mesures de coefficients de dilatation

Les mesures de coefficient de dilatation ont été effectuées à l'Institut Physiques de Rennes en partenariat avec Fabrice Célarié et Yann Gueguen. La dilatation thermique correspond à l'expansion à pression constante du volume d'un corps occasionné par une augmentation de la température. Cette valeur est d'une extrême importance lorsque les propriétés du verre en fonction de la température sont mesurées, étant donné que la taille de l'échantillon est utilisée comme paramètre pour les calculer. Le coefficient de dilatation doit être utilisé pour corriger les valeurs mesurées de E et G.

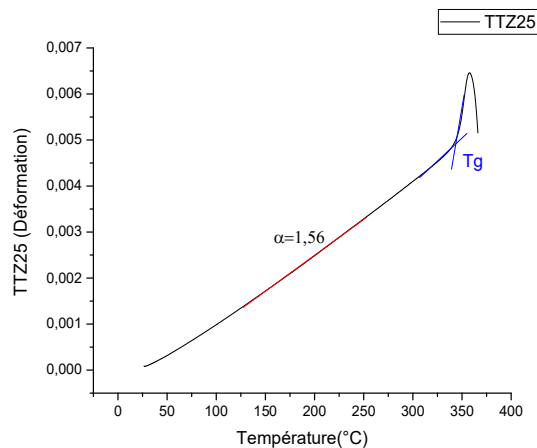


Figure II-13 : Evolution du coefficient de la déformation pour le verre TTZ25



Deux valeurs peuvent être tirées d'une courbe de déformation de l'échantillon en fonction de la température (figure II-13) : le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$ , calculé grâce à la pente de la déformation en fonction de la température avant la température de transition vitreuse et la température de transition vitreuse qui correspond au changement de régime de la déformation avec la température.

Les mesures ont été menées avec un dilatomètre L75HS1400C Platinum Series de marque Linseis au-delà de la transition vitreuse des verres étudiés avec une rampe de 5°C/min.

### II.3.4.c. Diffusion Brillouin

Comme expliqué précédemment, la diffusion Brillouin est un phénomène physique de diffusion inélastique de la lumière.

Léon Brillouin montra en 1922 [206] que la diffusion de la lumière par les ondes acoustiques causées par l'agitation thermique s'accompagne d'un changement de fréquence lumineuse. En effet, sous l'effet de la température, les molécules constituant le milieu subissent une agitation thermique et effectuent de petits déplacements autour de leur position d'équilibre. Les phonons ainsi créés se couplent entre eux et modifient l'indice de réfraction du milieu créant ainsi des ondes acoustiques de très faibles amplitudes. Par conséquent, lorsqu'une onde électromagnétique se propage, elle est diffusée dans toutes les directions par ces ondes acoustiques, engendrant un décalage en fréquence de la diffusion Brillouin.

La diffusion Brillouin peut être vue comme la diffraction de la lumière incidente par les « réseaux » créés par les ondes sonores (phonons). Dans un solide isotrope tel que le verre, il existe seulement deux modes acoustiques et les raies Brillouin consistent en 2 doublets (composantes longitudinales et transversales) placés symétriquement de part et d'autre de la fréquence incidente. Les composantes longitudinales correspondent à la configuration où la polarisation de la lumière incidente est la même que la lumière diffusée.

Dans ses principes, la diffusion Brillouin est tout à fait semblable à la diffusion Raman, changeant seulement par les ordres de grandeurs des décalages (figure II-2), ce qui implique des appareillages différents pour analyser les spectres diffusés. La différence d'ordre de grandeur signifie aussi que les informations tirées de la spectrométrie Brillouin donne des informations à plus longue distance que la spectrométrie Raman, soit un ordre à distance intermédiaire voire à longue distance.

La diffusion Brillouin, ou plus précisément la fréquence Brillouin ( $\nu_B$ ) est proportionnelle à la vitesse des ondes transversales et longitudinale ( $V_L$ ) dans le verre, et par ce biais à leurs propriétés élastiques. L'énergie de sollicitation très importante de la technique Brillouin (de l'ordre du GHz) fait que les propriétés élastiques tirées de ces résultats sont affranchis de l'amortissement des ondes acoustiques par le réseau dans le verre, contrairement aux vitesses des ondes sonores calculées à partir des résultats de RFDA.

$$V_L = \frac{488 \cdot \nu_B}{n}$$

#### II.3.4.c.i. Montage expérimental ARABICA

ARABICA (Associated Raman Brillouin Calorimetry, ou Calorimétrie associée Raman et Brillouin), est un montage qui combine un calorimètre (PerkinElmer DSC 8500), un monochromateur Horiba avec un détecteur CCD Sincerity UV-VIS ( $\lambda=488\text{nm}$  pour ce travail) pour obtenir des spectres Raman et un interféromètre Fabry-Perot « TDP-2 HC » (Instrument scientifiques JRS) pour mesurer la signature Brillouin des échantillons (figure II-14) [212]. Ce

montage a été utilisé en collaboration avec Dominique de Ligny de l'Institute of Glass and Ceramics à Erlangen, en Allemagne.

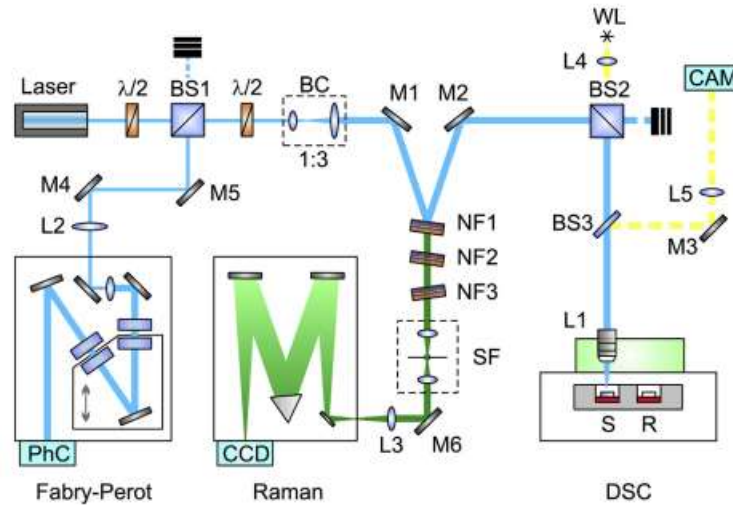


Figure II-14 : Schéma du montage expérimental ARABICA. Les abréviations utilisées dans cette figure : M1...M6- miroirs ; L1...L5-lentilles ; NF1...NF3-Filtre notch ; BS1...BS3- Beam splitter ; BC-collimateur de faisceau ; SF- filtre spatial ; WL- LED de lumière blanche ; S- échantillon ; R référence.

Le montage, unique, permet de calculer simultanément les spectres DSC, Raman et Brillouin. L'échantillon, placé dans la cellule de DSC (S), est chauffé à 10°C/minutes jusqu'à la perte du signal expérimental Raman (à environ  $T_g+70-80^\circ\text{C}$  suivant l'échantillon). Les spectres ont été pris de façon dynamique, toutes les 30 secondes avec un temps d'acquisition de 10 secondes. La puissance du laser a été modifiée grâce à un polariseur pour éviter la cristallisation de l'échantillon, le laser utilisé étant à 488nm.

En utilisant un montage expérimental associant DSC et spectrométrie Raman, cela permet de mesurer les différentes propriétés du même échantillon et dans des conditions identiques. Les résultats de spectrométrie Raman et de DSC obtenus ont ensuite été comparés à ceux obtenus précédemment, montrant un comportement identique, validant de ce fait le montage expérimental. Les spectres Brillouin ayant été obtenus à l'aide d'un montage expérimental avec une géométrie en rétrodiffusion seuls les modes longitudinaux des spectres ont pu être observés et donc seules les composantes longitudinales ont pu être calculées.

#### II.3.4.d. Mesures de viscosité par indentation

La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation (pénétration d'un poinçon). La dureté se mesure sur différentes échelles selon le type de matériau considéré.

Un essai d'indentation consiste à enfoncer un indenteur, dont les propriétés mécaniques et la géométrie sont connues, dans un matériau afin de le caractériser mécaniquement (module d'élasticité, dureté, ...). Les analyses de dureté permettent de déterminer une propriété du matériau, la dureté, qui correspond au rapport de la charge maximale  $P_0$  sur une surface caractéristique de l'empreinte (surface projetée, surface réelle...). La dureté peut être exprimée dans différentes échelles (Meyer HM, Vickers HV, Brinell HB, Rockwell HR...) suivant la géométrie et la nature de l'indenteur, ou le protocole de chargement/déchargement utilisé. Un essai à charge imposée, illustré sur la Figure II-15, se décompose en trois phases :

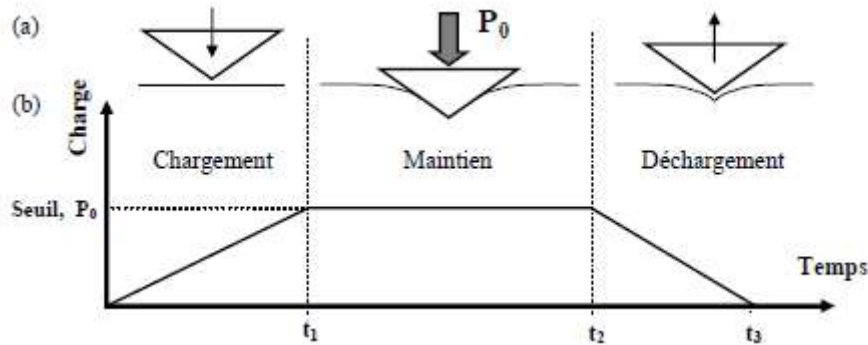


Figure II-15 : Description d'un essai d'indentation piloté en effort (vitesse de chargement et déchargement constantes). (a) mouvement de l'indenteur et interaction avec la matière, (b) Charge en fonction du temps

- Le chargement : une fois le contact établi, la charge imposée est progressivement augmentée, l'indenteur s'enfonce jusqu'à atteindre un seuil correspondant à un effort maximum ou un déplacement maximum.
- Maintien : la charge maximale est maintenue pendant la durée voulue.
- Le déchargement : la charge est progressivement diminuée jusqu'à l'annulation de celle-ci, c'est-à-dire la fin du contact entre l'indenteur et l'échantillon.

Selon le type de protocole appliqué, le chargement et le déchargement peuvent être contrôlés en effort ou en déplacement, de même que le seuil imposé en fin de chargement et lors du maintien peut être un effort ou un déplacement. Par abus de langage, le chargement et le déchargement sont également respectivement appelés charge et décharge.

La caractérisation mécanique du matériau au moyen d'un protocole expérimental d'indentation peut se faire de plusieurs manières. On peut simplement étudier la géométrie de l'empreinte laissée par l'indenteur sur la surface, on parle alors d'essai de dureté, ou bien étudier la variation des paramètres charge et déplacement au cours d'une expérimentation, on parle alors d'essai d'indentation instrumentée.

L'institut Physiques de Rennes, où les mesures ont été menées a développé un équipement opérant dans la gamme de micro indentation avec des charges appliquées allant de 0,01 à 15N, consistant en une chambre chaude équipée avec un tube d'alumine et un indenteur de saphir. Cet équipement est situé dans une zone libre de vibration et de perturbations liée à l'air environnant. La charge est appliquée en utilisant un actuateur piézoélectrique, et la profondeur de pénétration est mesurée avec un capteur capacitif d'une résolution de 10nm. La charge appliquée ne fluctue pas à plus de 12mN. La chambre chaude peut aller jusqu'à des températures de 1473K avec une stabilité thermique de 1K.

Le coefficient de viscosité ( $\eta$ ) a été estimé grâce aux expériences d'indentation avec une charge constante ( $P$ ) de 12,5N à l'aide d'un indenteur sous forme sphérique (rayon de 750 $\mu$ m) par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{3P}{16\sqrt{R}} \left( \frac{d(u^{\frac{3}{2}}(t))}{dt} \right)^{-1}$$

Avec  $u$  la profondeur de pénétration.

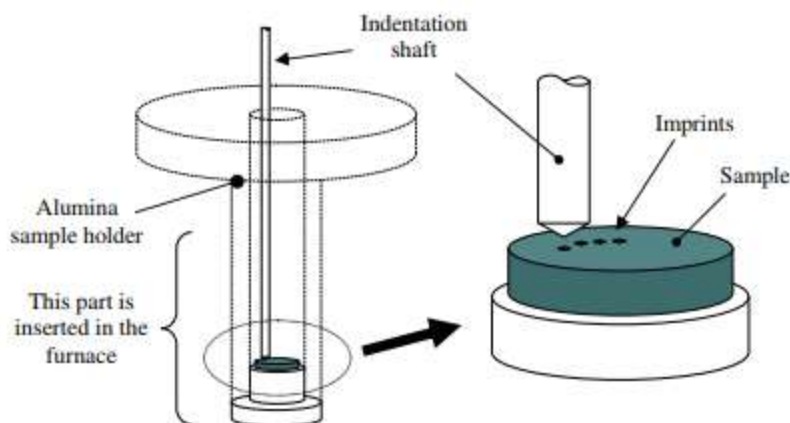


Figure II-16 : Illustration du tube d'alumine. Il est important de noter que si l'indenteur n'est pas au centre de l'échantillon, il est possible de faire plusieurs tests.

La charge a été maintenue assez longtemps pour s'assurer d'être en régime stationnaire pour chaque mesure au-dessus de  $T_g$  pour être sûr de se situer dans le régime stationnaire. Ces mesures ont été faites avec une rampe de température de  $5^\circ\text{C}$  à partir de la température de transition vitreuse jusqu'à ce que l'échantillon devienne trop liquide.

### II.3.5. Mesures des propriétés optiques

#### II.3.5.a. Spectre optique de transmission UV-Vis-NIR

Les spectres d'absorption des verres ont été mesurés sur des pastilles polies optiques. Plusieurs propriétés optiques peuvent être déterminées à partir du spectre d'absorption d'un matériau dans la région de l'ultra-violet (UV) au proche infrarouge (NIR). La principale information que l'on peut déduire est la gamme spectrale dans laquelle le matériau est transparent et il est notamment possible d'extraire le gap optique du matériau. Par ailleurs, l'indice de réfraction de ce dernier, qui représente une des propriétés optiques fondamentales, peut aussi être déterminé assez précisément.

L'indice de réfraction augmente en principe avec une augmentation de la polarisabilité des ions et avec la présence éventuelle d'atomes présentant une paire électronique libre. Il peut être obtenu dans la zone transparente du verre sur les données de transmission optique grâce à l'équation suivante :  $T=2n/(n^2+1)$ , avec  $T$  le coefficient de transmission et  $n$  l'indice de réfraction.

Il est important de noter que l'indice de réfraction calculé grâce à cette formule est légèrement sous-estimé étant donné que les réflexions multiples de la lumière aux interfaces air/verre sont négligées.

Les longueurs d'ondes marquant la fin de la fenêtre de transmission sont associées à l'énergie du band gap ( $E_g$ ), qui est gouverné par la composition chimique et l'ordre local de la structure du matériau. C'est pour cela que cette gamme de longueur d'onde peut être utilisée pour étudier les évolutions structurales du réseau vitreux.

Deux régions distinctes peuvent être tirées de cette zone de longueur d'onde : une région à plus basse énergie (la région Urbach) et une région à plus haute énergie (la région Tauc). L'énergie du band gap sépare alors ces deux régions (figure II-17).

La région de Urbach, ou la queue de Urbach est caractérisée par l'équation suivante :  $\ln(\alpha)/d(h\nu)=-1/kT$  avec  $k$  une constante [213]. La présence de cette région a été pour la

première fois rencontrée dans des cristaux ioniques sous désordre thermique. Cette région a aussi été observée pour des matériaux désordonnés par substitution et pour des matériaux ayant subi des dommages par radiation. Certains auteurs ont alors expliqué que la queue de Urbach était liée au désordre dans le matériau [214].

L'énergie d'Urbach (notée  $E_u$ ) correspond à la largeur de la queue. Plus le matériau est désordonné, plus il aura de grandes valeurs de  $E_u$ .

La seconde région, à plus haute énergie, nommée la région de Tauc [215], est associée à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans cette région, le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être exprimé sous la forme :  $(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - E_g)$  avec  $r$  correspondant à la nature de la transition :  $r=1/2$  pour une transition directe permise ou  $r=2$  pour une transition indirecte permise. L'énergie du band gap  $E_g$  peut être obtenue par extrapolation de la partie linéaire de Tauc traçant la courbe  $(\alpha h\nu)^r$  en fonction de l'énergie incidente d'un photon  $h\nu$ .

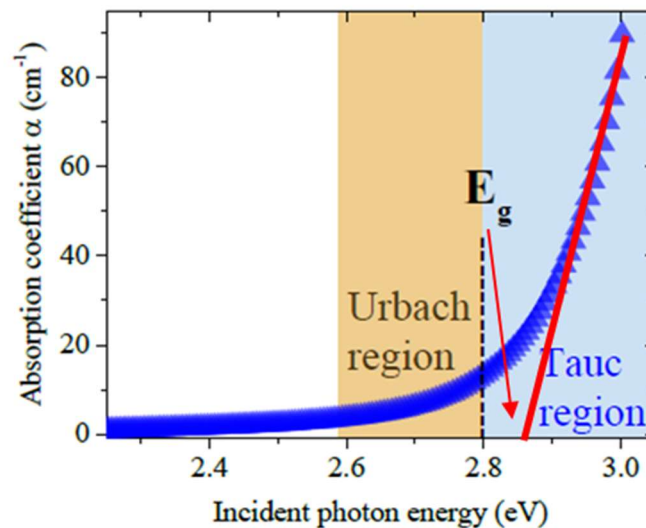


Figure II-17 : Exemple des longueurs d'ondes marquant la fin de la fenêtre de transmission dans un verre

Pour évaluer les propriétés de transmission optique des verres TTxNy, les spectres UV-Vis-NIR ont été mesurés à température ambiante sur des verres polis double face d'environ 1,5mm d'épaisseur sur la gamme de longueur d'onde 300 à 3300 nm (Varian Cary 5000). Leurs indices de réfraction, coefficient d'absorption, band gap optique et énergies d'Urbach ont ainsi été obtenus.

### II.3.5.b. Propriétés optiques non-linéaires de troisième ordre par la technique de Z-scan

Les travaux concernant les propriétés optiques non-linéaires de nos verres ont été menés en collaboration avec l'équipe de Tomokatsu Hayakawa du Nagoya Institute of Technology (NiTech) à Nagoya, au Japon.

La technique Z-scan a notamment permis de mesurer la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(3)}$  des verres TTxNy et TGZ.

Cette technique est basée sur la mesure de la lumière focalisée et transmise par les échantillons pour en extraire l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption non-linéaires. *Sheik-Bahae et al.* ont décrit cette technique et ses fondements théoriques [216].

En utilisant un laser gaussien dans une géométrie permettant une mise au point serrée (figure II-18), on peut mesurer la transmittance d'un objet non-linéaire à travers une ouverture finie (diaphragme dans figure II-18) dans le *champ lointain* en fonction de la position  $z$  mesurée autour du plan focal. Cette transmittance (Z-scan) est alors relié à la réfraction non-linéaire des échantillons. Assumons, par exemple, un matériau ayant un indice de réfraction non-linéaire négatif et une épaisseur faible. Ce matériau peut être regardé comme une lentille fine avec un point focal variable. Lorsqu'on commence le scan depuis une distance loin du point focal ( $z$  négatifs), l'irradiance du faisceau est faible et la réfraction non-linéaire est négligeable. De fait, la transmittance ( $D2/D1$  dans la figure II-18) reste environ constante. Lorsque l'échantillon est amené plus proche de la focale, l'irradiance du faisceau augmente causant une auto-modulation et une auto-focalisation de phase dans l'échantillon. Une auto-focalisation négative avant la focale de la lentille tend à collimater le faisceau, causant à un faisceau rétrécissant à l'ouverture, augmentant la transmittance mesurée. Lorsque le scan en  $z$  continue et que l'échantillon passe le point focal vers la droite ( $z$  positifs), une auto-défocalisation va augmenter la divergence du faisceau, amenant à l'élargissement au niveau de l'ouverture, et donc une diminution de la transmittance. Ceci suggère que rien ne se passe au moment où l'échantillon est au point focal de la lentille. Ces variations sont analogue au fait de placer une lentille fine au ou proche du point focal, résultant en des changements minimaux du schéma de champ lointain du faisceau. Le Z-scan est complété lorsque l'échantillon est bougé loin du point focal ( $z$  positifs) tel que la transmittance devient de nouveau linéaire. Un maximum de transmittance (peak) pré-focale suivi d'une transmittance minimum (valley) post-focale est la signature Z-scan d'un indice de réfraction non-linéaire négatif. A l'inverse, un indice de réfraction non-linéaire positif aura, avec la même analogie, une configuration opposée, valley-peak (figure II-20).

Il est important de garder à l'esprit que dans la description faites au-dessus, que seule la réfraction non-linéaire est considérée et aucune absorption non-linéaire (comme les multiphotons ou la saturation de l'absorption) n'est prise en compte. Qualitativement, l'absorption des multiphotons diminue le maximum de transmission (Peak) et augmente le minimum de transmission (Valley), alors que la saturation a les effets inverses. La sensibilité à la réfraction non-linéaire est entièrement due au diaphragme, et enlever ce diaphragme en élimine complètement les effets. Cependant, dans ce cas, le Z-scan va toujours être sensible aux effets non-linéaires d'absorption.

Pour s'affranchir de la dérive liée au changement de position de l'échantillon sur la zone de mesure, des mesures à basses énergies sont nécessaires. En effet, si l'énergie est assez faible, aucun effet non-linéaire ne sera présent et seule la dérive liée au déplacement de l'échantillon sera transmis. Ces mesures servent alors de ligne de base pour chaque Z-scan.

Pour mesurer le  $\chi^{(3)}$  en utilisant la technique de Z-scan, des pulsations d'un laser régénérateur Ti:sapphire (Spectra Physics, Hurricane) ont été employées à 800nm à 1kHz avec une pulsation de  $\sim 90$ fs de durée.

Une puissance moyenne de 250nW a été utilisée pour mesurer la réponse non-linéaire et une puissance de 2nW a été utilisée pour mesurer la ligne de base. Pour ajuster la puissance du laser initial, une combinaison de filtres a été effectuée. Une lentille ( $f=200$ mm) a été positionnée le long du trajet optique (axe  $Z$ ), et l'échantillon a été déplacé aux alentours de son point focal ( $Z=0$ mm), de  $Z=-25$ mm à  $Z=+25$ mm avec un pas de 0,5mm (figure II-18). A chaque pas, la transmittance optique a été mesurée avec des détecteurs (photodiodes en silicone Newport 2930-C/818-SL) avant et après le passage du faisceau dans l'échantillon (détecteurs D1 et D2 sur le schéma).

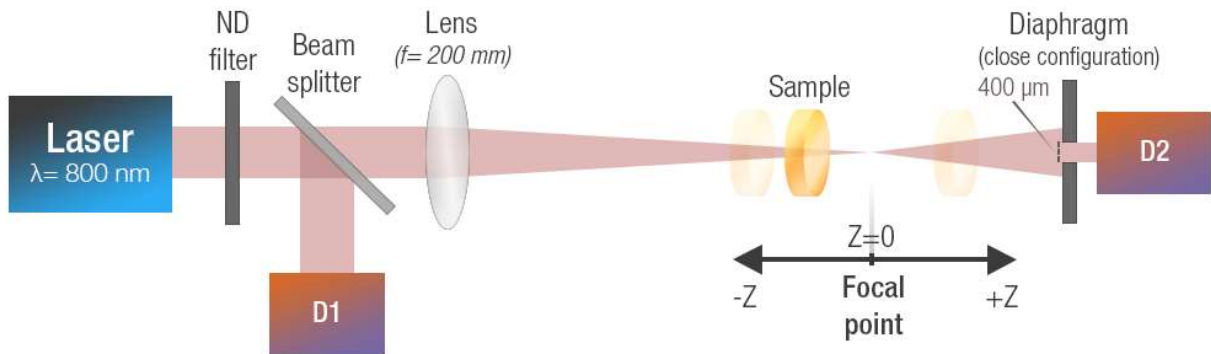


Figure II-18 : Schéma du montage Z-scan utilisé pour mesurer la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$

Le résultat de la mesure correspond à la moyenne de trois mesures réalisées en trois points distincts. Chaque résultat consiste en quatre mesures différentes : deux à 250nW et deux à 2nW (figure II-19). Les mesures pour une même énergie se font l'une avec un diaphragme devant le détecteur D2 (pinhole de taille 400  $\mu\text{m}$ ), appelée configuration **close**. l'autre sans diaphragme (configuration **open**). La configuration **close** est utilisée pour obtenir le coefficient non-linéaire  $\gamma$  alors que la configuration **open** permet l'évaluation de l'absorption non-linéaire  $\beta$  car la lumière transmise est insensible à la distorsion du faisceau [216]. Pour extraire le coefficient  $\gamma$ , il est nécessaire de corriger les mesures obtenues de la ligne de base et supprimer la contribution de l'absorption non-linéaire grâce à la formule suivante:

$$\gamma = \frac{Close_{250nW}}{Open_{250nW}} \cdot \left( \frac{Open_{2nW}}{Close_{2nW}} \cdot C \right) = \frac{Close_{250nW}}{Open_{250nW}} \cdot Corr$$

Avec Corr la correction liée à la dérive le long du déplacement sur l'axe z de l'échantillon. Une représentation de  $\gamma$  en fonction de la position de l'échantillon est présenté en figure II-20.

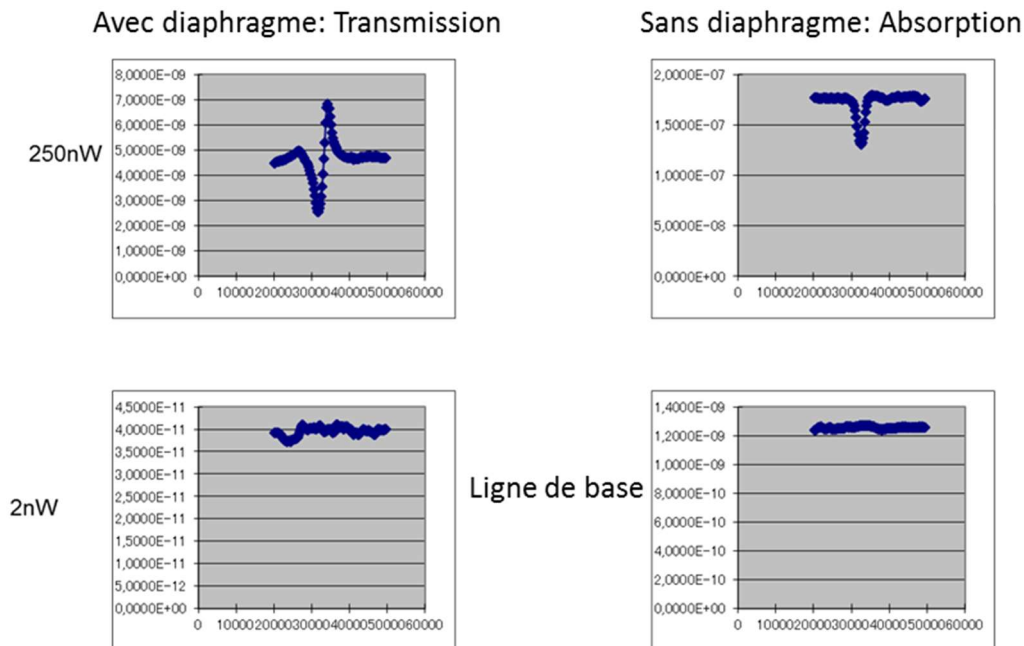


Figure II-19 : Exemple des quatre mesures nécessaires

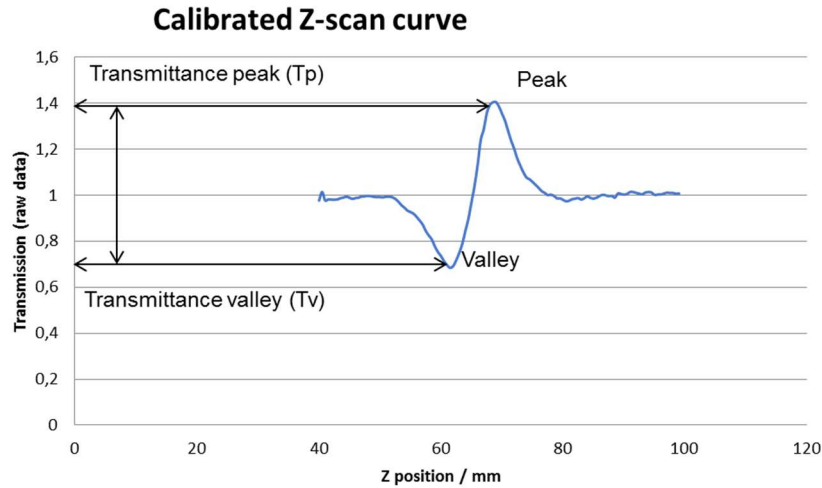


Figure II-20 : Exemple de transmission  $\gamma$  en fonction de la position de l'échantillon

Comme le faisceau utilisé n'est pas gaussien mais super gaussien, il n'est pas possible de fitter les résultats finaux pour obtenir la susceptibilité d'ordre 3  $\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{verre}}$  des échantillons. Une méthode comparative est donc utilisée. Pour ce faire, il est nécessaire de faire les mêmes mesures sur un échantillon de verre  $\text{SiO}_2$  qui servira de référence.

La formule pour estimer  $\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{verre}}$  a précédemment été publiée [12] :

$$\frac{\text{Re}(\chi^{(3)})(\text{TeO}_2)}{\text{Re}(\chi^{(3)})(\text{SiO}_2)} = \frac{\Delta\Phi_0(\text{TeO}_2)}{\Delta\Phi_0(\text{SiO}_2)} \cdot \frac{I_0(\text{SiO}_2)}{I_0(\text{TeO}_2)} \cdot \frac{L_{\text{eff}}(\text{SiO}_2)}{L_{\text{eff}}(\text{TeO}_2)} \cdot \frac{n_0^2(\text{TeO}_2)}{n_0^2(\text{SiO}_2)}$$

Avec  $\Delta\Phi_0$  l'automodulation de phase qui est proportionnelle à la différence  $\Delta T_{p-v}$  entre le maximum de transmittance  $T_p$  (p pour pic) et le minimum de transmittance  $T_v$  (v pour vallée) (figure II-20) ;  $I_0$  représente l'intensité incidente du faisceau laser ;  $L_{\text{eff}}$  l'épaisseur effective de l'échantillon et  $n_0$  l'indice de réfraction linéaire mesuré par ellipsométrie spectroscopique.

La valeur  $\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{SiO}_2}$  a été extraite d'une courbe de dispersion (figure II-21) établie par *Milam et al.* [182] qui ont décrit plus de 30 indices de réfraction non-linéaires de verre de silice à différentes longueurs d'ondes. Comme un laser de longueur d'onde 800nm est utilisé pour nos expériences de Z-scan, la valeur d'indice de réfraction à cette longueur d'onde a été utilisée ; comme montré en figure II-21, cette valeur est  $\sim 2,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ , ce qui équivaut à une valeur de  $\text{Re}(\chi^{(3)})$  de  $1,5 \cdot 10^{-14} \text{ esu}$ .



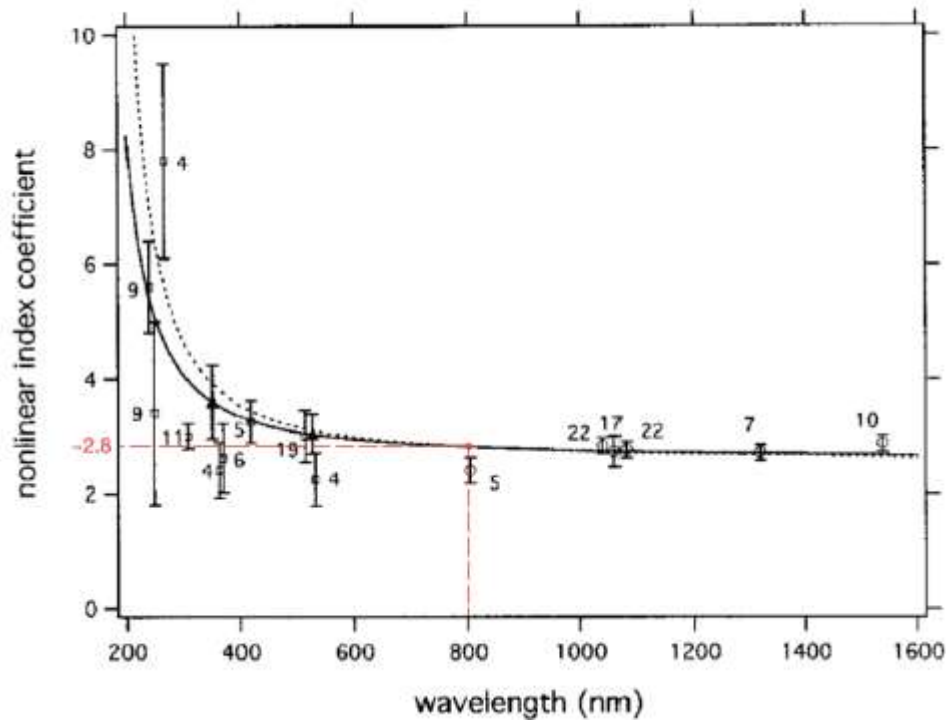


Figure II-21 : Dispersion des valeurs d'indices de réfraction non-linéaire pour les verres de silice. Les indices sont tracés avec un multiple de  $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ . Ce graphique est adapté de [182]

L'erreur liée aux valeurs de  $\chi^{(3)}$  a finalement été estimée pour prendre en compte la déviation des trois mesures du coefficient  $\gamma$  ainsi que les erreurs liées aux mesures d'indices de réfraction linéaire mesurés par infrarouge.

## II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les approches expérimentales utilisées pour l'étude des ternaires d'intérêt ont été résumées. Dans un premier temps les conditions expérimentales utilisées pour préparer les verres ont été décrites. Dans un second temps les techniques de caractérisation et les conditions expérimentales utilisées pour déterminer le domaine vitreux des verres TTxNy ainsi que la densité, la dilatométrie et les propriétés thermiques, structurales, et optiques de certains verres des trois ternaires ont été rapportées.

Une description détaillée des procédés de décomposition spectrale et les étapes de calcul des propriétés mécaniques ont été développées car ce sont des éléments fondamentaux pour la description des évolutions structurales et mécaniques des verres a ensuite été effectuée.

Pour finir les conditions de mesure et les principes fondamentaux des mesures optiques ont été présentées.



### III. Propriétés physiques et structurales

Ce chapitre présente les caractéristiques structurales et mécaniques des verres des trois ternaires  $\text{TTxNy}$ ,  $\text{TTZx}$  et  $\text{TGZx}$  ainsi que leurs caractérisations physiques et thermiques à température ambiante et en fonction de la température. Un intérêt particulier a été porté aux mesures en température autour de la transition vitreuse. L'aspect structural sera abordé par spectroscopie de diffusion Raman et l'aspect mécanique sera étudié par analyse de fréquence de résonance (RFDA) et diffusion Brillouin.

#### III.1. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Le système ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TTN), à notre connaissance n'a été étudié que par *Villegas al.* [26]. Cependant, peu de propriétés physiques sur ces verres ont été rapportées. C'est pourquoi il a été décidé d'effectuer une nouvelle détermination du domaine vitreux de ce ternaire et caractériser les propriétés physiques et structurales des verres.

##### III.1.1. Propriétés physiques

###### III.1.1.a. Domaine vitreux

Le diagramme ternaire obtenu à  $850^\circ\text{C}$  en trempe à l'air est représenté en figure III-1. Le domaine vitreux obtenu est plus large que celui obtenu par *Villegas et al.* [26] qui avaient obtenus leurs verres en faisant fondre 10g de composés purs dans des creusets en platine entre  $720$  et  $840^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes avant de les tremper sur une plaque en laiton préchauffée.

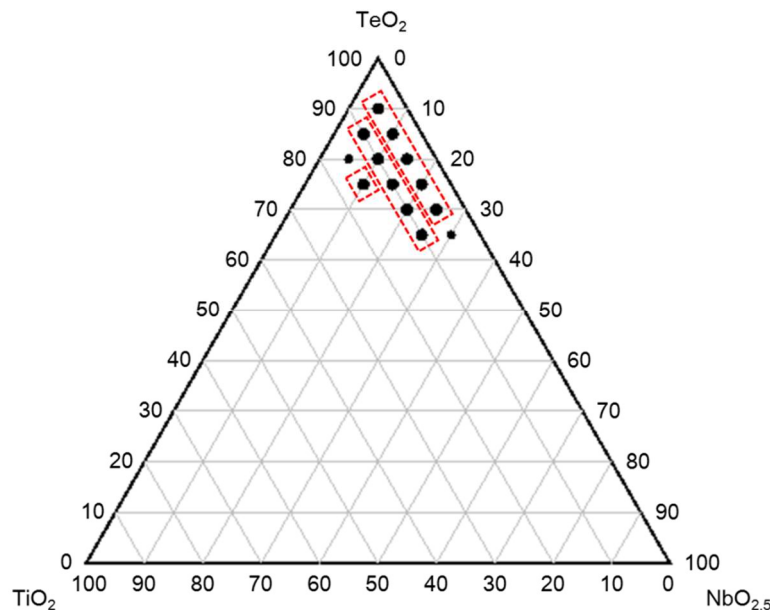


Figure III-1 : Diagramme ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Les points non-entourés n'ont pas été obtenus sous forme de pastille

###### III.1.1.b. Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le thermogramme obtenu par cette méthode permet de déterminer les températures caractéristiques des verres, comme expliqué dans le chapitre II.

Les courbes DSC obtenues pour le système TT5Ny sont rapportées figure III-2. Les valeurs des températures caractéristiques  $T_g$  et  $T_x$  des systèmes TT5Ny et TT10Ny sont présentées dans le tableau III-1 et en figure III-3

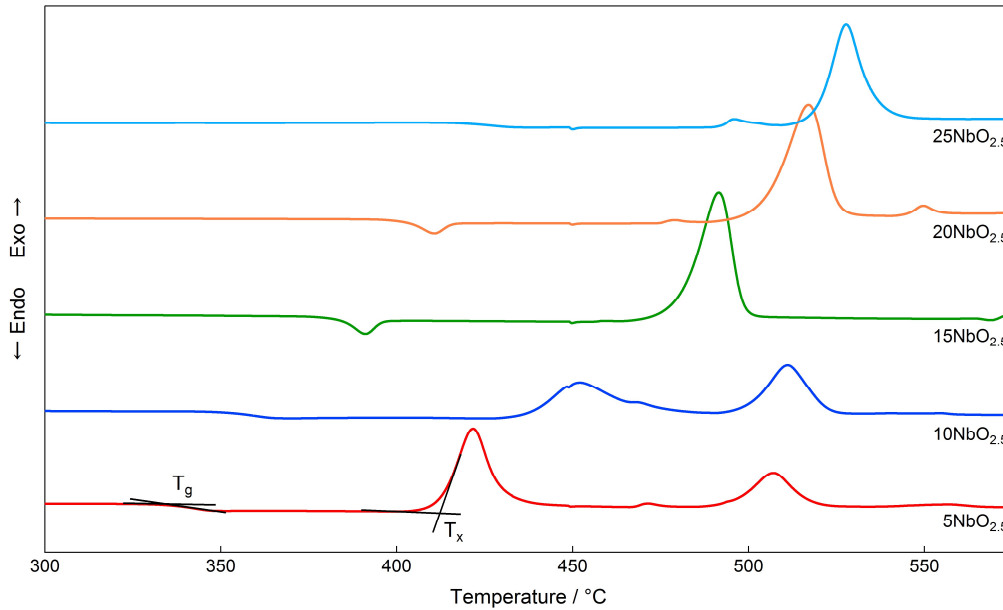


Figure III-2 : Courbes DSC des verres TT5Ny (avec  $y=5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25$ )

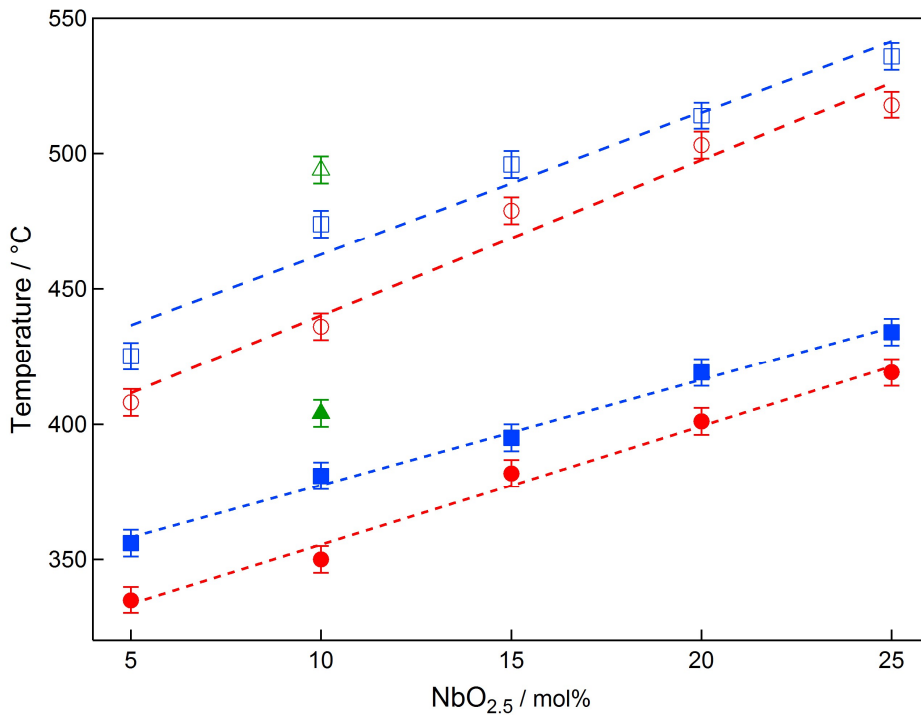


Figure III-3 : Evolution de  $T_g$  (●, ■, ▲) et  $T_x$  (○, □, △) pour les verres TT5Ny (● et ○), TT10Ny (■ et □), et TT15N10 (▲ et △)

Echantillons	$T_g (\pm 5^\circ\text{C})$	$T_x (\pm 5^\circ\text{C})$	$\Delta T (T_x - T_g) (\pm 10^\circ\text{C})$
TT5N5	335	408	73
TT5N10	350	436	86

TT5N15	382	479	97
TT5N20	401	503	102
TT5N25	419	518	99
TT10N5	356	425	69
TT10N10	381	474	93
TT10N15	395	496	101
TT10N20	419	514	95
TT10N25	434	536	102
TT15N10	404	494	90

Tableau III-1 : Température de transition vitreuse ( $T_g$ ), température de première cristallisation ( $T_x$ ), stabilité thermique  $\Delta T$  des verres du système  $TTxNy$

La température de transition vitreuse est un paramètre sensible à la modification de l'organisation du réseau vitreux, dépendant de nombreux paramètres structuraux (nombre et longueur des liaisons, ...). Lorsque le caractère ionique de la liaison entre l'oxygène et le cation diminue, la température de transition vitreuse augmente. Sur la base de ces considérations, l'augmentation de la température de transition vitreuse peut s'interpréter par l'introduction de liaisons plus fortes dans le réseau ou par une augmentation de la réticulation du réseau assurée par les cations.

Pour une composition constante en  $Nb_2O_5$ , la température de transition vitreuse augmente avec un ajout de  $TiO_2$ . Cette augmentation de température a été décrite de nombreuses fois dans la littérature, et est donc connue [23], [13], [24], [10], [169], [15].

Pour un taux de  $TiO_2$  constant, une augmentation linéaire de la température de transition vitreuse avec une augmentation de la concentration en  $NbO_{2,5}$  peut être notée.

La stabilité thermique  $\Delta T$  ( $T_g - T_x$ ) caractérise la résistance des verres à la dévitrification au cours d'un recuit.

Avec un ajout de  $TiO_2$ , la stabilité thermique de ces verres ne varie pas de façon importante, et peut avoir un effet presque négatif s'il est introduit en trop grande quantité (point TT15N10).

L'évolution de la stabilité thermique en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$  (figure III-4) montre qu'elle augmente avec un ajout maximum de 15% en  $NbO_{2,5}$  puis elle reste constante. Les stabilités thermiques maximales sont donc obtenues pour les séries  $TT5Ny$  et  $TT10Ny$  à partir d'une concentration de 15% molaire en  $NbO_{2,5}$ .

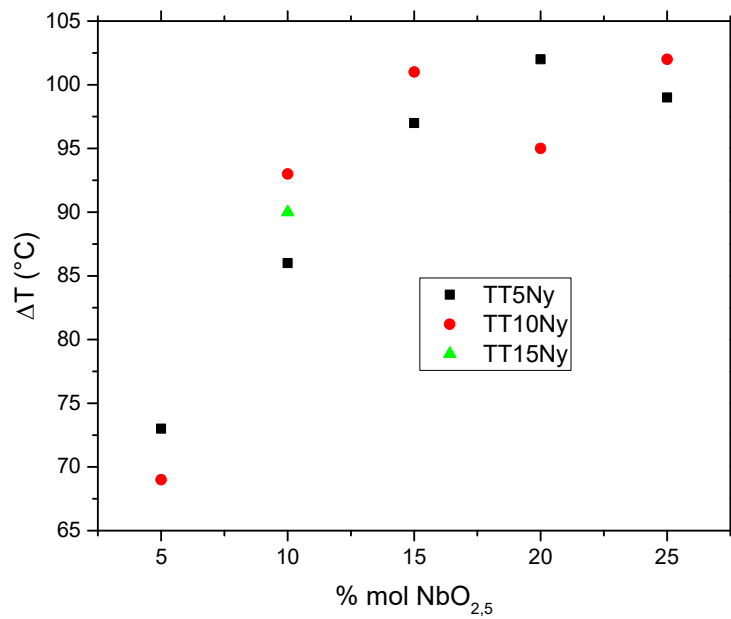


Figure III-4 : Stabilité thermique des verres du système TTxNy en fonction de la concentration en NbO<sub>2.5</sub>

### III.1.1.c. Mesure de la masse volumique

L'évolution de la masse volumique en fonction de la teneur croissante en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présentée en figure III-5 et dans le tableau III-2.

La masse volumique des verres diminue linéairement avec l'augmentation en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou en TiO<sub>2</sub>.

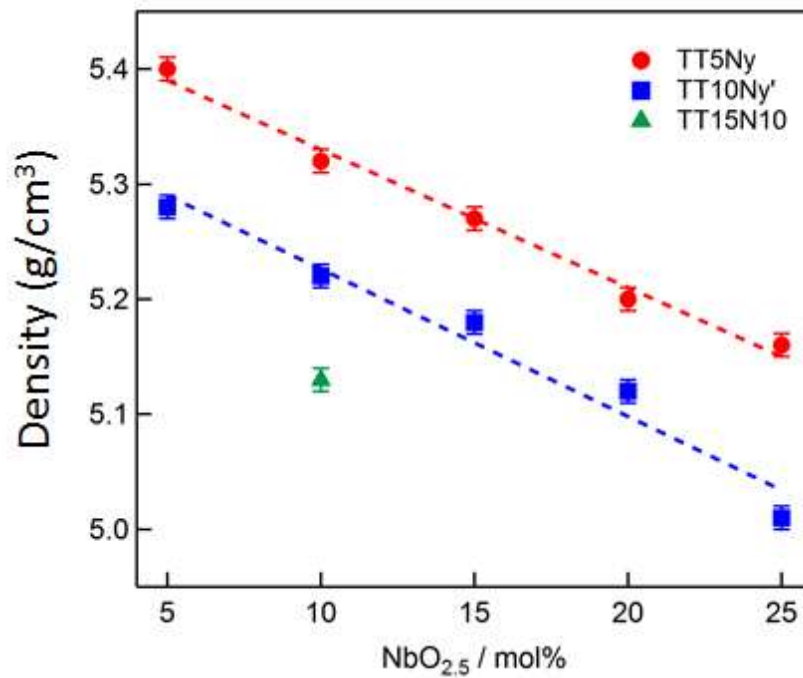


Figure III-5 : Evolution de la densité des pastilles en fonction de la concentration en NbO<sub>2.5</sub>

%mol NbO <sub>2,5</sub>	TT5Ny	TT10Ny	TT15Ny
5	5,40	5,28	-
10	5,32	5,22	-
15	5,27	5,18	5,13
20	5,20	5,12	-
25	5,16	5,01	-

Tableau III-2 : Valeurs de masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>) de chaque échantillon

### III.1.1.d. Mesure du coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique correspond à l'expansion à pression constante du volume d'un corps sous l'effet d'une augmentation de la température. Cette valeur est extrêmement importante lorsqu'on étudie les propriétés du verre en fonction de la température. Les propriétés mécaniques étant basées sur la taille de l'échantillon, le coefficient de dilatation doit être utilisé pour corriger les valeurs mesurées de E et G.

Les courbes de dilatation sont rapportées en figure III-6. Avec une augmentation de la concentration, on peut noter une augmentation de la température de transition vitreuse ainsi qu'une diminution de la pente de la droite avant la température de transition vitreuse.

L'augmentation de la température de transition vitreuse correspond aux résultats obtenus précédemment par DSC. La pente de la courbe avant la température de transition vitreuse correspond au coefficient de dilatation, les valeurs sont rapportées dans le tableau III-3 et en figure III-7

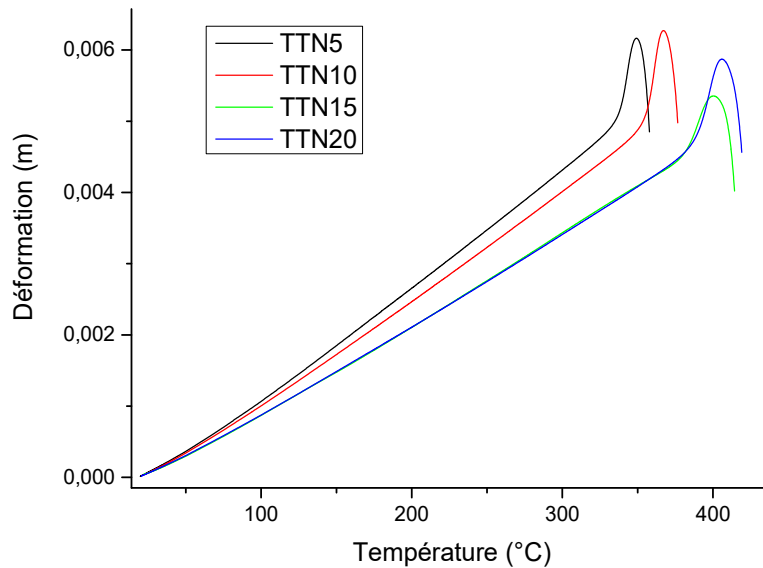


Figure III-6 : Courbes de dilatation des verres du système TT5Ny

Echantillon	Coefficient de dilatation ( $\pm 0,01 \cdot 10^{-5}$ ) (m/°C)	TgDilato (°C)
TT5N5	1,62	338
TT5N10	1,5	355
TT5N15	1,3	388
TT5N20	1,27	389
TT5N25	-	-

Tableau III-3 : Coefficient de dilatation des verres du système TT5Ny

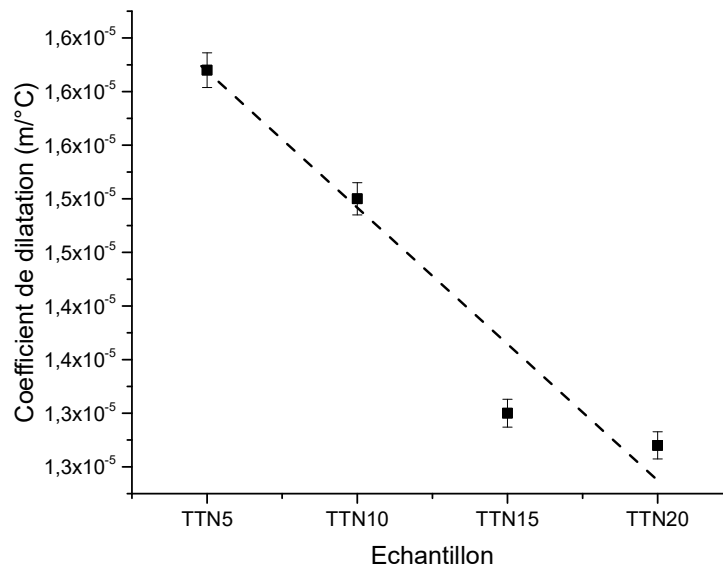


Figure III-7 : Evolution du coefficient de dilatation en fonction des échantillons vitreux dans le système TT5Ny

La diminution du coefficient de dilatation avec l'augmentation de concentration en NbO<sub>2,5</sub> signifie que l'addition de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permet au verre d'être plus stable en température (moins grande dilatation des échantillons).

### III.1.1.e. Récapitulatif

Avec une augmentation en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et en TiO<sub>2</sub>, un changement des propriétés physiques de ces matériaux a pu être rapporté (récapitulatif dans le tableau III-4). Il y a :

- Une augmentation linéaire de la température de transition vitreuse,
- Une augmentation de la stabilité thermique jusqu'à 15%mol en NbO<sub>2,5</sub> suivie d'un plateau où la stabilité thermique reste constante,
- Une diminution linéaire de la densité,
- Une diminution du coefficient de dilatation



Verre	Densité	T <sub>gDSC</sub> (±5°C)	T <sub>xDSC</sub> (±5°C)	ΔT <sub>DSC</sub> (T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> ) (±10°C)	Coefficient de dilatation (±0,01.10 <sup>-5</sup> ) (m/°C)
TT5N5	5,40	335	408	73	1,62
TT5N10	5,32	350	436	86	1,5
TT5N15	5,27	382	479	97	1,3
TT5N20	5,20	401	503	102	1,27
TT5N25	5,16	419	518	99	-
TT10N5	5,28	356	425	69	-
TT10N10	5,22	381	474	93	-
TT10N15	5,18	395	496	101	-
TT10N20	5,12	419	514	95	-
TT10N25	5,01	434	536	102	-
TT15N10	5,13	404	494	90	-

Tableau III-4 : Récapitulatif des propriétés physiques à température ambiante des verres du système TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Les verres obtenus ont une grande stabilité thermique. Par la suite, seuls les verres avec 5%mol en TiO<sub>2</sub> seront étudiés pour une comparaison aux concentrations des verres des deux autres systèmes. Ces verres seront par la suite appelés TTNx (avec x=5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25).

### III.1.2. Evolutions structurales

#### III.1.2.a. Spectroscopie Raman à température ambiante

Les spectres de diffusion Raman des verres TTNx sont présentés sur la figure III-8. Globalement, l'allure des spectres semble peu affectée par l'introduction progressive de NbO<sub>2,5</sub>. Chaque spectre est formé de cinq bandes centrées respectivement à 50 cm<sup>-1</sup>, 450cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup> et 900cm<sup>-1</sup>.

Qualitativement, quelques changements sont à noter (figure III-8). Un ajout en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, engendre :

- Une diminution d'intensité de la bande à 50cm<sup>-1</sup> et un faible décalage vers les plus hauts nombres d'ondes
- Une diminution d'intensité de la bande à 450cm<sup>-1</sup>
- Une diminution de la bande à 650cm<sup>-1</sup>
- Une augmentation des bandes respectivement à 750cm<sup>-1</sup> et 900cm<sup>-1</sup>.

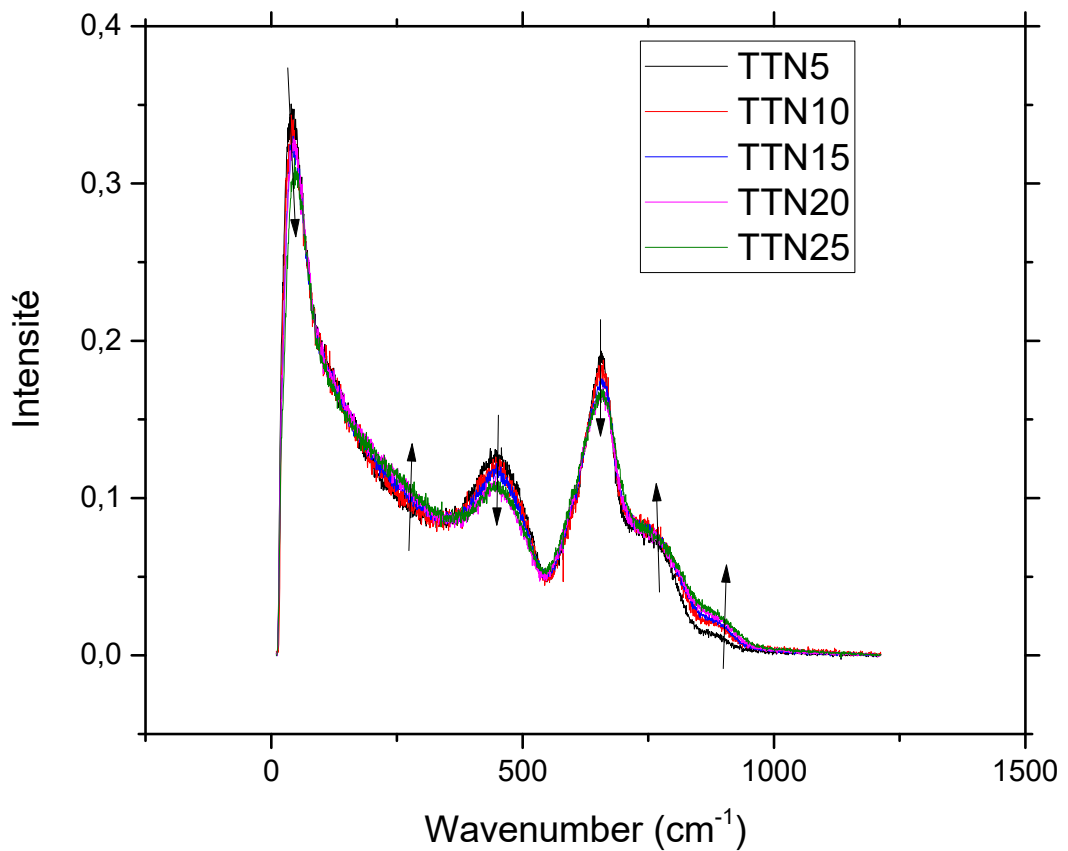


Figure III-8 : Spectres de diffusion Raman des verres TTNx à température ambiante

Afin d'avoir une approche quantitative des spectres obtenus, une décomposition des spectres en différentes composantes individuelles a été effectuée comme décrit en section II.3.3.b.iii. et une illustration de cette décomposition est proposée en figure III-9.

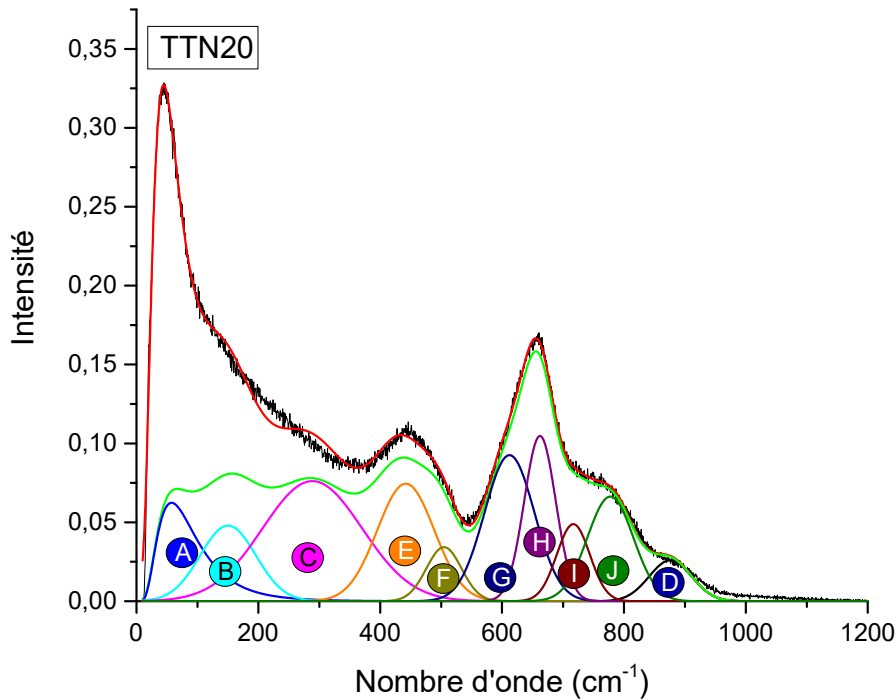


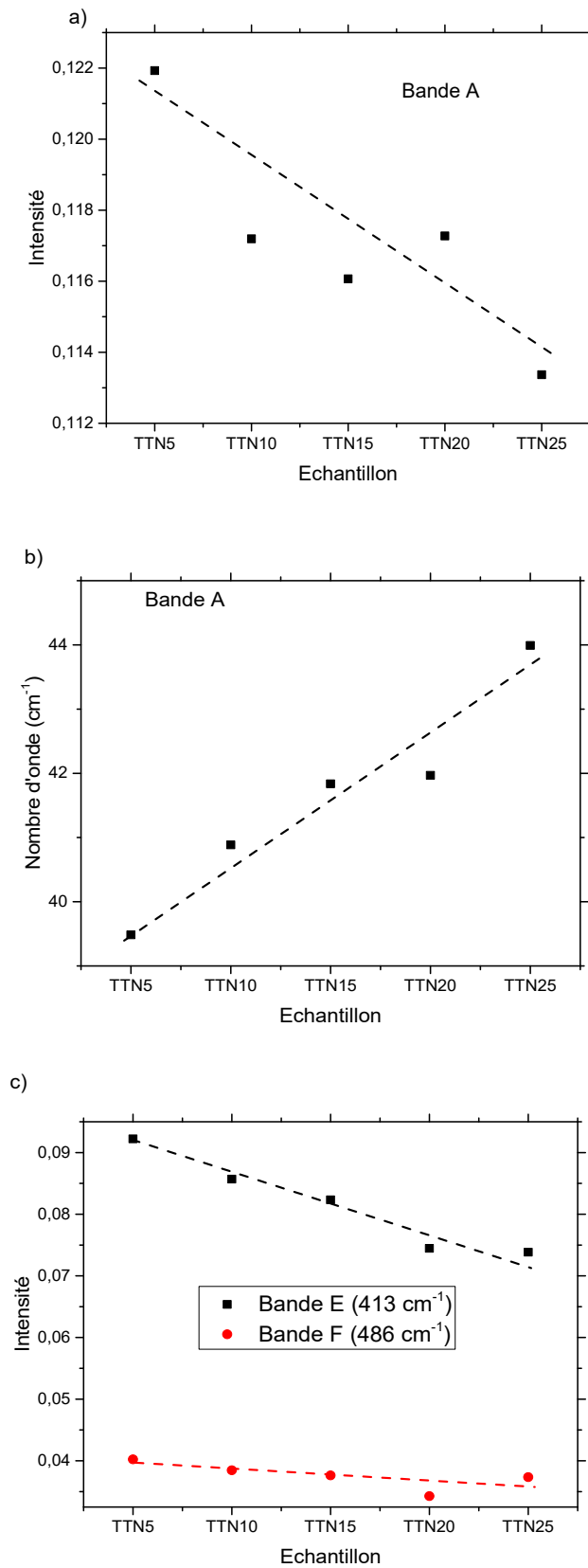
Figure III-9 : Exemple de décomposition spectrale des spectres TTNx

Comme expliqué précédemment (cf. section II.3.3.b.iii.), chaque mode est attribué à une certaine vibration de liaison. Les attributions des bandes sont listées dans le tableau III-5.

Bandes (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	Variation d'intensité
A (60)	Pic Boson	Décroissant
B (150)	Vibrations intra-chaînes des liaisons Te-Te	
C (290)	Vibration des atomes lourds (liaisons Te-Ti, Te-Nb, Ti-Ti, Ti-Nb, Nb-Nb)	
E (440)	Etirement des ponts symétriques Te-O-Te	Décroissant
F (500)	Etirement des ponts asymétriques Te-O-Te	Décroissant
G (610)	Etirement non-symétriques des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub>	Croissant
H (660)	Etirement symétriques des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub> et TeO <sub>3</sub>	Décroissant
I (720)	Etirement des liaisons non-pontantes Te-O (NBO) dans les polyèdres TeO <sub>3</sub>	Croissant
J (780)	Etirement des liaisons non-pontantes Te-O (NBO) dans les polyèdres TeO <sub>4</sub>	Croissant
D (880)	Etirement des liaisons Nb-O dans les polyèdres NbO <sub>6</sub>	Croissant

Tableau III-5 : Fréquences et attributions des modes de vibrations des spectres Raman pour du système TTNx. (NBO : Oxygène non-pontant).

Les variations de chaque oscillateur sont répertoriées en figure III-10.



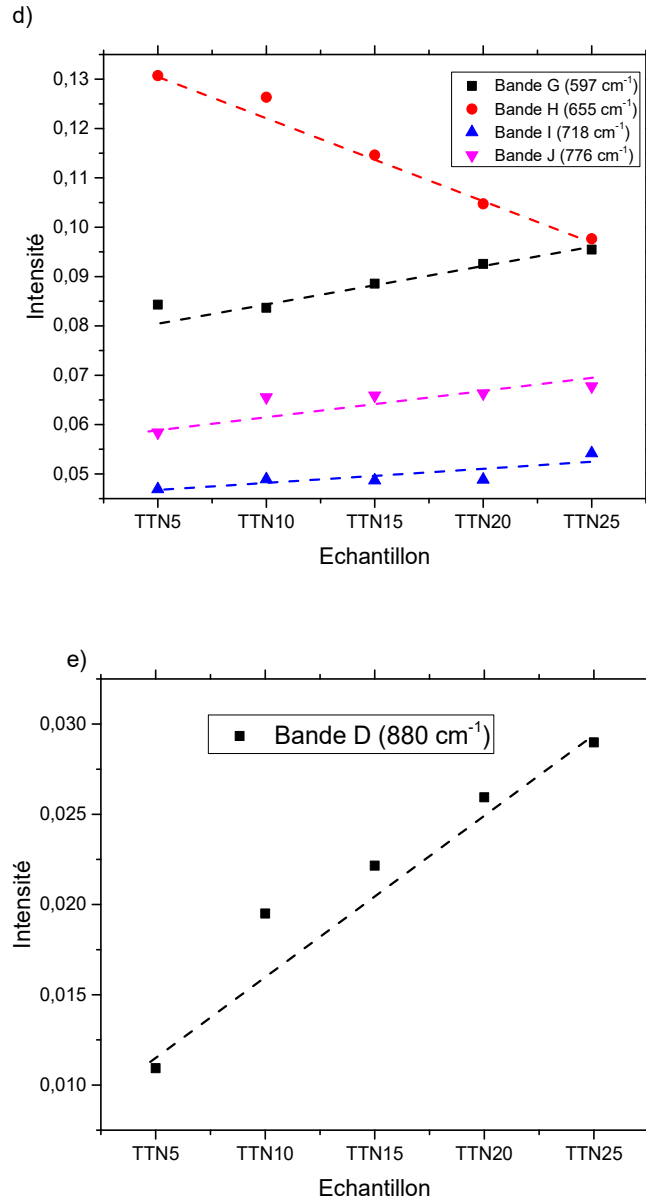


Figure III-10 : Variation a) de l'intensité de la bande A ; b) du nombre d'onde de la bande A ; c) de l'intensité des bandes E et F ; d) de l'intensité des bandes G, H, I et J ; e) de l'intensité de la bande D avec une augmentation de la concentration en NbO<sub>2,5</sub>.

Grâce à la figure III-10, il est possible de remarquer que l'addition en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> va entraîner plusieurs changements :

- Une diminution de l'intensité du pic Boson et un décalage de sa fréquence vers les plus hauts nombres d'ondes (figure III-10.a) et b))
- Une diminution de l'intensité des modes liés aux ponts symétriques et asymétriques (les ponts symétriques diminuant de façon plus importante) (figure III-10.c))
- Une légère augmentation de l'intensité des modes liés aux étirements non-symétriques des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>4</sub> (figure III-10.d))
- Une diminution plus importante de l'intensité des modes liés aux étirements symétriques des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>4</sub> et TeO<sub>3</sub> (figure III-10.d))
- Une légère augmentation de l'intensité des modes liés aux étirements des liaisons non-pontantes Te-O (NBO) dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> (figure III-10.d))

## Propriétés physiques et structurales

- Une augmentation légèrement plus importante de l'intensité des modes reliés aux étirements des liaisons non-pontantes Te-O (NBO) dans les polyèdres TeO<sub>4</sub> (figure III-10.d))
- Une augmentation de l'intensité liée aux étirements des liaisons Nb-O (figure III-10.e))

Toutes ces variations sont linéaires avec une augmentation de la concentration en NbO<sub>2,5</sub>. Revenons de façon plus détaillée sur ces variations.

Dans un premier temps intéressons-nous à l'évolution des ponts symétriques et asymétriques Te-O-Te (figure III-10.c)). Il y a une légère diminution linéaire des ponts symétriques et asymétriques Te-O-Te avec une augmentation en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et cette diminution est plus marquée pour les ponts symétriques. Cela signifie que l'ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vient modifier ces liaisons, montrant que, comme l'annonçait la littérature, le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vient modifier le réseau d'oxyde de tellure. La bande liée aux vibrations de déformation des liaisons symétriques est plus affectée que la bande liée aux vibrations des liaisons asymétriques. Ceci peut être expliqué par l'ajout de modificateur, qui vient dans un premier temps déformer ces liaisons symétriques, les rendant asymétriques.

Si on observe ensuite les évolutions des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub>. La figure III-10.d) montre qu'il existe une diminution d'intensité de la bande correspondant à la vibration symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> au profit d'une augmentation d'intensité tant des bandes correspondants aux élongations des liaisons non-pontantes Te-O dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> que de l'intensité de la bande correspondant à l'étirement non-symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>4</sub>. Il est possible d'en déduire que la diminution des ponts Te-O-Te se traduit par une augmentation du nombre d'oxygène non-pontant dans le verre et une augmentation des polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> asymétriques.

L'analyse complète de l'évolution des hauts nombres d'ondes correspondant à l'évolution des vibrations des étirements des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> est cependant plus pertinente en la comparant à l'évolution du rapport TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub> qui représente le degré de dépolymérisation des verres. Ce rapport est calculé grâce à l'équation suivante :  $(I_I + I_H) / (I_J + I_H + I_G)$ , I correspondant à l'intensité des gaussiennes qui reproduisent les bandes correspondantes. Son évolution avec une augmentation de la teneur en NbO<sub>2,5</sub> est montrée sur la figure III-11.

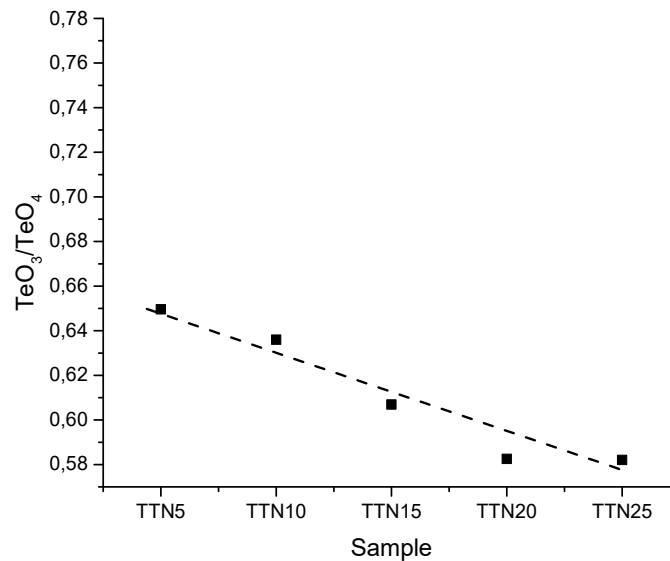


Figure III-11 : Evolution du rapport d'intensité  $(I_I+I_H)/(I_J+I_H+I_G)$  en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$  dans le système TTNx

Ce rapport diminue avec une augmentation de la concentration en  $NbO_{2,5}$ . Cette évolution est très faible, variant d'une intensité de 0,08 avec une augmentation en  $Nb_2O_5$ . Cette évolution tend à montrer que contrairement à une dépolymérisation, il y a une augmentation plus importante de  $TeO_4$  par rapport au  $TeO_3$ . La variation de ce ratio est cependant biaisée par l'augmentation plus importante des vibrations asymétriques des élongations Te-O dans les polyèdres  $TeO_4$  ( $I_G$ ) permettant d'émettre l'hypothèse que le  $Nb_2O_5$  va venir s'insérer entre les chaînes et se lier au réseau, formant des ponts Te-O-Nb. Ces nouvelles liaisons vont, de ce fait, augmenter les vibrations asymétriques des élongations Te-O, se traduisant ici par l'augmentation de la bande G, et la diminution du ratio  $TeO_3/TeO_4$ .

Si l'on regarde les étirements des liaisons Nb-O avec une augmentation de  $Nb_2O_5$  (figure III-10.e)), une croissance linéaire de cet oscillateur est raisonnable et attendue. En effet, plus la concentration de  $NbO_{2,5}$  est importante, plus le nombre de liaisons Nb-O dans le verre devrait être importante, augmentant la somme de leurs vibrations.

Enfin intéressons-nous aux bas nombres d'ondes et donc à l'étude du pic Boson. Pour ce faire il est important de rappeler que l'on considère le verre comme étant constitué de domaines de taille nanométriques. Ces domaines (clusters d'atomes nommés nano-domaines car leur taille est nanométrique), sont arrangés de façon aléatoire dans le verre, expliquant l'absence de structuration à longue distance.

Dans la littérature (voir chapitre I.2.4), l'évolution de l'intensité du pic Boson est souvent rattachée à l'hétérogénéité entre les nano-domaines dans le verre [95], [104]. Plus précisément, lorsque son intensité diminue, cela équivaut à une augmentation de l'homogénéité entre les nano-domaines. Dans notre cas (figure III-10.a)), on remarque que l'intensité du pic Boson diminue avec l'augmentation de la concentration de  $NbO_{2,5}$ , signifiant que plus la concentration en  $NbO_{2,5}$  dans le verre est importante, moins il y aura d'hétérogénéités dans le verre.

Duval *et al.* [94] et Elliott *et al.* [105] ont indépendamment montré une relation entre la taille des nano-domaine  $\xi$ , la fréquence du pic Boson  $\omega_{BP}$  et les vitesses du son longitudinales et transversales. Cela signifie que l'évolution de la fréquence du pic Boson devrait donner une

première idée de la façon dont la taille des nano-domaines évolue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NbO}_{2,5}$ .

Dans notre étude, avec une augmentation en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , il y a un décalage vers de plus hauts nombre d'onde (figure III-10.b)). Cela signifie qu'il devrait y avoir une diminution légère de la taille des nano-domaines lors de l'augmentation de la concentration en  $\text{NbO}_{2,5}$ .

### III.1.2.b. Spectroscopie Raman en fonction de la température

Lors de cette thèse, notre but premier était de regarder l'évolution des propriétés des verres en fonction de la température.

Afin de pouvoir effectuer une comparaison de chaque verre en fonction de la température, les évolutions des propriétés des verres en fonction de la température seront par la suite normalisées par la température de transition vitreuse mesurée en DSC.

Intéressons-nous à l'évolution des intensités de vibration d'élongation des ponts symétriques et asymétriques Te-O-Te (figure III-12) et aux variations des intensités de vibration d'élongation des liaisons Te-O dans les polyèdres  $\text{TeO}_3$  et  $\text{TeO}_4$  (figure III-13) avec une augmentation de la température.

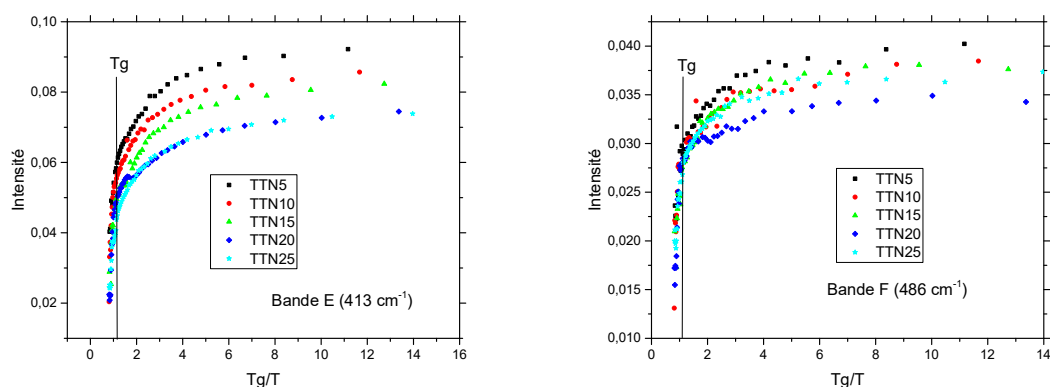


Figure III-12 : Evolution de l'intensité des ponts Te-O-Te a) symétriques et b) asymétriques en fonction de la température pour les verres du système TTNx

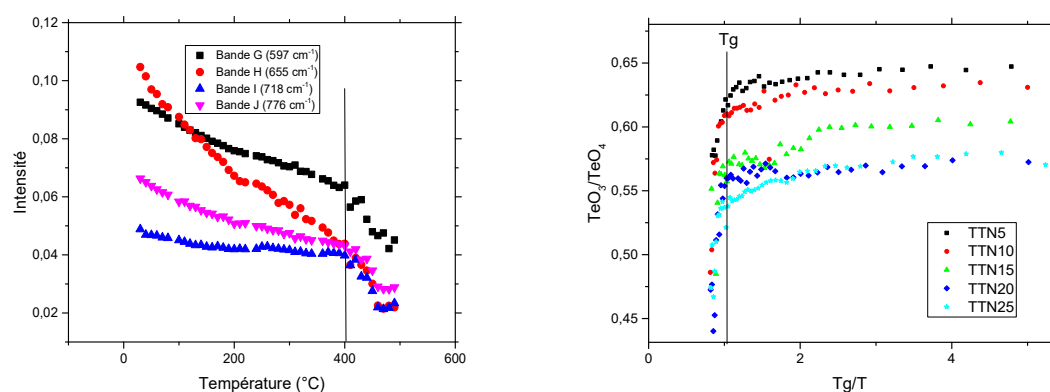


Figure III-13 : a) Exemple du verre TTN20 des intensités de vibration d'élongation des liaisons Te-O dans les polyèdres  $\text{TeO}_3$  et  $\text{TeO}_4$  et b) Evolution du rapport d'intensité  $(I_I+I_H)/(I_J+I_H+I_G)$  des verres du système TTNx en fonction de la température

Il est possible de voir qu'une augmentation de la température entraîne une diminution des intensités de vibration d'élongation des ponts symétriques Te-O-Te (figure III-12) ainsi qu'une diminution des intensités de vibration d'élongation des liaisons Te-O dans les polyèdres  $\text{TeO}_3$



et  $\text{TeO}_4$  (Figure III-13). Il y a une rupture de pente après la température de transition vitreuse, avec une diminution plus importante d'intensité au-delà.

Pour normaliser ces évolutions, le rapport  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  a été calculé (figure III-13.b)). Son évolution est quasiment constante avant la température de transition vitreuse. A l'approche de  $T_g$ , une forte variation du ratio peut être remarquée. Une fois que la température de transition vitreuse est dépassée, sa valeur diminue.

Ces évolutions montrent que l'augmentation de la température ne change pas drastiquement le réseau à cette échelle de distance avant la température de transition vitreuse. Le fait que des variations soient aperçues aux alentours de la température de transition vitreuse montre qu'à l'approche de cette température la structure va se modifier de manière importante. Ces variations peuvent être reliées à la relaxation des contraintes structurales dans le réseau. Après  $T_g$ , la diminution brutale du rapport  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  montre un changement total de la structure du verre, ce qui correspond au passage à un liquide en surfusion.

L'évolution de l'intensité des vibrations d'élongation des liaisons Nb-O en fonction de la température est présentée pour tous les verres en figure III-14.

Avant la température de transition vitreuse, l'intensité des vibrations est constante ou en légère diminution. Juste après que la température de transition vitreuse ait été atteinte l'intensité des modes augmente légèrement avant de chuter rapidement juste après.

La légère augmentation puis la chute pour des températures plus élevées que  $T_g$  montre qu'autour du point de passage à un état de liquide en surfusion le nombre des liaisons Nb-O a tendance à augmenter sur une plage de température limitée. Il est possible de supposer que lors de cette brève phase il y a une réorganisation du réseau du verre. Au-delà la température est trop élevée et les liaisons Nb-O ne peuvent résister à la température et sont « cassées ».

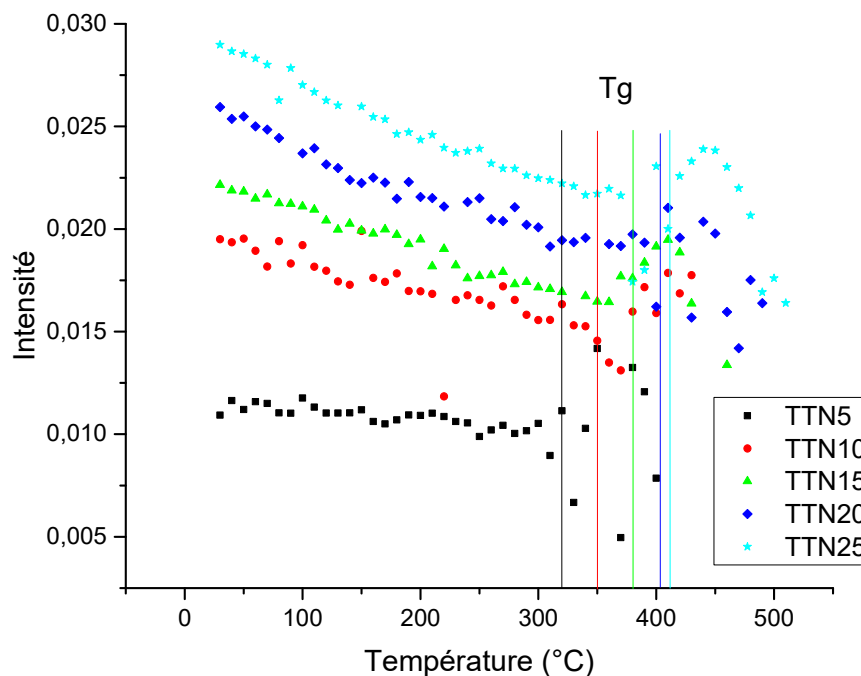


Figure III-14 : Variation de l'intensité des élongations des vibrations Nb-O en fonction de la température pour les verres du système TTNx

Pour avoir plus d'informations sur les évolutions structurales en fonction de la température, il est important de s'intéresser au pic Boson. Son intensité diminue avec la température avant la température de transition vitreuse (figure III-15) puis augmente juste après, pour diminuer à nouveau après la température de première cristallisation. Ainsi, il y aurait une diminution d'hétérogénéité des nano-domaines avant d'atteindre  $T_g$ , ce qui va bien avec l'idée d'une relaxation du verre avec l'augmentation en température. Après  $T_g$ , le verre passe dans un état de liquide en surfusion. Cette transition est associée à une augmentation de l'hétérogénéité dans le verre. Finalement, le passage de la première température de cristallisation amène à la disparition progressive du pic Boson.

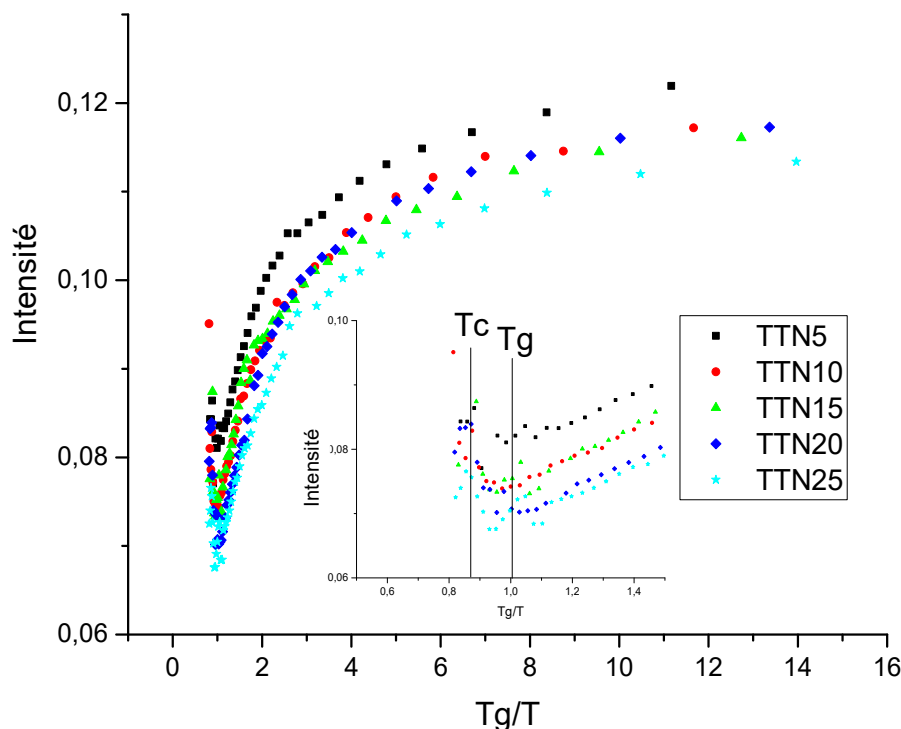


Figure III-15 : Intensité du pic Boson en fonction de la température pour les verres du système TTNx

La fréquence du pic Boson en fonction de la température est présentée en figure III-16. Avant la température de transition vitreuse, la fréquence du pic Boson diminue légèrement. Après la température de transition vitreuse, la chute en nombre d'onde est encore plus notable. L'augmentation légère de la taille des nano-domaines, qui correspond à la faible diminution de la fréquence du pic Boson avant  $T_g$ , peut être associée à la relaxation du verre, montrant une légère réorganisation à échelle intermédiaire des atomes dans le verre. Après  $T_g$ , l'augmentation importante de la taille des nano-domaines correspond au changement d'état (solide à liquide en surfusion), accompagné par un changement important de la structure à distance intermédiaire.

En comparant les évolutions structurales des verres en fonction de la température, il est possible de voir que les variations d'intensité et de fréquence avant  $T_g$  sont faibles. Après  $T_g$ , il est cependant possible de voir que la vitesse de chute en nombres d'ondes diffère avec la concentration en  $NbO_{2,5}$  dans le verre. Les pentes correspondant à la vitesse de chute des fréquences ont été calculées et sont rapportées en figure III-17.

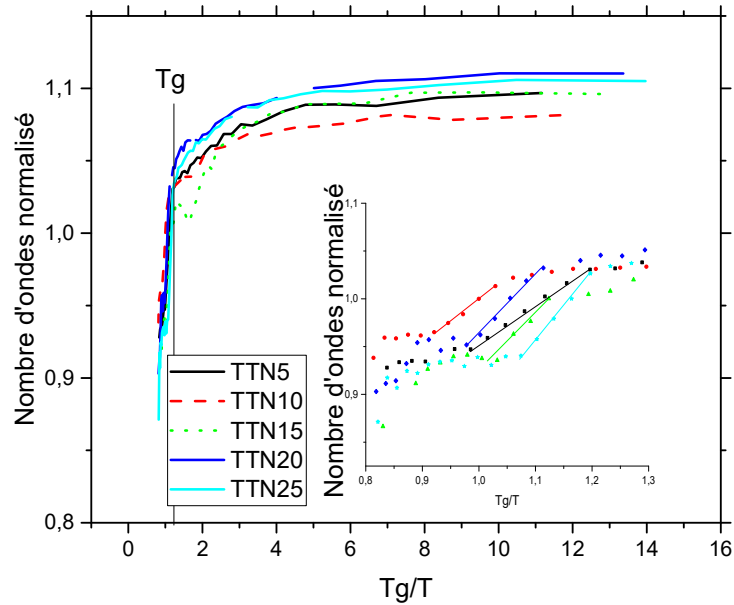


Figure III-16 : Evolution de la fréquence du pic boson en fonction de la température pour les verres du système  $TTN_x$

Avec une augmentation de la concentration en  $NbO_{2,5}$  dans le verre, il y a une augmentation de la vitesse de chute de nombre d'onde vers de plus bas nombre d'onde. Cela signifie qu'après la température de transition vitreuse, plus la concentration en  $NbO_{2,5}$  est importante, plus vite la taille des nano-domaines augmente dans le verre.

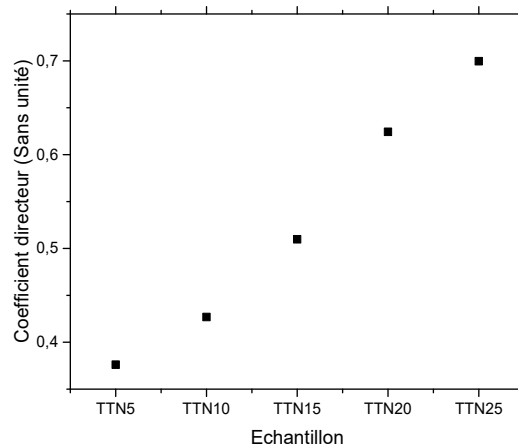


Figure III-17 : Evolution de la pente après  $T_g$  en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$

En résumé, les différents modes ont montré une variation en fonction de la température. Avant la température de transition vitreuse les intensités des différents modes restent globalement proportionnelles à celles à température ambiante. Au-delà de la température de transition vitreuse, la structure évolue et cette évolution dépend de la composition des verres.

L'étude de la fréquence du pic Boson après la température de transition vitreuse a permis de montrer que le déplacement du maximum d'intensité du pic Boson vers les basses fréquences est linéaire en fonction de la température proche de  $T_g$  et cette pente augmente quand nous

augmentons la concentration en NbO<sub>2,5</sub>. Une diminution plus rapide de la fréquence du pic Boson signifie une augmentation plus rapide de l'accommodation du réseau. Ce qui signifie que l'ajout de niobium facilite le changement structural à l'échelle locale dans les verres aux alentours de T<sub>g</sub>.

### III.1.3. Propriétés mécaniques

En comparant les propriétés mécaniques des verres binaires dans le chapitre 1, nous avons suggéré que les oxydes de TiO<sub>2</sub> et de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> étaient les plus intéressants car l'ajout de ces modificateurs améliorait les propriétés mécaniques des verres. C'est pourquoi les verres du système TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doivent avoir les propriétés mécaniques les meilleures des trois ternaires étudiés.

#### III.1.3.a. Etude de la viscosité des verres en fonction de la température

L'étude de l'évolution de la viscosité ( $\eta$ ) après la température de transition vitreuse permet d'avoir une première idée de l'évolution des propriétés mécaniques après la température de transition vitreuse. En effet, si la viscosité chute de manière moins importante après la température de transition vitreuse, alors les propriétés mécaniques devraient évoluer de la même façon.

La figure III-18 montre l'évolution du logarithme népérien de la viscosité en fonction de l'inverse de la température ( $\ln(\eta)=f(1/T)$ ). L'évolution de la viscosité montre une diminution avec une augmentation de la température, ce qui est normal dans l'évolution post-T<sub>g</sub> de tout verre

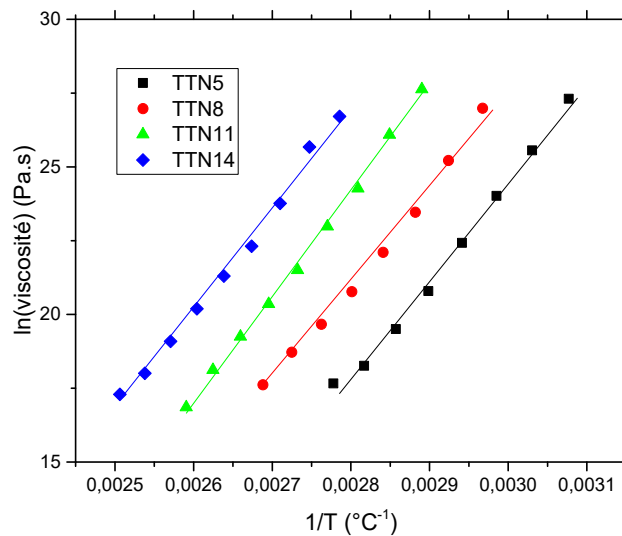


Figure III-18 : Evolution du logarithme népérien de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour les verres du système TTNx

A partir des valeurs de viscosité, il est possible de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  des verres grâce à l'équation suivante :

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) * \frac{E_a}{RT} = f\left(\frac{1}{RT}\right)$$

L'énergie d'activation est l'énergie nécessaire pour commencer à déformer les verres.

En traçant la droite  $\ln(\eta)=f(1/RT)$ , le coefficient directeur de la droite représentera l'énergie d'activation des verres. La figure III-19 montre que l'énergie d'activation des verres TTN est

quasi-constante dans la gamme de concentration. Cette variation montre qu'avec l'ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , l'énergie nécessaire à la déformation des verres ne change pas. Ces résultats, à l'instar des résultats obtenus sur l'étude structurale, montre que le réseau structural est faiblement modifié par l'apport de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

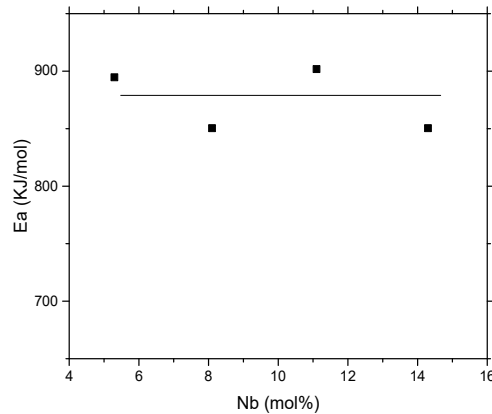


Figure III-19 : Energie d'activation en fonction de la concentration en  $\text{NbO}_{2,5}$

### III.1.3.b. Propriétés mécaniques en température

L'étude des propriétés mécaniques en température, et surtout aux alentours de la température de transition vitreuse, est d'une importance majeure pour avoir une information sur les mécanismes mis en jeu lors de la formation de fibres optiques.

La première étude présentée ici utilise la technique d'excitation par impulsion, et les mesures ont été réalisées sur des barreaux vitreux des échantillons du système TTNx afin de comparer l'évolution des propriétés élastiques de ces verres en fonction de la température. Ces mesures ont été effectuées au département mécanique et verres de l'Institut Physique de Rennes, en collaboration avec le Dr. Fabrice Célarié et le Dr. Yann Gueguen.

La deuxième étude présentée utilise la spectrométrie Brillouin, et les mesures ont été réalisées sur des pastilles de 1mm de diamètre. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Dominique de Ligny de l'Institute of Glass and Ceramics à Erlangen, en Allemagne

#### III.1.3.b.i. Mesures par la technique d'excitation par impulsion

##### Evolution des propriétés mécaniques avant la température de transition vitreuse

Les évolutions du Module d'Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson en fonction de la température sont présentées en figure III-20. Il est possible de voir que pour l'ensemble des compositions, les valeurs de  $E$  et  $G$  diminuent de manière régulière mais faible avec une augmentation de la température jusqu'à  $T_g$  et après la température de transition vitreuse, une chute plus importante de ces valeurs est observée.

Le coefficient de Poisson augmente légèrement avant la température de transition vitreuse, et de manière plus abrupte après. Il est aussi possible de voir qu'il y a une perte du signal du module de cisaillement et du coefficient de Poisson après la température de transition vitreuse de deux verres (TTN20 et TTN25). Il est cependant possible de penser que leurs évolutions sont similaires à celle des autres verres.

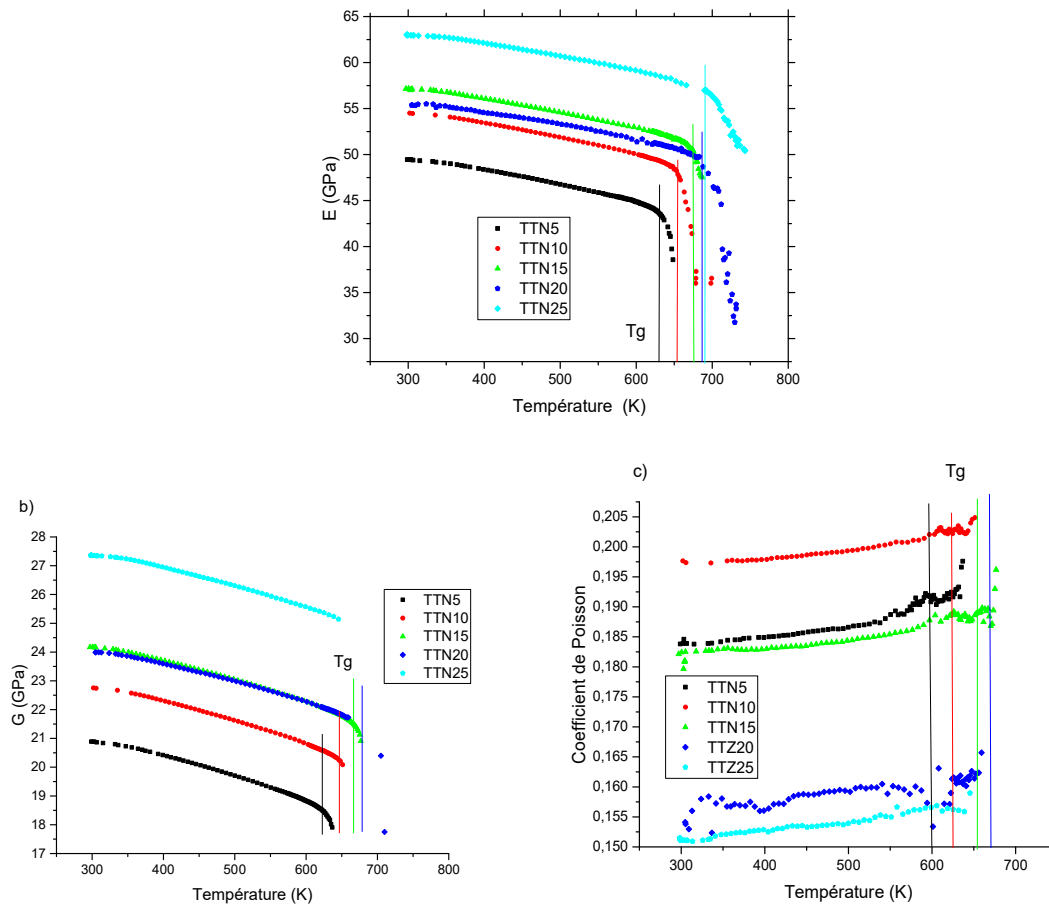


Figure III-20 : Evolution a) du module d'Young ; b) du module de cisaillement ; c) du coefficient de Poisson en fonction de la température pour les verres du système TTNx

Avant la température de transition vitreuse, les propriétés mécaniques varient de façon presque linéaire avec l'augmentation de la température. Les valeurs à température ambiante des propriétés mécaniques sont rapportées dans le tableau III-6, et leur évolution en fonction de la concentration est rapportée en figure III-21.

Echantillon	E ( $\pm 0,5$ GPa)	G ( $\pm 0,5$ GPa)	$\nu$ ( $\pm 0,005$ )
TTN5	49,4	20,9	0,184
TTN10	54,5	22,7	0,197
TTN15	57,1	24,1	0,183
TTN20	55,4	24,0	0,153
TTN25	62,9	27,3	0,151

Tableau III-6 : Evolution des propriétés élastiques en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$  à température ambiante

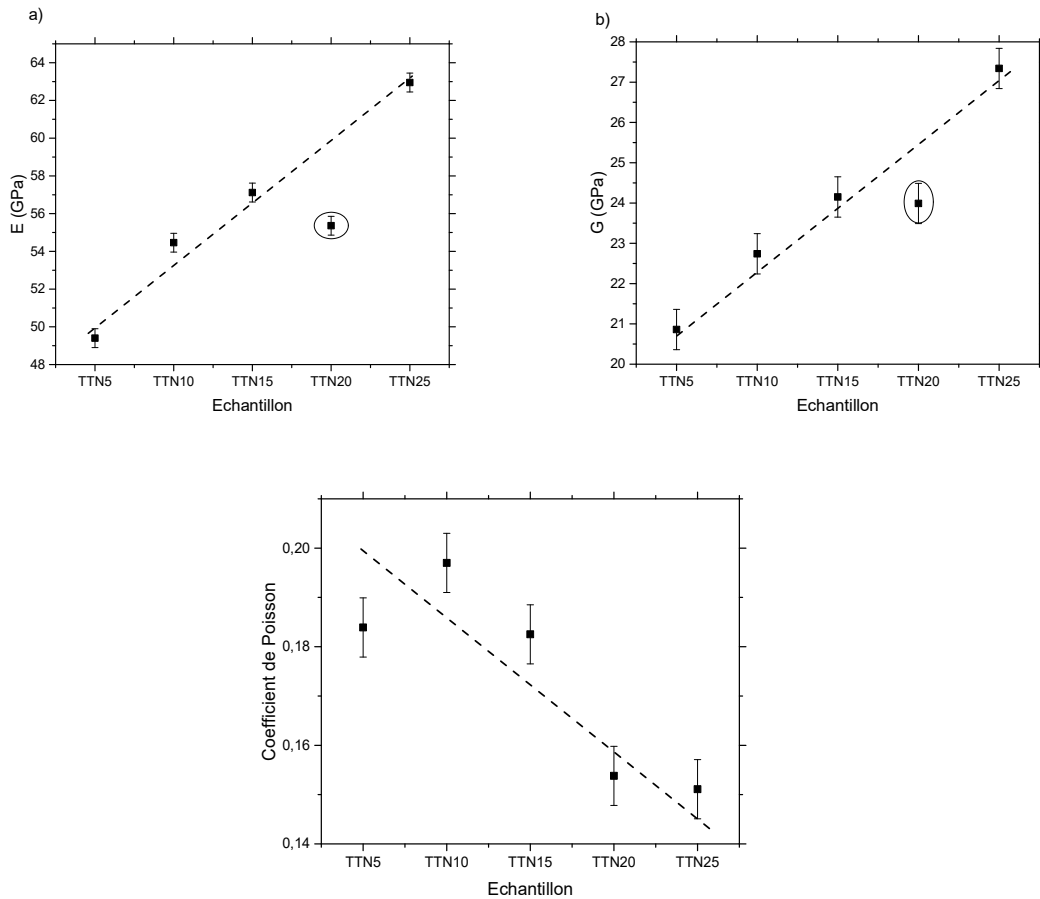


Figure III-21 : Evolution du a) module d'Young ; b) module de cisaillement ; c) coefficient de Poisson en fonction de la concentration en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à température ambiante

Le module d'Young (figure III-21.a)) et le module de cisaillement (figure III-21.b)) augmentent linéairement en fonction de la concentration excepté pour des valeurs un peu plus faible pour l'échantillon TTN20. Le coefficient de Poisson, quant à lui, diminue de façon presque linéaire avec une augmentation de la concentration en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les résultats obtenus montrent, comme dans la littérature, une augmentation linéaire des propriétés mécaniques avec un ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Comme *Gaafar et al.* [172] l'avaient suggéré, le niobium vient s'insérer entre les chaînes de tellure, augmentant la connectivité totale du réseau (diminution de coefficient de Poisson).

Nous allons maintenant regarder l'évolution de ces propriétés mécaniques en fonction de la température.

#### Evolution des propriétés mécaniques après la température de transition vitreuse

Comme expliqué dans la section II.3.4.a., il est possible de modéliser le comportement de E et G en fonction de la température par deux modèles différents : Pour des températures inférieures à T<sub>g</sub>, le modèle expliquant l'évolution des propriétés mécaniques est celui proposé par *Wachtman et al.* [211] et le comportement des propriétés mécaniques après la température de transition vitreuse a été établi par *Rouxel et al.* [163]. A l'intersection des courbes calculées, une valeur de T<sub>g</sub> pourra être extraite pour E et G, nous appellerons cette température T<sub>g</sub><sup>RFDA</sup> de manière à bien le différencier de la valeur de T<sub>g</sub> obtenue classiquement en DSC. Les valeurs de température de transition vitreuses calculées à partir des graphiques E=f(T) et G=f(T) obtenus sont répertoriées dans le tableau III-7. Du fait d'un nombre de points insuffisant au-

delà de la température de transition vitreuse nous n'avons pas pu calculer la température de transition vitreuse des courbes  $G=f(T)$  des verres TTN20 et TTN25.

Echantillon	$T_{gRFDA(G)}$ (°C)	$T_{gRFDA(E)}$ (°C)
TTN5	351	362
TTN10	360	384
TTN15	390	397
TTN20	-	427
TTN25	-	422

Tableau III-7 : Comparaison des  $T_g$  trouvées en DSC, dilatométrie et mécanique

En comparant les valeurs de  $T_g$ , il est possible de voir qu'il y a bien une augmentation de la température de transition vitreuse avec une augmentation de la concentration en  $NbO_{2,5}$ . Nous pouvons cependant observer que les valeurs de  $T_g$  trouvées en mécanique sont plus élevées que celles mesurées en DSC et dilatométrie. Cette variation sera discutée plus loin dans ce chapitre.

Pour pouvoir comparer l'évolution des propriétés mécaniques après  $T_g$ , il est important de calculer la constante  $\alpha$  de l'équation de la loi de puissance (modélisation de Rouxel *et al.* [163]). Pour cela, E et G sont corrigés en utilisant le  $T_{gRFDA}$  ainsi que la valeur de E ou G obtenus à cette température en figure III-22.

Le coefficient  $\alpha$ , qui correspond à la vitesse de ramollissement du verre, est corrélé à l'indice de fragilité du liquide [202]. Il est extrait en mesurant la pente de la courbe obtenue après avoir tracé les courbes  $G/G(T_g)=f(T_g/T)$  ou  $E/E(T_g)=f(T_g/T)$  à des températures supérieures à  $T_g$  (ou inférieures à 1 dans le graphe obtenu). Les graphes correspondants sont présentés en figure III-22.

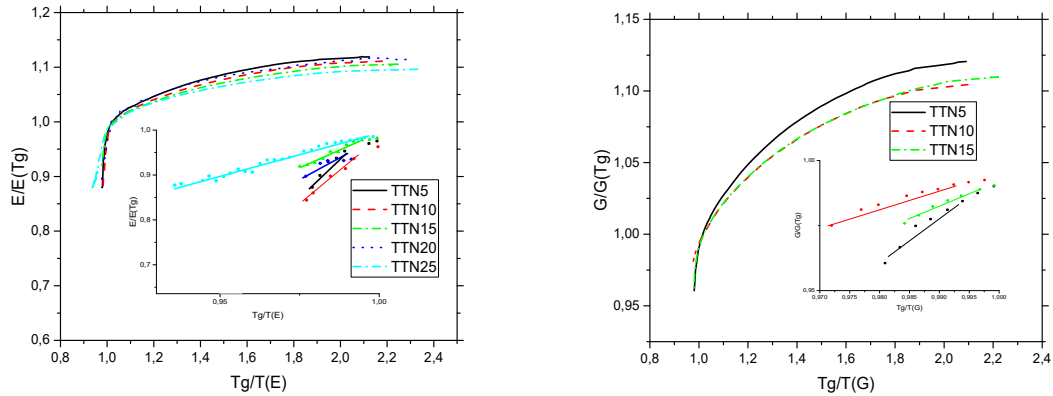


Figure III-22: a)  $E/E(T_g)=f(T_g/T)$  et b)  $G/G(T_g)=f(T_g/T)$  pour les verres du système TTNx

Les valeurs de  $\alpha$  calculées sont rapportées dans le tableau III-8 et leur évolution en fonction de la concentration est présentée en figure III-23.

Echantillon	Coefficient $\alpha$ (E)	Coefficient $\alpha$ (G)
TTN5	4,6	1,6
TTN10	4,1	1,4
TTN15	2,9	0,7
TTN20	2,4	-
TTN25	1,95	-

Tableau III-8 : Valeurs de coefficient  $\alpha$  calculées depuis les courbes de E et de G.



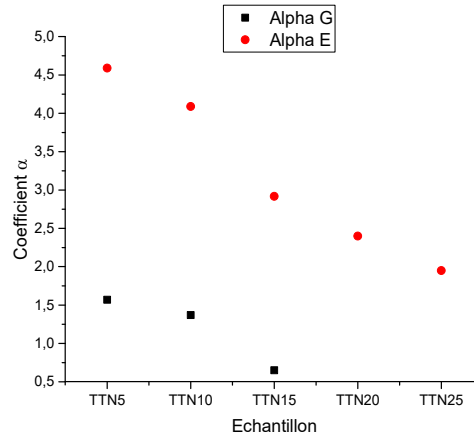


Figure III-23 : Evolution du coefficient  $\alpha(E)$  et  $\alpha(G)$  en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$

Avec une augmentation en  $Nb_2O_5$  il y a une décroissance linéaire du coefficient  $\alpha$ . Cette évolution signifie que la vitesse de chute des propriétés mécaniques est moins importante pour des concentrations plus élevées en  $NbO_{2,5}$ . Cela sous-entend aussi que le liquide en surfusion des verres plus riches en  $Nb_2O_5$  ont un indice de fragilité plus bas [202]. Cette propriété montre qu'il sera donc plus facile de faire des fibres optiques avec des concentrations plus élevées en  $NbO_{2,5}$ .

Il est important de noter que les mesures de module d'Young et de module de cisaillement mesurés par RFDA ne sont pas les modules purs des verres, mais  $E'$  et  $G'$ , correspondant à la valeur de  $E$  et  $G$  diminuée par les propriétés viscoélastiques des verres, les frottements liés aux fils du matériel expérimental et à l'amortissement de l'onde qu'ils entraînent.

Pour pouvoir mesurer les modules d'élasticité purs, des mesures Brillouin ont été effectuées. En effet, la fréquence de sollicitation (GHz-THz) est tellement grande (comparée au kHz de la mesure RFDA) qu'on peut considérer que le matériau répond en élasticité pure. Ces résultats seront présentés par la suite.

### III.1.3.c. Mesures par spectrométrie Brillouin

Les spectres Brillouin ont été obtenus à l'aide d'un montage expérimental avec une géométrie en rétrodiffusion ainsi seuls les modes longitudinaux des spectres ont pu être observés (figure III-24). Un spectre a été obtenu à chaque mesure en fonction de la température (un point toutes les 30 secondes jusqu'à la perte du signal). La position des pics Brillouin de chaque spectre a été mesurée et l'évolution de leur position avec une augmentation de la température a été suivie (figure III-25).

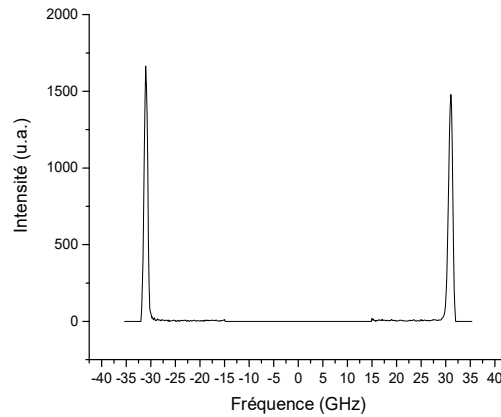


Figure III-24 : Spectre Brillouin obtenu après la suppression de l'intensité du faisceau laser incident

La position de la bande Brillouin varie de façon importante avec la température. Il y a un faible décalage vers de plus basses énergies avant la température de transition vitreuse, à l'approche de la transition vitreuse un décalage en fréquence plus important peut être remarqué, et un troisième changement de pente est noté après  $T_g$ . L'évolution particulière juste avant la température de transition vitreuse sera discutée plus loin dans ce chapitre.

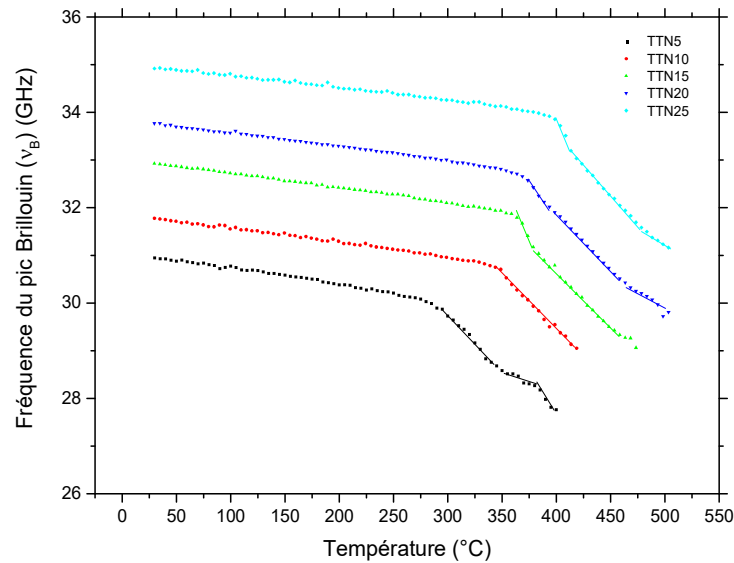


Figure III-25: Position du pic Brillouin en fonction de la température pour les verres du système TTNx

Le décalage en énergie Brillouin obtenu avec notre géométrie est proportionnel à la vitesse longitudinale des verres. Par ce biais, il est possible de comparer les propriétés mécaniques obtenues avec les expériences RFDA (figure III-26).

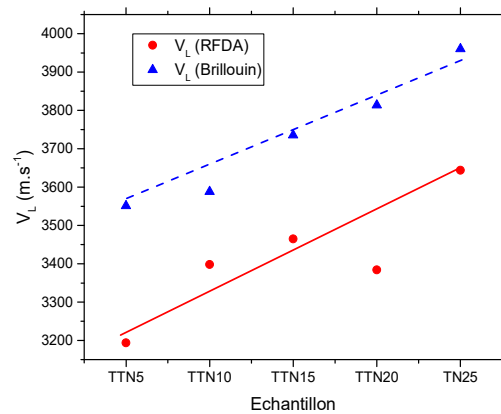


Figure III-26: Comparaison de la variation des vitesses longitudinales calculées depuis les valeurs de module d'élasticité en RFDA et en spectroscopie Brillouin pour les verres du système TTNx à température ambiante

En comparant les résultats de ces méthodes d'analyse (figure III-26) on s'aperçoit qu'il y a une bonne correspondance des variations des propriétés mécaniques avec une augmentation de  $Nb_2O_5$ . Nous pouvons aussi dire que l'évolution en fonction de la concentration est linéaire et que la variation spéciale du point TTN20 observées en RFDA n'est liée qu'à une erreur de mesure.

Enfin, l'évolution en fonction de la température est équivalente à celle obtenues en RFDA : avant  $T_g$ , il y a une faible diminution des propriétés élastiques qui est plus importante après  $T_g$ .

Il est intéressant de comparer les déplacements vers les basses fréquences de l'énergie du pic Brillouin après la température de transition vitreuse, à celle de l'évolution du coefficient  $\alpha$  calculé en mécanique (figure III-27).

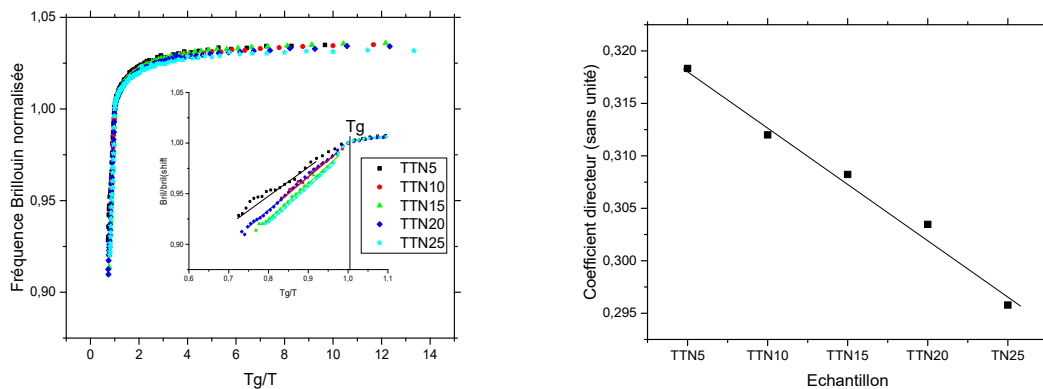


Figure III-27: a) Evolution de l'énergie du pic Brillouin en fonction de  $T_g/T$ ; b) Variation de la pente après la température de transition vitreuse en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$

L'ajout de  $Nb_2O_5$  dans le verre entraîne une moindre chute des fréquences du pic Brillouin, et donc par conséquent des propriétés mécaniques après la température de transition vitreuse.

Même si les résultats en Brillouin ne sont pas affectés par l'amortissement des échantillons contrairement aux analyses en RFDA, l'évolution des propriétés mécaniques avant et après la température de transition vitreuse sont tout à fait comparables entre les deux techniques.

### III.1.4. Discussion

La recherche s'est intéressée depuis longtemps à comparer la structure locale des verres aux données des analyses macroscopiques. Dans cette étude nous avons pu mettre en avant plusieurs éléments :

Dans un premier temps, en fonction de la température, une corrélation entre l'évolution des propriétés mécaniques et de la structure peut-être facilement établie : la diminution de l'intensité de certaines bandes observées en spectroscopie Raman va de pair avec une diminution des constantes élastiques analysées par RFDA ou Brillouin.

Dans un second temps, grâce à la comparaison des expérimentations en RFDA, diffusion Brillouin, viscosité par indentation Vickers et spectroscopie Raman, il a été possible d'analyser plus finement l'évolution structurale :

- (i) La spectroscopie Raman a donné une première idée de ce que l'apport de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans le verre va entraîner à l'échelle d'un nano-domaine (faible dépolymérisation du réseau), mais aussi à l'échelle intermédiaire, sur plusieurs nano-domaines (diminution des hétérogénéités entre les nano-domaines). Il a aussi été possible d'établir une première hypothèse selon laquelle le niobium venait se lier au réseau afin de former de nouveaux ponts Te-O-Nb, augmentant le taux de polyèdres  $\text{TeO}_{3+1}$  dans le verre.
- (ii) L'étude de la viscosité au-delà de la température de transition vitreuse a permis de donner une première idée de l'évolution des propriétés mécaniques après la température de transition vitreuse. Il a été montré que l'ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permet de diminuer la vitesse de chute de la viscosité (et donc des propriétés mécaniques) quand la température de transition vitreuse est dépassée.  
Il a aussi été possible de calculer l'énergie d'activation nécessaire à la déformation des verres, et il a été trouvé qu'elle ne variait pas avec une augmentation de la concentration en  $\text{NbO}_{2,5}$ , prouvant que le type de liaisons dans le verre ne change pas lorsque la concentration varie.
- (iii) Les études en RFDA, et plus précisément l'étude du coefficient de Poisson, ont permis d'améliorer la compréhension de la connectivité du réseau en fonction de la concentration, permettant de confirmer que le Nb vient s'insérer dans les chaînes et se lier aux chaînes Te-O-Te.
- (iv) Les expériences utilisant la spectroscopie Brillouin ont permis d'affirmer le caractère linéaire de l'évolution des propriétés mécaniques et de ce fait corriger les petites variations observées antérieurement en RFDA.

Nous avons aussi pu identifier des évolutions très intéressantes une fois la température de transition vitreuse atteinte. En effet, certaines associations apparaissent singulières en comparant l'évolution de coefficient  $\alpha$  à partir de la chute des propriétés mécaniques en RFDA, l'évolution du décalage en fréquence du pic Brillouin après  $T_g$  et l'évolution du pic Boson en spectroscopie Raman.

Avec une augmentation de la concentration en  $\text{NbO}_{2,5}$ , il y a une variation des propriétés mécaniques (étudiées par Brillouin et RFDA) moins rapide et une augmentation de la vitesse de décalage vers de plus basses fréquences du pic Boson.

En spectroscopie Raman, une diminution vers de plus basses longueurs d'ondes veut dire que la taille des nano-domaines augmente. Une accentuation de la pente signifie donc une réorganisation plus rapide du réseau avec une concentration croissante de  $\text{NbO}_{2,5}$ .

Du fait de ces évolutions il est possible d'émettre une hypothèse : lorsque le réseau se réorganise plus rapidement, les propriétés mécaniques vont diminuer plus lentement. Si cette hypothèse s'avère exacte, il sera plus simple de prédire l'évolution des propriétés mécaniques des verres au-delà de la température de transition vitreuse.

Lors de la comparaison des mesures, quelques autres points intéressants ont pu être notés. Dans un premier temps, il a pu être remarqué que nous avons obtenu différentes valeurs de température de transition vitreuses en fonction de la technique utilisée. C'est pour cette raison que nous avons regardé plus en détail ces valeurs.

En utilisant la même méthode qu'en RFDA pour extraire le  $T_{gRFDA}$ , les graphiques de décalage en fréquence du pic Boson en spectroscopie Raman ont été modélisés par des fonctions linéaires avant et après la rupture de pente, et une valeur de  $T_g$  a été extraite de l'intersection de ces deux courbes (nommé  $T_{gRaman}$ ). En comparant  $T_{gRaman}$  et  $T_{gRFDA}$  à  $T_{gDSC}$  (Tableau III-9), il peut être remarqué que les valeurs de  $T_{gRaman}$  sont plus faibles que  $T_{gDSC}$  et les  $T_{gRFDA}$  sont plus élevées. Ces différences viennent en partie de la différence de taille d'échantillon et de la différence de vitesse de chauffe ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  pour l'expérience de spectroscopie Raman et  $10^\circ\text{C}$  pour les expériences de RFDA et d'ARABICA). De plus, les résultats Raman ont été obtenus de façon semi-dynamique (nous avons arrêté la chauffe lors de l'acquisition de mesure) contrairement aux autres expériences.

Echantillon	$T_{gRaman}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{gRFDA}$ ( $^\circ\text{C}$ )		$T_{gBrillouin}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{gDSC}$ ( $^\circ\text{C}$ )
		$T_g(\text{E})$	$T_g(\text{G})$		
TTN5	281	362	351	336	335
TTN10	337	385	360	346	350
TTN15	340	397	390	378	382
TTN20	361	428	-	389	401
TTN25	385	422	-	418	419

Tableau III-9 : Température de transition vitreuse correspondant aux différentes expériences.

Maintenant, en regardant plus en détail les expériences Brillouin, des faits intéressants peuvent être notés :

Dans une expérience Brillouin (figure III-28), le shift Brillouin montre une cassure de pente en fonction de la température intermédiaire entre l'état de verre et l'état de liquide en surfusion : Ce domaine intermédiaire est caractéristique du phénomène de relaxation qui suggère que la vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  utilisé pour les expériences Brillouin était trop rapide, entraînant des contraintes dans le verre.

L'intersection entre le domaine intermédiaire et la partie liquide correspond au  $T_{gDSC}$  et a été utilisé pour déterminer le  $T_{gBrillouin}$  (résultats dans le tableau III-9).

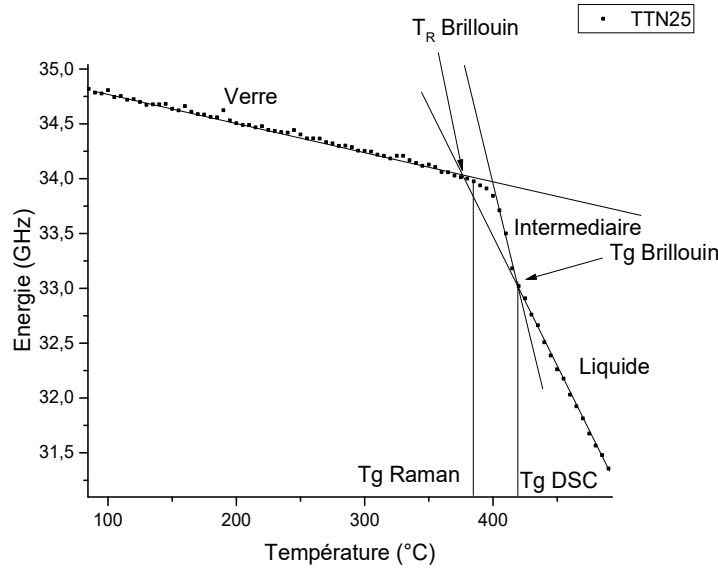


Figure III-28 : Exemple montrant comment la température de transition vitreuse et la température de relaxation sont obtenues (verre TTN25)

En comparant les résultats Brillouin aux résultats Raman, il peut être noté en figure III-28 que la valeur de  $T_{gRaman}$  correspond à l'intersection de l'extrapolation linéaire entre l'état de verre et l'état liquide (valeurs de température de relaxation ( $T_R$  dans le tableau III-10)). Cette valeur correspond aussi au début de variation avant  $T_g$  des courbes de coefficient de Poisson (figure III-20.b). Cela signifie que la relaxation de l'échantillon due à une chauffe de l'échantillon trop rapide va affecter de manière importante la connectivité du réseau avant la température de transition vitreuse, dû au réarrangement du réseau vitreux.

Les valeurs de  $T_{gRaman}$  correspondant au début de ces fluctuations suggèrent qu'une chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  est assez lente pour ne pas engendrer de nouvelles contraintes dans le verre. Ceci explique pourquoi les cassures de pentes obtenues pour les résultats normalisés de fréquence du pic Boson en fonction de la température se trouvent à des valeurs de  $T_g/T$  supérieures à 1.

Echantillon	$T_R$ Brillouin ( $^\circ\text{C}$ )	$T_R$ RFDA ( $^\circ\text{C}$ )
TTN5	261	270
TTN10	327	330
TTN15	344	336
TTN20	360	-
TTN25	375	-

Tableau III-10 : Température de relaxation des verres obtenus des expériences RFDA et Brillouin.

Ces variations ont été aussi remarquées pour les systèmes TTZ et TGZ et ne seront pas expliqués de nouveau.

Dans un dernier temps, nous avons calculé la taille des nano-domaines  $\xi$  grâce à l'équation suivante :

$$\xi = \frac{V_{av}}{\omega_{BP}}$$

avec

$$V_{av} = \left( \frac{1}{3V_l^3} + \frac{2}{3V_t^3} \right)^{-1/3}$$

Et

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad ; \quad V_L = \sqrt{\frac{K + \frac{4G}{3}}{\rho}} \quad ; \quad K = \frac{1}{3} \cdot \frac{E}{1 - 2\nu}$$

K étant le coefficient isostatique de nos verres.

La figure III-29.a) montre l'évolution de la taille des nano-domaines en fonction de la température. La taille des nano-domaines augmente peu avant la température de transition vitreuse alors qu'elle augmente de façon beaucoup plus marquée au-dessus de Tg. Cet aspect concorde avec l'évolution du pic Boson en fonction de la température. Il peut être conclu que lors de la relaxation du verre avec l'augmentation de la température, les nano-domaines s'agrandissent, montrant une réorganisation faible du réseau et qu'après avoir atteint la température de transition vitreuse le passage à l'état de liquide en surfusion entraîne un agrandissement plus important des nano-domaines, montrant de fait un changement complet de la structure du verre.

Si on regarde ce qui se passe en fonction de la concentration en NbO<sub>2,5</sub> (figure III-29.b) on s'aperçoit que la taille des nano-domaines ne change que très faiblement avec une augmentation de la concentration en NbO<sub>2,5</sub>.

Ainsi, un changement de la concentration en NbO<sub>2,5</sub> n'apportera pas de changements importants dans la variation de la structure à distance intermédiaire. Ces variations sont en cohérence avec les changements faibles observés en spectroscopie Raman de la structure à faible distance et aux résultats d'énergie d'activations observés grâce à l'étude de la viscosité.

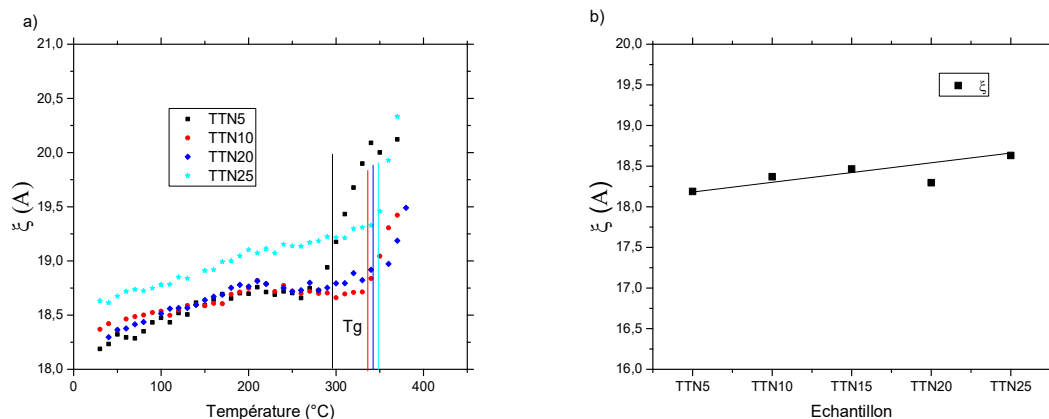


Figure III-29 : Evolution de la taille des nano-domaines en fonction de a) la température ; b) la concentration en NbO<sub>2,5</sub> à température ambiante

Dans la suite de ce travail nous tenterons de confirmer l'hypothèse émise sur les évolutions structurales et mécaniques au-delà de la Tg pour les 2 autres systèmes. Nous verrons aussi si ce que nous suggérons sur le rôle particulier de l'oxyde de niobium se confirme.

### III.2. Etude du système TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZnO

Le système ternaire TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZnO (TTZ) a été étudié en détail par Ghribi *et al.* [24]. Nous allons dans cette partie faire un rappel des propriétés physiques de ces verres avant d'aborder leurs propriétés mécaniques et leurs évolutions structurales.

#### III.2.1. Propriétés physiques

- Ghribi [24] a étudié le diagramme de phase dans la partie riche en TeO<sub>2</sub> du ternaire par différents moyens de caractérisations thermiques, par diffraction des rayons X.

Les propriétés thermiques et les densités mesurées sont rapportées dans le tableau III-11.

Composition (%mol) TTZ	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique $\Delta T$ (°C)	Masse volumique $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
90-5-5	321	53	5,54
85-5-10	326	68	5,49
80-5-15	332	81	5,47
72,5-5-17,5	333	82	5,47
75-5-20	334	81	5,45
72,5-5-22,5	340	116	5,44
70-5-25	343	118	5,44
65-5-30	349	116	5,42
60-5-35	356	104	5,40
55-5-40	364	99	5,37
50-5-45	370	82	5,01
85-10-5	347	73	5,43
80-10-10	352	74	5,42
75-10-15	354	127	5,41
70-10-20	360	135	5,39

Tableau III-11 : Propriétés physiques reportées par Ghribi et al. [24]. \*Les résultats de susceptibilité non-linéaire ont été changés en utilisant la valeur de non-linéarité de la silice de Milam contrairement à celle de Kim utilisée par Ghribi et al.

Des mesures de dilatation ont été effectuées pour une concentration de 5%mol en TiO<sub>2</sub>, seule composition utilisée par la suite de cette thèse (nommé TTZx avec x=5, 10, 15, 17,5, 20, 22,5, 25%mol). Les courbes de dilatation sont rapportées en figure III-30. Avec une augmentation de la concentration en ZnO, il y a une augmentation de la température de transition vitreuse. Comparé aux verres TTN, la diminution de pente est beaucoup plus faible pour les verres du système TTZ. Il y a cependant une décroissance notable du coefficient de dilatation à partir de 20%mol en ZnO.

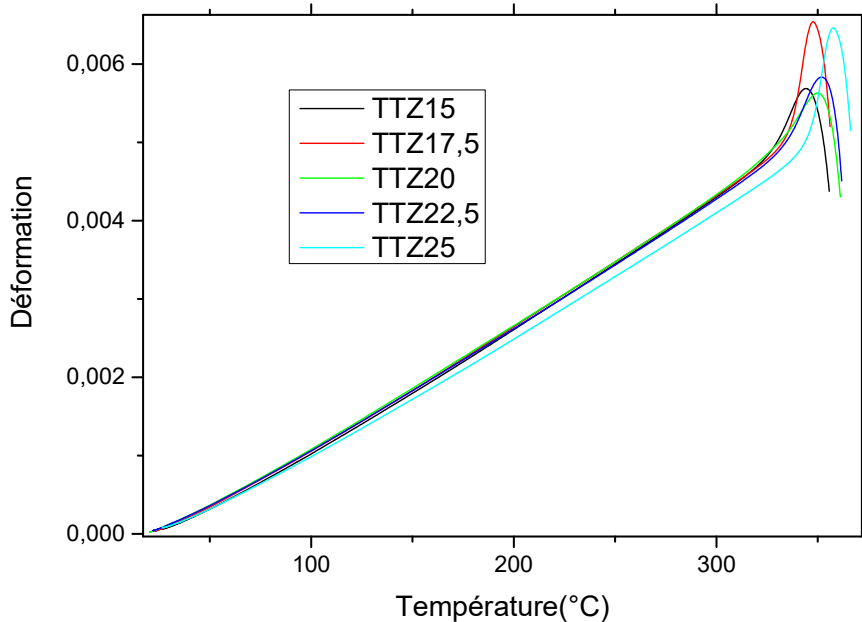


Figure III-30 : Courbes de dilatation des verres du système TTZ5Zy



L'augmentation de la température de transition vitreuse correspond aux résultats obtenus par DSC précédemment. Les valeurs des coefficients de dilatation associés à chaque courbe sont rapportés dans le tableau III-12 et en figure III-31.

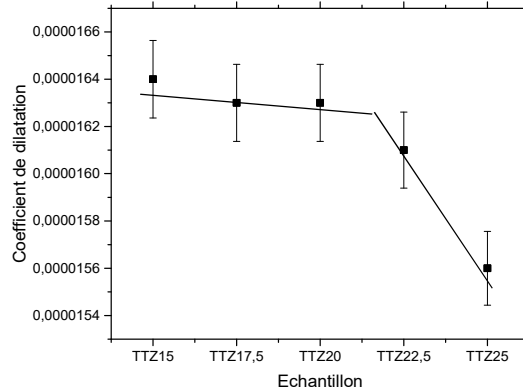


Figure III-31: Coefficient de dilatation en fonction du type de verre du système TT5Ny.

Echantillon	Coefficient de dilatation ( $0,01 \pm 10^{-5}$ )	TgDilato (°C)
TT5Z15	1,64	336
TT5Z17,5	1,63	326
TT5Z20	1,63	327
TT5Z22,5	1,61	332
TT5Z25	1,56	346

Tableau III-12 : Coefficient de dilatation des verres du système TT5Ny

Dans le graphique (figure III-31) montrant l'évolution du coefficient de dilatation en fonction de la concentration en oxyde de zinc, une cassure de pente peut être observée entre les échantillons TT5Z20 et TTZ22,5. Dans le premier régime, le coefficient de dilatation reste quasiment constant avec une augmentation en ZnO. Dans le second régime, la valeur de coefficient de dilatation décroît de façon plus prononcée. Les échantillons TTZ22,5 et TTZ25 sont plus stables en température et leur dilatation est moins importante. Pour mieux comprendre ce changement de comportement, il sera important d'analyser la structure de ces verres et sa modification lorsque l'on augmente la concentration de ZnO.

Avec une substitution de TeO<sub>2</sub> par ZnO :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse
- Une augmentation de la stabilité thermique jusqu'à 30% molaire en ZnO puis diminution celle-ci
- Une diminution légère de la densité
- Deux régimes d'évolution du coefficient de dilatation : Au-dessous de 20%mol ZnO ce coefficient est constant et au-delà il y a une diminution de celui-ci.

Par la suite, nous nous concentrerons seulement sur les verres avec 5%mol en TiO<sub>2</sub>, ces verres ayant la stabilité thermique maximale, ce qui permet une mise en forme plus facile des grands barreaux nécessaires aux mesures par RFDA. Ces concentrations ont aussi été choisies dans le but de pouvoir comparer ces verres aux deux autres systèmes. Ces verres seront par la suite appelés TTZx (avec x=15 ; 17,5 ; 20 ; 22,5 ; 25).

### III.2.2. Evolutions structurales

Les études vibrationnelles des verres  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  ont été extensivement faites à température ambiante [13], [14], [37], [145], [151], [152], [154], [217]. De fait, il a été prouvé que l'oxyde de zinc venait dépolymériser le réseau de  $\text{TeO}_2$ . Il a été aussi montré que l'oxyde de zinc avait parfois un double effet suivant sa concentration dans le verre. Comme le rôle de l'oxyde de zinc n'est toujours pas clair, une étude des phases cristalline parente du binaire  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  du système TTZ est proposée.

Deux phases cristallines existent dans ce binaire :  $\text{ZnTeO}_3$  et  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ . Comme expliqué en détail dans le chapitre I, la phase  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  est composée d'une structure sous forme de chaînes de groupes  $\text{Te}_3\text{O}_8$  (un  $\text{TeO}_4$  et deux  $\text{TeO}_{3+1}$ ) avec des polyèdres  $\text{ZnO}_{5+1}$  entre les chaînes.  $\text{ZnTeO}_3$  quant à lui a des atomes de tellure substitués par des atomes de zinc sous forme de polyèdres  $\text{ZnO}_{4+1}$  formant de nouvelles chaînes Zn-O-Te. Enfin, le cristal de ZnO pur est formé de polyèdres de zinc tétraédraux.

Pour une meilleure compréhension des modes de vibration en spectroscopie Raman des phases cristallines  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  et  $\text{ZnTeO}_3$ , une étude de dynamique de réseau utilisant le logiciel LADY [218] a été menée et des spectres Raman théoriques ont été calculés.

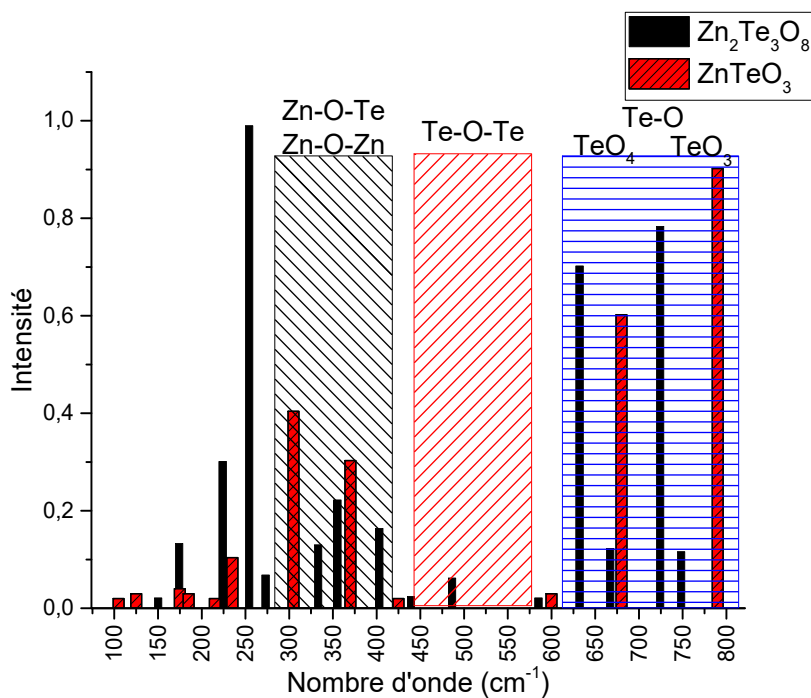


Figure III-32: Spectre Raman simulé des phases cristallines  $\text{ZnTeO}_3$  et  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

En comparant les spectres Raman des deux phases (figure III-32), l'évolution des spectres Raman en fonction de la concentration en ZnO peut être expliquée. Une augmentation de la concentration en ZnO entraîne : (i) une augmentation des ponts Zn-O-Zn/Zn-O-Te (300-400  $\text{cm}^{-1}$ ), (ii) une diminution des ponts Te-O-Te (400-550  $\text{cm}^{-1}$ ), (iii) une diminution des polyèdres  $\text{TeO}_4$  et une augmentation des polyèdres  $\text{TeO}_3$ . Ces évolutions correspondent aux évolutions remarquées dans la littérature.

Il est donc possible de penser que dans les verres, à faible concentration en ZnO, les polyèdres de zinc seront entre les chaînes d'oxyde de tellure sous forme de pseudo-octaèdre

(comme la phase  $Zn_2Te_3O_8$ ). Lorsque la concentration en ZnO augmente, les polyèdres  $TeO_4$  et  $TeO_{3+1}$  vont diminuer pour une augmentation en polyèdres  $TeO_3$ , et le polyèdre de zinc se déformera progressivement pour aller vers un polyèdre  $ZnO_{4+1}$  et substituera l'oxyde de tellure dans les chaînes pour former de nouveau ponts Te-O-Zn comme dans la phase  $ZnTeO_3$ . Il est possible que pour des verres avec une concentration élevée en ZnO les polyèdres de zinc soient sous forme de tétraèdre dans les chaînes (comme dans le cristal de ZnO pur).

Par la suite, nous étudierons la structure de ces verres à température ambiante puis nous analyserons leurs évolutions en fonction de la température.

### III.2.2.a. Evolutions structurales à température ambiante

Le spectre Raman des verres de TTZ peut être divisé en trois grandes parties : les faibles longueurs d'ondes avec le pic Boson, les longueurs d'ondes intermédiaires ( $300-500cm^{-1}$ ) avec les vibrations de déformations des ponts (Zn-O-Zn ou Zn-O-Te et Te-O-Te symétriques et asymétriques) et les hautes longueurs d'ondes ( $500-800cm^{-1}$ ) avec les vibrations d'élongation des liaisons Te-O dans les polyèdres  $TeO_3$  et  $TeO_4$  (figure III-33)

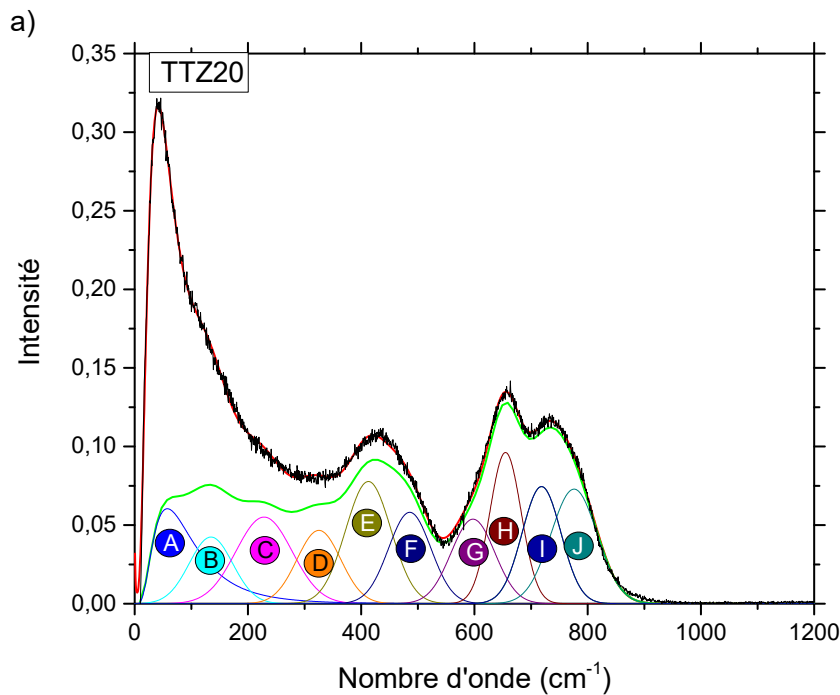


Figure III-33 : Attribution des bandes obtenues en spectroscopie Raman pour les verres du système TTZ

Bande (cm <sup>-1</sup> )	Affectation	Variation d'intensité
A (40)	Pic Boson	Décroissant
B (150)	Vibrations intra-chaînes des liaisons Te-Te	
C (290)	Vibration des atomes lourds (liaisons Te-Ti, Te-Zn, Ti-Ti, Ti-Zn, Zn-Zn)	
D (325)	Déformation des ponts Zn-O-Zn et/ou Zn-O-Te	Croissant
E (413)	Déformation des ponts symétriques Te-O-Te	Décroissant
F (486)	Déformation des ponts asymétriques Te-O-Te	Décroissant
G (597)	Éirement non-symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub>	Décroissant
H (655)	Éirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub> et TeO <sub>3</sub>	Décroissant
I (718)	Éirement des liaisons non pontantes Te-O dans les polyèdres TeO <sub>3</sub>	Croissant
J (776)	Éirement des liaisons non pontantes Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub>	Croissant

Tableau III-13 : Attribution des bandes obtenues en spectroscopie Raman pour les verres du système TTZx

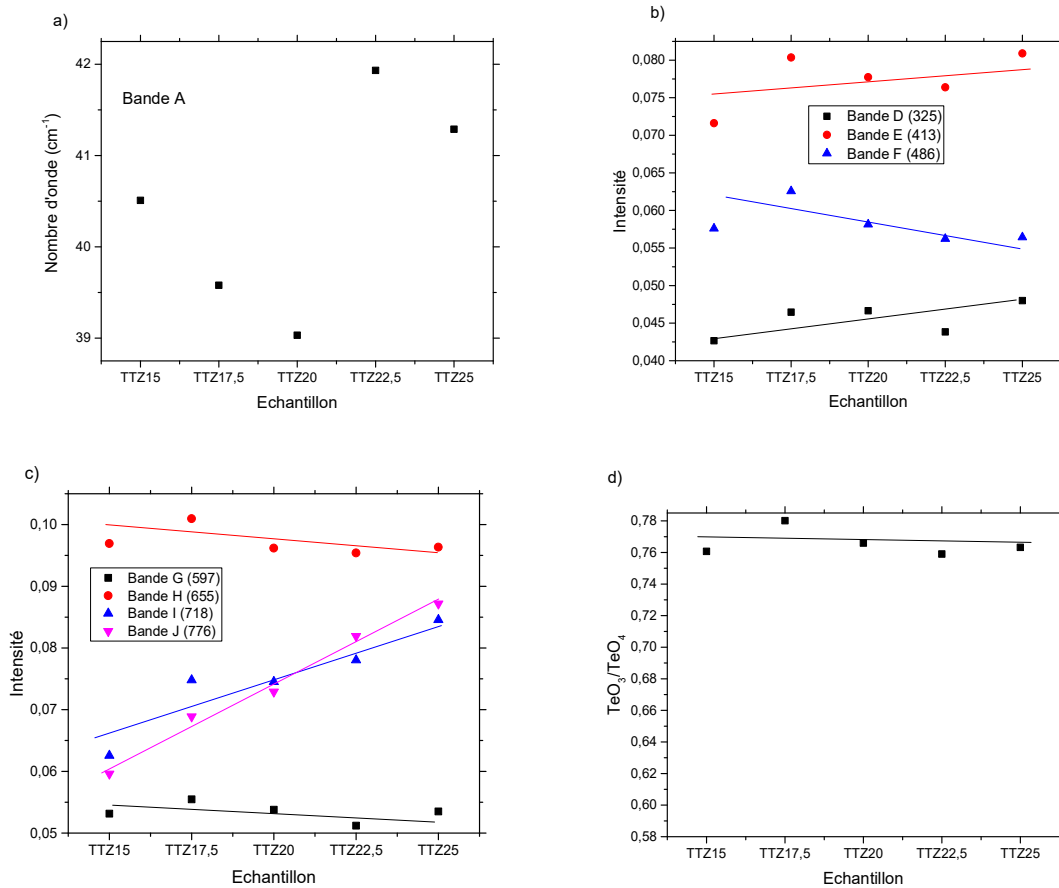


Figure III-34 : Evolution a) de la fréquence du pic Boson ; b) de l'intensité de la vibration de déformation des ponts ; c) de l'intensité des vibrations d'élongation des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> ; d) du ratio TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub>

Les évolutions des différentes bandes sont décrites en figure III-34. Il est possible de voir :

- Une décroissance vers de plus bas nombre d'onde de la position du pic Boson jusqu'à 20%mol ZnO et, au-delà de cette concentration, une augmentation de ces nombres d'ondes (figure III-34.a)).
- La variation d'intensité de la déformation des ponts dans le verre en fonction de la concentration en ZnO montre qu'avec l'augmentation de la concentration en ZnO le nombre de ponts Zn-O-Zn ou Zn-O-Te et de ponts symétriques Te-O-Te progresse faiblement. Parallèlement on note que l'intensité de vibration des ponts asymétriques Te-O-Te (figure III-34.b) décroît.
- Enfin si l'on compare les variations d'intensité des vibrations des polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> (figure III-34.c) et celles du ratio TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub> (figure III-34.d) en fonction de la concentration on s'aperçoit que le ratio TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub> diminue faiblement.

Les résultats montrent que l'évolution de l'intensité des bandes liées à la vibration de déformation des ponts et la variation d'intensité des bandes associées aux polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> sont en cohérence avec ceux de la littérature et l'hypothèse émise sur l'évolution du spectre Raman avec l'augmentation en ZnO est valide.

La rapport TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub> donne une information sur la dépolymérisation du réseau de tellurite. La diminution que l'on observe ici témoigne donc de l'augmentation de la connectivité du réseau. Cette variation est très faible (différence d'environ 0.02 entre la valeur maximale et la valeur minimale) et peut être considérée comme nulle comparée aux valeurs de ce ratio publiées

dans la littérature (allant de 0,2 à 0,5 entre les valeurs extrêmes). Cette faible variation pourrait être secondaire à un changement de coordination de ces deux entités dans le verre.

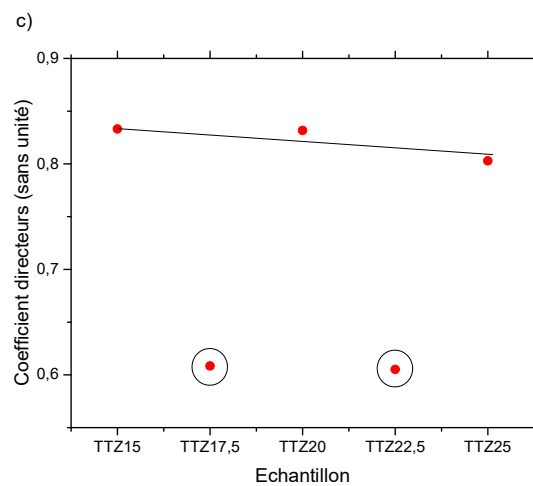
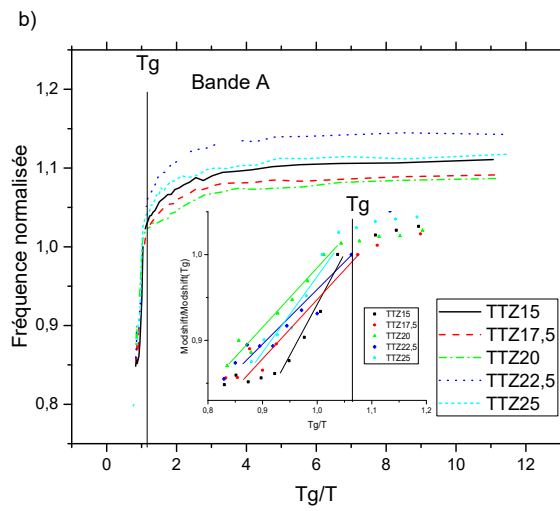
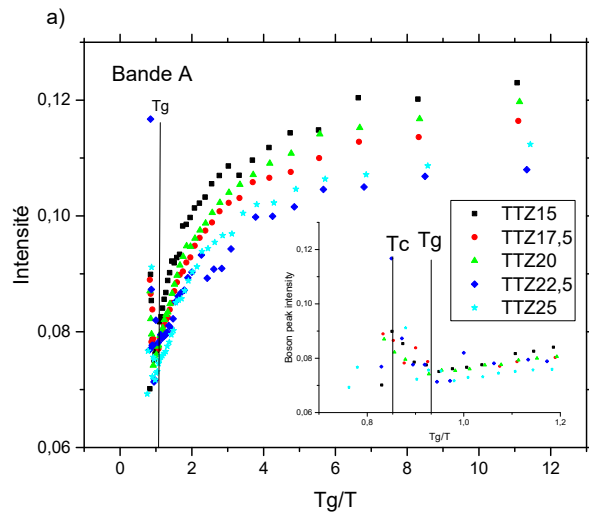
Pour finir, étant donné que l'évolution de la position du pic Boson est liée à la taille des nano-domaines il peut être prédit que de 5% à 20% mol de ZnO on aura une augmentation de la taille des nano-domaines et qu'au-delà celle-ci devrait diminuer.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution structurale de ces verres en fonction de la température.

### *III.2.2.b. Evolution structurale en fonction de la température*

La figure III-35 montre l'évolution de chacune des bandes des spectres Raman en fonction de la température.

- L'intensité du pic Boson (figure III-35.a)) diminue avant  $T_g$  et augmente après. Après la température de cristallisation, l'intensité diminue à nouveau.
- Avec l'augmentation de la température la position du pic Boson se décale vers les plus basses fréquences (figure III-35.b)). Après que la température de transition vitreuse ait été atteinte on observe une cassure de la pente et la décroissance est plus franche. Si on analyse la pente de décroissance au-delà de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration (figure III-35.c) la pente diminue faiblement entre les points TTZ15, TTZ20 et TTZ25. On note une évolution anormale pour TTZ17,5 et TTZ25.
- L'intensité des bandes associée aux ponts (figure III-35.d) décroît avec l'augmentation de la température jusqu'à  $T_g$  puis sa décroissance s'accélère. Après que la température de cristallisation est atteinte, l'intensité croît.
- Les intensités des bandes présentes dans les hautes fréquences des spectres Raman (figure III-35.e) évoluent de façon similaire à celles des bandes associées aux ponts. Leur intensité décroît avant la température de transition vitreuse, la chute s'accroît au moment de la transition vitreuse avant d'augmenter après celle-ci. Ces variations s'accompagnent d'une variation du ratio  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  avant la température de transition vitreuse, qui change totalement de variation après la température de transition vitreuse.



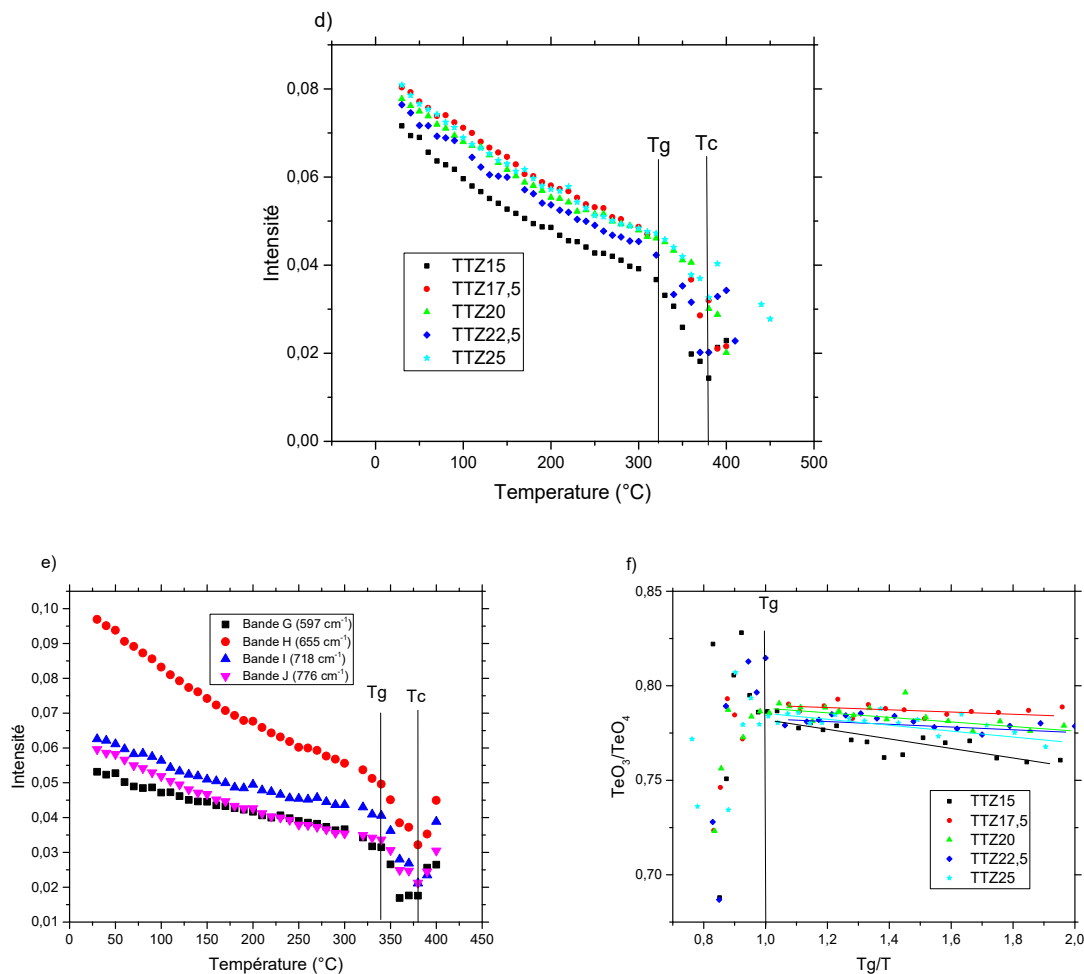


Figure III-35 : a) Intensité de la bande A en fonction de  $T_g/T$ ; b) Position de la bande A de  $T_g/T$ ; c) Valeur de la pente après  $T_g$  calculée depuis la figure III-35.b); d) Exemple de l'évolution de l'intensité de la bande E; e) Exemple de la variation d'intensité des bandes G, H, I et J en fonction de la température (exemple pour le verre TTZ15); f)  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  en fonction de  $T_g/T$ .

L'évolution des intensités des bandes présentées ici est comparable à celle obtenue pour les verres du ternaire TTN. En effet, en fonction de la température, il y a bien une décroissance générale des intensités des bandes D, E, F, G, H, I et J, qui est accélérée après  $T_g$ . Après la température de cristallisation, une ré-augmentation de l'intensité de ces bandes peut être remarquée. Ces évolutions n'entraînent pas de modifications majeures de la valeur du ratio  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  avant la température de transition vitreuse, et après celle-ci, d'importantes variations peuvent être notées.

L'évolution de l'intensité du pic Boson est elle aussi comparable à celle observée pour les verres TTN. Elle décroît avant la  $T_g$ , augmente après la  $T_g$  pour diminuer de nouveau après la température de cristallisation. Ces observations allant dans le même sens on peut en tirer des conséquences similaires. Quand la température augmente les nano-domaines sont plus homogènes car les contraintes dans le verre diminuent avant  $T_g$  puis augmentent au-delà du fait du passage à l'état de liquide en surfusion. Enfin, après la température de cristallisation, comme la phase vitreuse disparaît, il y a de nouveau une décroissance de l'intensité de ce pic.

L'évolution de la fréquence du pic Boson est, elle aussi, identique aux résultats des verres TTN. Lorsque la température augmente, les nano-domaines vont s'agrandir, et ce d'autant plus vite après la température de transition vitreuse.



En fonction de la concentration, et après la température de transition vitreuse, il est possible de voir que selon la concentration en ZnO dans le verre la pente de la chute en fréquence varie. Plus la concentration est élevée, moins le décalage en fréquences vers des plus bas nombres d'ondes est grand (figure III-35.c)) et donc moins vite les nano-domaines vont s'agrandir dans le verre. Nous avons aussi deux points anormaux : TTZ17,5 et TTZ22,5. Les deux points anormaux possèdent un décalage vers les bas nombre d'onde encore moins rapide que les autres points, et auront donc une vitesse de changement de taille des nano-domaines encore moins rapide.

En comparant ces variations après la température de transition vitreuse avec les résultats des verres de TTN, il est possible de voir que le ZnO dans le verre entraîne un effet opposé à celui du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en diminuant la vitesse d'augmentation de la taille des nano-domaines.

Si nos hypothèses liant structure et propriétés mécaniques sont exactes cela signifierait que l'ajout de ZnO entraînerait une accélération de la perte des propriétés mécaniques des verres (augmentation de la pente  $\alpha$  en RFDA). Il devrait aussi être possible de retrouver les deux points anormaux qui sont TTZ17,5 et TTZ22,5.

### III.2.3. Propriétés mécaniques

#### III.2.3.a. Etude de la viscosité des verres en fonction de la température

La figure III-36.a), présente l'évolution de la viscosité en fonction de la température et montre une diminution de la viscosité avec une augmentation de la température.

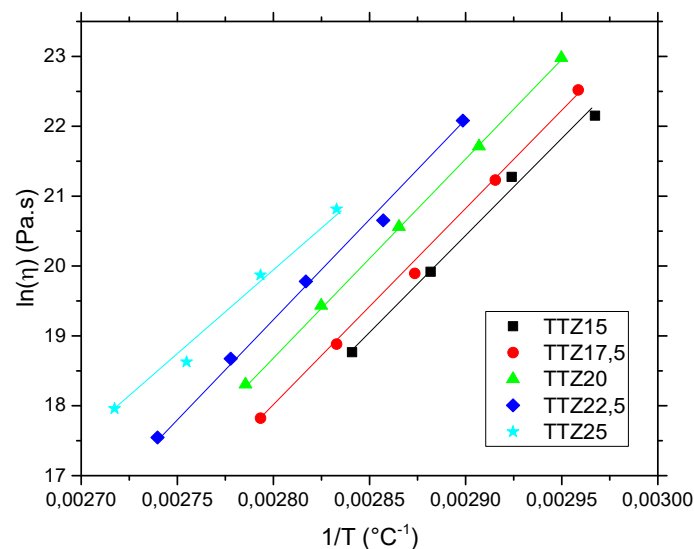


Figure III-36 : Evolution du logarithme népérien de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour les verres du système TTZx

A partir des courbes de viscosité, l'énergie d'activation de la déformation des verres a pu être calculée. En augmentant la concentration, l'énergie d'activation augmente légèrement entre 15 et 17,5%mol et diminue progressivement pour des concentrations plus élevées.

Le changement d'énergie d'activation montre qu'il y a un changement de type de liaisons dans le verre avec un changement de la concentration en ZnO.

Le maximum d'énergie d'activation pour l'échantillon TTZ17,5 montre que pour commencer à déformer le verre, celui-ci aura besoin de plus d'énergie. En parallèle, la pente de viscosité après la température de transition vitreuse maximale pour cet échantillon montre une

fois la déformation commencée, elle sera plus rapide que celle des autres verres. Ces deux points tendent à montrer que le réseau est plus connecté pour cet échantillon, mais que les liaisons formées dans ce nouveau réseau sont plus faibles. Ces résultats sont en concordance avec les hypothèses précédentes faites grâce aux évolutions structurales des verres en fonction de la concentration en ZnO.

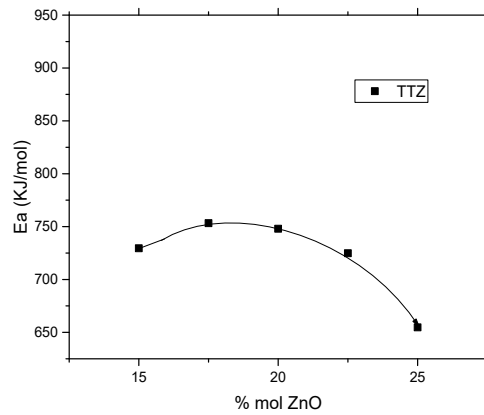


Figure III-37 : Energie d'activation en fonction de la concentration en ZnO

Il peut être attendu pour les propriétés mécaniques que nous aurons un maximum de connectivité pour l'échantillon TTZ17,5 mais un minimum de valeur de module d'Young (E) et de module de cisaillement (G) à la même concentration.

### III.2.3.b. Propriétés mécaniques en température

#### III.2.3.b.i. Mesures par la technique d'excitation par impulsion

##### Propriétés mécaniques avant la température de transition vitreuse

Les propriétés mécaniques en température sont présentées en figure III-38. E, G et  $\nu$  varient de la même façon que pour les verres de TTN : E et G diminuent de façon monotone avant Tg et de façon plus brutale après. Le coefficient de Poisson augmente légèrement avant Tg et de façon plus importante ensuite.

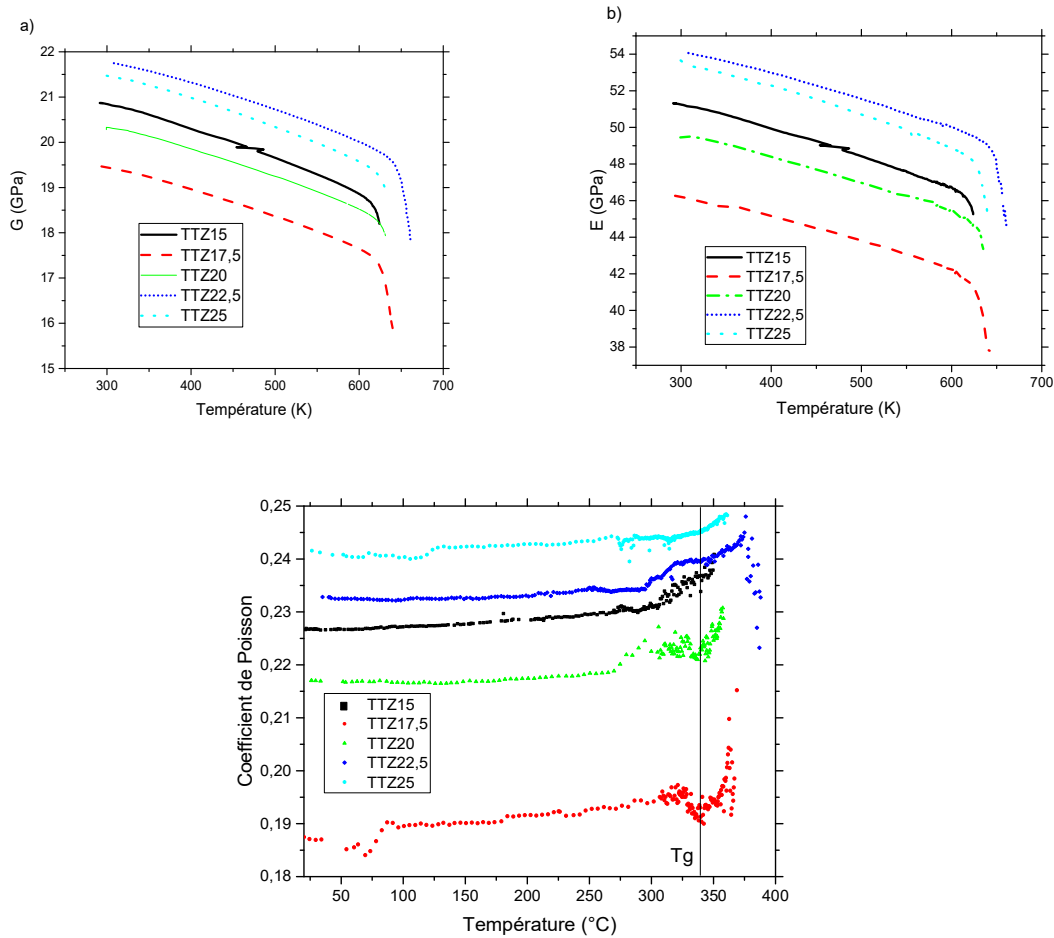


Figure III-38: a) Module de cisailment b) Module d'Young c) Coefficient de Poisson en fonction de la température dans le système  $TTZ_x$  ( $x=15; 17.5; 20; 22.5; 25$ )

L'évolution des propriétés en fonction de la concentration à température ambiante sont rapportées dans le tableau III-14 et en figure III-38. Leur évolution est comparable à celle décrite en par Ghribi *et al.* [13], [24] en ellipsométrie. Il y a une diminution de E et G entre 15 et 17,5%mol alors qu'ils augmentent pour de plus fortes concentrations. Nous notons néanmoins une différence par rapport aux résultats publiés par cette équipe avec un minima dans l'évolution du coefficient de Poisson à 17,5% au lieu de 20%.

Du fait que l'évolution spécifique de E et G a été décrite dans la littérature par une autre technique, il est possible de confirmer qu'il existe bien une évolution particulière des propriétés mécaniques du verre pour le verre TTZ17,5.

Propriétés physiques et structurales

Echantillon	E (GPa) ( $\pm 0,5$ GPa)	G (GPa) ( $\pm 0,5$ GPa)	$\nu$ ( $\pm 0,005$ )
TTZ15	51,2	20,8	0,227
TTZ17,5	46,1	19,4	0,190
TTZ20	49,5	20,3	0,218
TTZ22,5	54,1	21,7	0,233
TTZ25	53,4	21,5	0,241

Tableau III-14 : Module d'Young, module de cisaillement et coefficient de Poisson en fonction de la concentration en ZnO à température ambiante

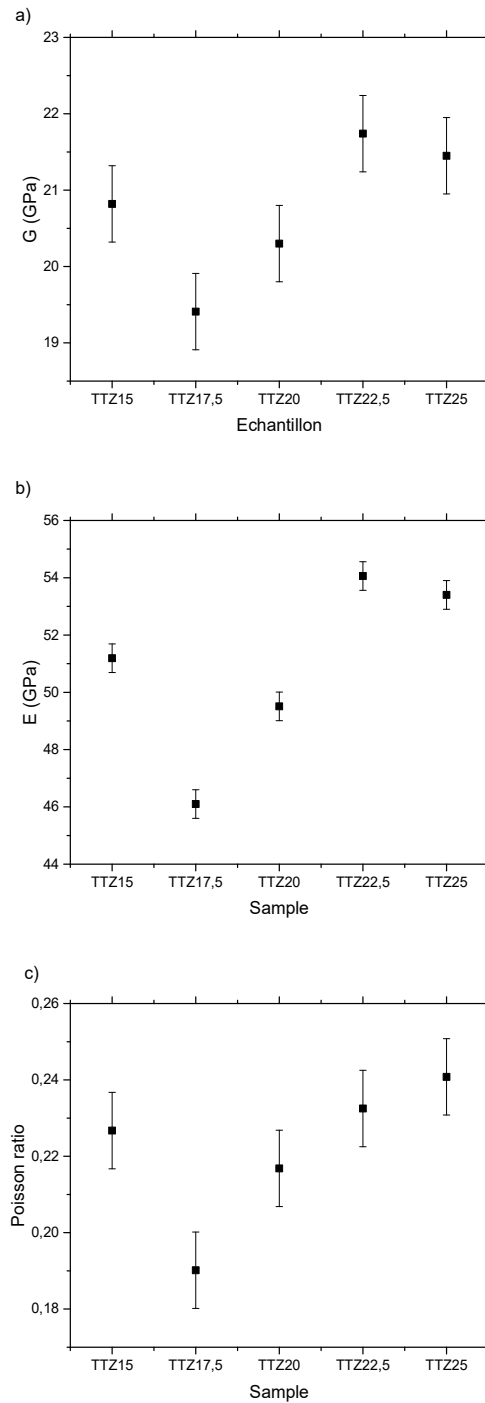


Figure III-39: (a) Module de cisaillement b) Module d'Young et c) Coefficient de Poisson en fonction de la concentration en ZnO à température ambiante

En dessous de la température de transition vitreuse, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la concentration reste comparable à celle à température ambiante. Il y a cependant quelques variations, avec une diminution générale de E et G ainsi qu'une légère augmentation de  $\nu$ . Ces variations, étant aussi observées pour les propriétés mécaniques des verres TTN en fonction de la température montrent qu'elles sont liées à la diminution des contraintes dans le verre.

III.2.3.b.ii. Propriétés mécaniques après la température de transition vitreuse

Les valeurs de température de transitions vitreuses calculées des graphiques  $E=f(T)$  et  $G=f(T)$  obtenues sont répertoriées dans le tableau III-15.

Echantillon	T <sub>grFDA(G)</sub> (°C)	T <sub>grFDA(E)</sub> (°C)
TTZ15	336	339
TTZ17,5	354	353
TTZ20	347	354
TTZ22,5	372	373
TTZ25	351	355

Tableau III-15 : Comparaison des Tg trouvées en DSC, dilatométrie et mécanique

La température de transition vitreuse augmente avec la concentration croissante en ZnO. Les valeurs de Tg trouvées en mécanique, à l'instar des résultats obtenus pour les verres du système TTNx, sont plus élevées que celles mesurées en DSC et dilatométrie.

Dans cette partie, nous allons calculer la constante  $\alpha$  de l'équation de la loi de puissance (modélisation de Rouxel *et al.* [163]). Pour cela, E et G sont corrigés en utilisant le T<sub>grFDA</sub> (figure III-40). Les valeurs du coefficient  $\alpha$  calculé sont présentées dans le tableau III-16 et figure III-41.

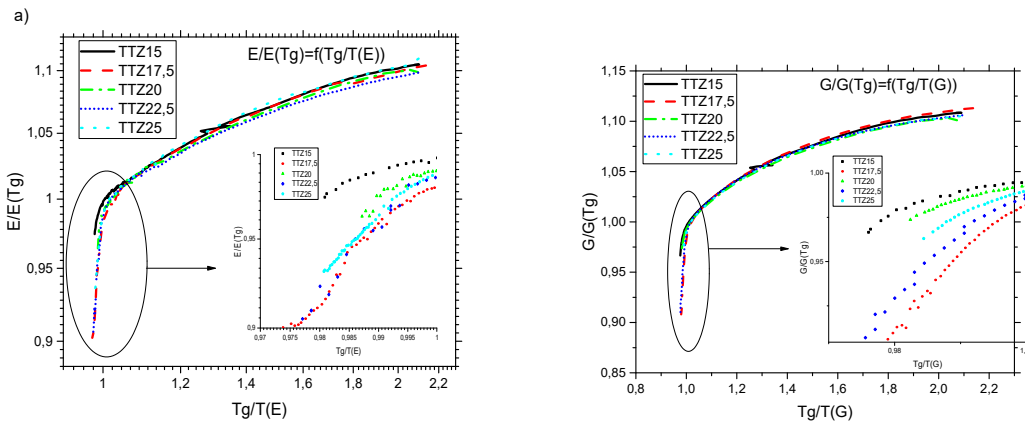


Figure III-40: a)  $E/E(Tg)=f(Tg/T(E))$  et b)  $G/G(Tg)=f(Tg/T(G))$  pour les verres du système TTZx

Echantillon	Coefficient $\alpha$ (E)	Coefficient $\alpha$ (G)
TTZ15	0,90	0,98
TTZ17,5	4,23	4,10
TTZ20	1,20	2,78
TTZ22,5	3,45	3,98
TTZ25	2,04	3,51

Tableau III-16 : Valeurs de coefficient  $\alpha$  calculées depuis les courbes de E et de G.

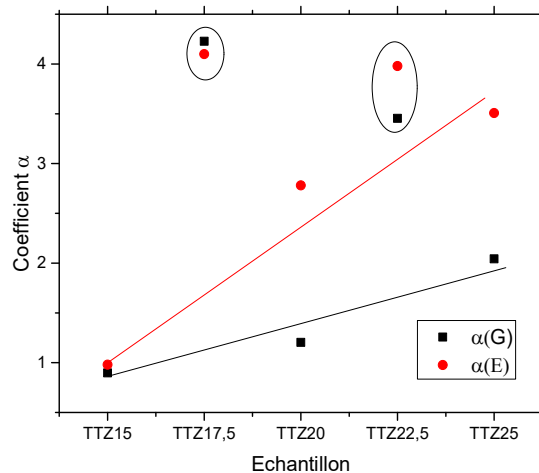


Figure III-41 : Evolution du coefficient  $\alpha(E)$  et  $\alpha(G)$  en fonction de la concentration en ZnO

Il existe une augmentation linéaire du coefficient  $\alpha$  avec l'augmentation en ZnO pour les échantillons TTZ15, TTZ20 et TTZ25. Cela va dans le sens d'une accélération de la vitesse de ramollissement du verre pour des concentrations plus élevées en ZnO. De plus cela signifie que l'indice de fragilité du liquide en surfusion des verres dont la concentration en ZnO est plus grande est plus important [202].

Il est ainsi possible de conclure qu'au-delà de la température de transition vitreuse plus on ajoute du ZnO plus les propriétés mécaniques de nos verres seront dégradées rapidement.

Sur nos graphiques on note l'existence de deux points particuliers pour le TTZ17,5 et TTZ22,5 dont les valeurs du coefficient  $\alpha$  sont plus élevées.

Nous avons émis l'hypothèse que pour le verre TTZ17,5, les liaisons formées avec le réseau de tellure lorsque le zinc vient s'insérer entre les chaînes étaient faibles. Compte-tenu des résultats sur le coefficient  $\alpha$  au-delà de la température de transition vitreuse, il est constaté que les propriétés mécaniques chutent plus rapidement, ce qui oriente vers une fragilité accrue des connections dans le réseau rendant le verre plus sensible à la température de transition vitreuse, résultat qui est en accord avec celui de viscosité.

Si l'on met maintenant en parallèle ces résultats avec l'étude structurale rapportée précédemment en spectrométrie Raman on peut dire qu'il est possible de prédire les propriétés mécaniques des verres à partir des évolutions structurales.

#### Mesures par spectrométrie Brillouin

Les variations de la position de la bande Brillouin en fonction de la température des verres du système TTZx ressemblent beaucoup à celle des verres du système TTNx : Il y a un faible décalage vers de plus basses énergies avant la température de transition vitreuse, puis un décalage plus important au-delà de la température de transition vitreuse. Le décalage en fréquence ne varie cependant pas de façon linéaire et l'on observe des pentes variables dues au phénomène de recuisson (figure III-42).

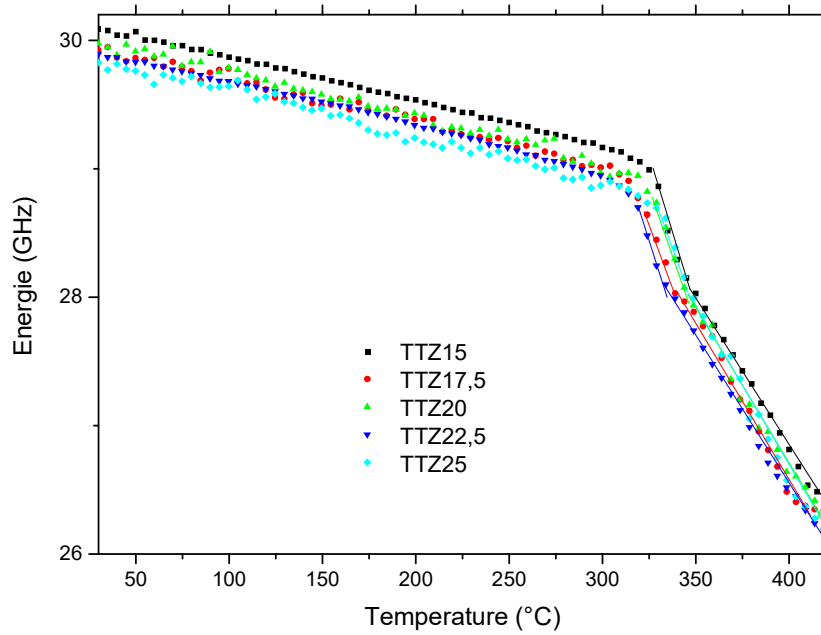


Figure III-42: Position du pic Brillouin en fonction de la température pour les verres du système TTNx

Le shift Brillouin obtenu avec la géométrie utilisé est proportionnel à la vitesse longitudinale des verres. Par ce biais, il est possible de comparer les propriétés mécaniques obtenues avec les analyses en RFDA (figure III-43).

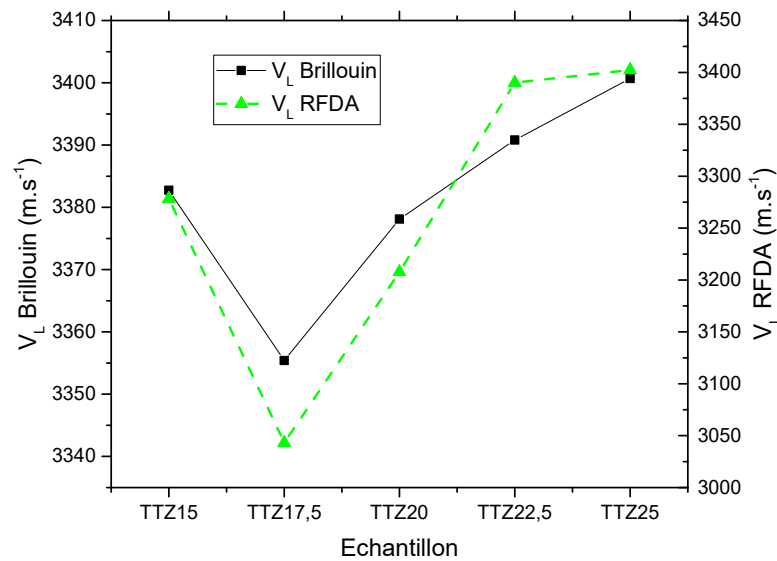


Figure III-43: Comparaison de la variation du décalage en fréquence Brillouin et de l'évolution des vitesses longitudinales calculée depuis les valeurs de module d'élasticité en RFDA pour les verres du système TTZx à température ambiante

Cette comparaison (figure III-43) permet d'établir que la variation des propriétés mécaniques obtenue en Brillouin est comparable à celle obtenue en RFDA.

Il est intéressant de comparer l'évolution des variations de chute d'énergie du pic Brillouin après la température de transition vitreuse, à celles du coefficient  $\alpha$  calculé en mécanique (figure III-44).

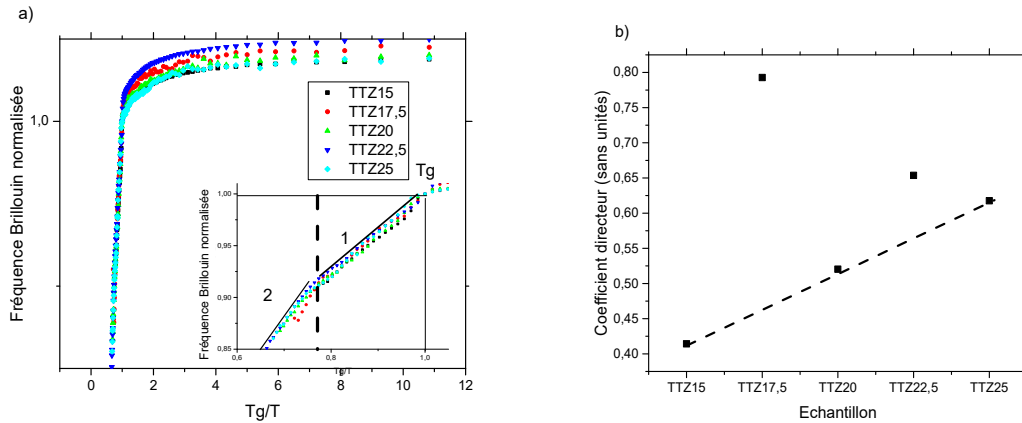


Figure III-44: a) Evolution de l'énergie du pic Brillouin en fonction de  $T_g/T$ ; b) Variation de la pente après la température de transition vitreuse en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$

On s'aperçoit (figure III-44.b) que la variation de pente du changement d'énergie du pic Brillouin évolue de façon similaire à celle du coefficient  $\alpha$  en fonction de la concentration. Il y a augmentation linéaire de la valeur de la pente pour les points TTZ15, TTZ20 et TTZ25 avec deux valeurs particulières dans les verres TTZ17,5 et TTZ22,5.

### III.2.4. Discussion

Lors de l'étude des verres du système TTZx, un comportement double du zinc dans le verre a pu être montré :

Pour de faibles concentrations en ZnO, le zinc vient s'insérer entre les chaînes sous forme d'octaèdres comme dans la phase cristalline  $Zn_2Te_3O_8$  et pour de plus grandes concentrations, le ZnO (polyèdre  $ZnO_{4+1}$  ou  $ZnO_4$ ) viendra substituer le  $TeO_2$  dans les chaînes Te-O-Te pour former de nouvelles chaînes Te-O-Zn comme dans la phase cristalline  $ZnTeO_3$  et la phase cristalline ZnO wurtzite. Avec un ajout supplémentaire de ZnO dans le verre, les polyèdres  $TeO_4$  vont se déformer pour former des polyèdres  $TeO_{3+1}$  et  $TeO_3$ .

L'étude de la viscosité en fonction de la température des verres a pu montrer qu'il y avait une vitesse de chute de la viscosité après la température de transition vitreuse maximale pour les verres de TTZ17,5, témoignant d'une force de liaison moins élevée des liaisons dans ce verre.

Il a aussi été possible de voir que les énergies d'activations, contrairement aux verres de TTN, changent en fonction de la concentration, ce qui va dans le sens d'un changement de comportement du zinc lorsque la concentration en ZnO varie. Il a été remarqué que plus le ZnO est en concentration importante plus l'énergie d'activation dans les verres est faible.

Grâce à l'étude des propriétés mécaniques, il a été possible de valider le fait que lorsque ZnO vient s'insérer entre les chaînes de  $TeO_2$ , les liaisons formées sont faibles, diminuant de ce fait les propriétés mécaniques de ces verres. Cependant, lorsque le ZnO vient se substituer au  $TeO_2$  dans les chaînes, les liaisons formées sont de ce fait plus fortes.

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de prédire l'évolution des propriétés mécaniques au-delà de la température de transition vitreuse en connaissant les variations structurales aux températures correspondantes. Ainsi, notre hypothèse selon laquelle une augmentation plus rapide de la taille des nano-domaines entrainerait une chute plus lente des propriétés mécaniques semble bien se vérifier.

Comme pour les verres du système TTNx, nous avons aussi étudié l'évolution de la taille des nano-domaines des verres du système TTZx (figure III-45).



En dessous de la température de transition vitreuse la taille des nano-domaines augmente faiblement et cette taille est d'autant plus grande au-delà de celle-ci. Cette évolution est en accord avec l'évolution du pic Boson qui nous donnait une indication de leurs variations. Ainsi il peut être établi que lors de la relaxation du verre avec l'augmentation de la température les nano-domaines s'agrandissent de façon marginale et au-dessus de la température de transition vitreuse le passage dans un liquide en surfusion s'accompagne d'un agrandissement des domaines d'autant plus grands.

Si on regarde maintenant les variations en fonction de la concentration (figure III-45.b) on s'aperçoit que la taille des nano-domaines diminue avec la concentration en ZnO. Cette diminution est brutale avant TTZ17,5 et faible après. Ces variations montrent de nouveau un changement important du comportement du zinc à partir de l'échantillon TTZ17,5.

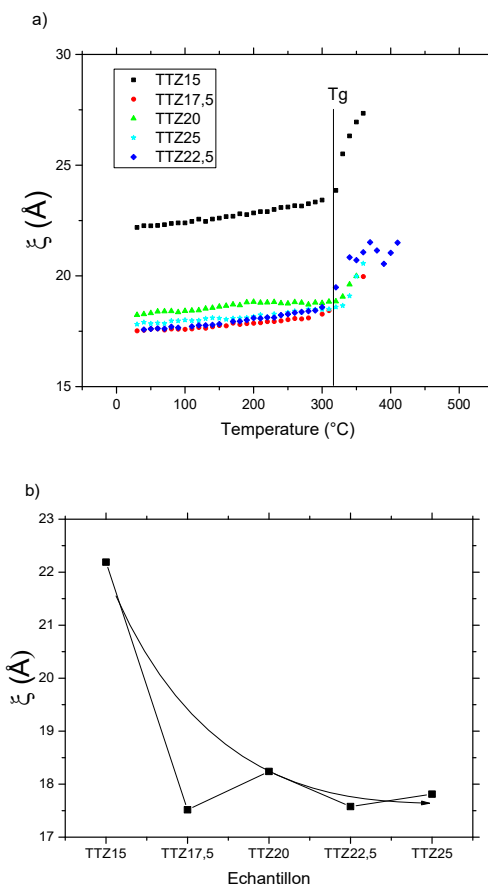


Figure III-45 : Evolution de la taille des nano-domaines ( $\xi$ ) en fonction de a) la température ; b) la concentration en ZnO

Les variations de taille des nano-domaines sont similaires à celle du pic Boson quand les concentrations sont inférieures à 20%mol en ZnO. Cependant, ces variations sont inversées pour des concentrations supérieures. La différence observée entre l'évolution de la taille des nano-domaines et celle du pic Boson est liée à l'évolution des vitesses sonores dans le verre et, par ce biais, aux propriétés mécaniques. Ainsi, si l'évolution du pic Boson donne une idée des variations de la taille des nano-domaines, elle ne suffit pas à expliquer totalement leurs variations.

### III.3. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$

Lorsque *Ghribi* [24] a étudié les propriétés physiques du système TTZ, elle a aussi analysé de façon similaire le système  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  (TGZ). Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps rappeler les résultats obtenus puis nous étudierons les évolutions structurales et mécaniques de ces verres.

### III.3.1. Propriétés physiques

Composition (%mol) TGZ	Température de transition vitreuse (°C)	Stabilité thermique $\Delta T$ (°C)	Densité $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
90-5-5	326	50	5,58
85-5-10	328	55	5,49
80-5-15	332	53	5,46
75-5-20	333	67	5,43
70-5-25	339	80	5,43
65-5-30	346	88	5,40
60-5-35	355	87	5,40
55-5-40	361	96	5,35
85-10-5	339	56	5,48
80-10-10	341	57	5,43
75-10-15	343	71	5,41
70-10-20	347	74	5,41

Tableau III-17 : Propriétés physiques des verres du ternaire  $TeO_2$ - $GeO_2$ - $ZnO$

Les résultats des propriétés indiqués dans le tableau III-17 montrent qu'en augmentant le taux de  $ZnO$  de 5%mol à 45%mol, par échange de  $TeO_2$  :

- Une augmentation de la température de transition vitreuse
- Une augmentation de la stabilité thermique
- Une diminution légère de la densité

### III.3.2. Evolutions structurales

#### III.3.2.a. Evolutions structurales à température ambiante

Le spectre Raman des verres de TGZ est décomposé de la même façon que les verres du système TTZ :

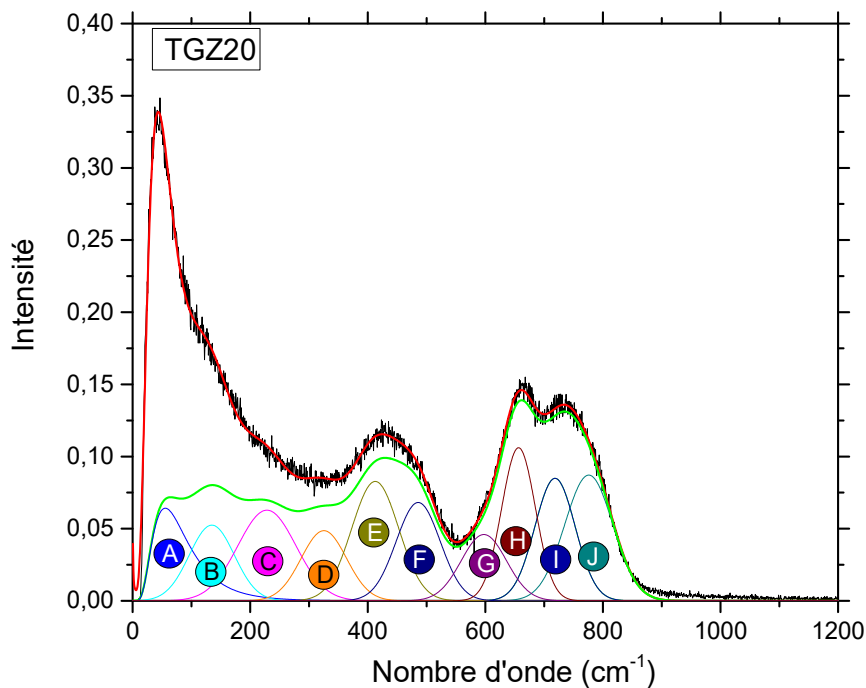


Figure III-46 : Attribution des bandes obtenues en spectroscopie Raman pour les verres du système TTZ

Bande (cm <sup>-1</sup> )	Affectation	Variation d'intensité
A (60)	Pic Boson	Décroissant
B (150)	Vibrations intra-chaînes des liaisons Te-Te	
C (290)	Vibration des atomes lourds (liaisons Te-Ge, Te-Zn, Ge-Ge, Ge-Zn, Zn-Zn)	
D (325)	Déformation des ponts Zn-O-Zn et/ou Zn-O-Te	Croissant
E (413)	Déformation des ponts symétriques Te-O-Te	Décroissant
F (486)	Déformation des ponts asymétriques Te-O-Te	Décroissant
G (597)	Etirement non-symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub>	Décroissant
H (655)	Etirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub> et TeO <sub>3</sub>	Décroissant
I (718)	Etirement des liaisons non pontantes Te-O dans les polyèdres TeO <sub>3</sub>	Croissant
J (776)	Etirement des liaisons non pontantes Te-O dans les polyèdres TeO <sub>4</sub>	Croissant

Tableau III-18 : Attribution des bandes obtenues en spectroscopie Raman pour les verres du système TTZx

A température ambiante, avec une augmentation de la concentration en ZnO (figure III-47) il y a :

- Une augmentation de la fréquence du pic Boson (figure III-47.a))
- Une diminution linéaire de l'intensité de la gaussienne associée aux ponts asymétriques Te-O-Te pour une intensité constante de la gaussienne associée aux ponts symétriques Te-O-Te et une augmentation linéaire de l'intensité de celle associée aux ponts Zn-O-Te et Zn-O-Zn (figure III-47.b))
- Une diminution linéaire des élongations symétriques des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> pour une augmentation de l'intensité des gaussiennes associées à l'élongation des oxygènes non-pontants dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub>. Cette variation est associée à une diminution du ratio TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub> (figure III-47.c) et d))

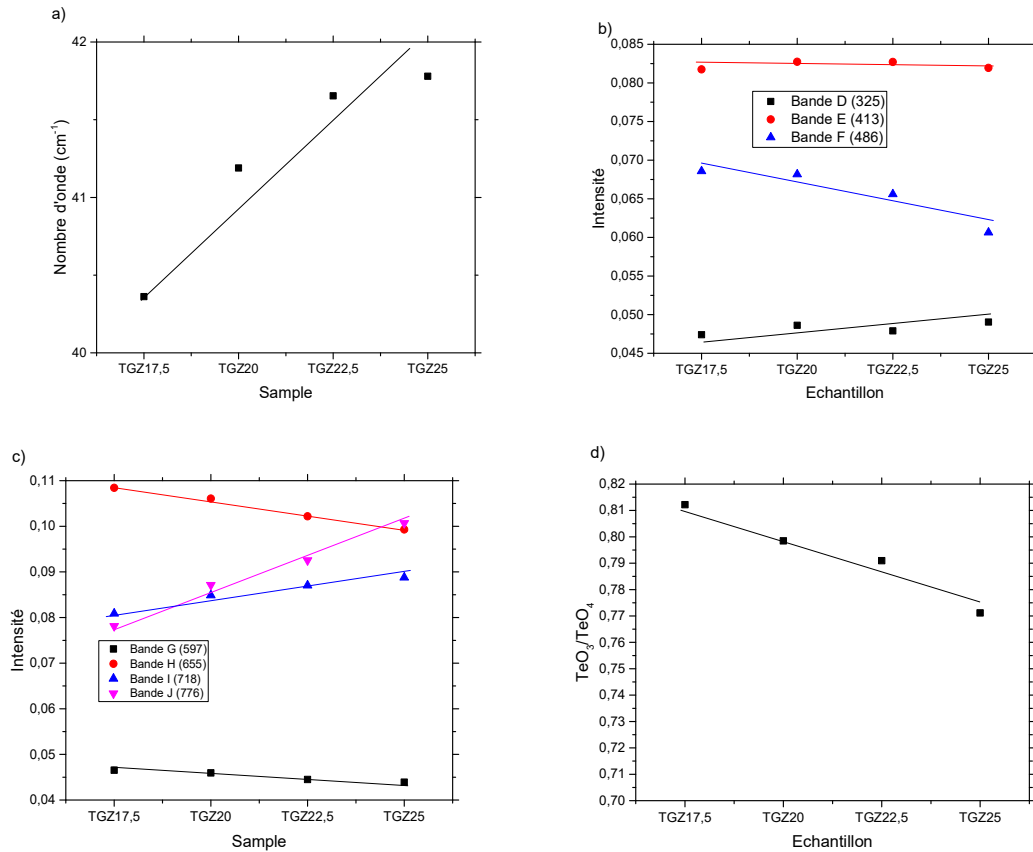


Figure III-47 : a) Fréquence du pic Boson ; b) intensité des vibrations d'élongation des ponts ; c) intensité des vibrations d'élongation des polyèdres  $\text{TeO}_3$  et  $\text{TeO}_4$  ; d) le ratio de bandes  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  en fonction de la concentration en ZnO à température ambiante

En fonction de la concentration, la structure mesurée par spectroscopie Raman des verres du système TGZ (figure III-47) varie globalement de la même manière que celles des verres du système TTZ, mais avec cependant quelques différences. La différence la plus marquée est observée pour le rapport  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  qui est deux fois plus important que celui obtenu pour les verres TTZ. Cette variation reste cependant faible comparée à celles décrites dans la littérature.

A température ambiante, et dans ces gammes de concentrations, l'augmentation de la concentration en ZnO ne présente pas de double effet. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ghribi [24] qui avaient aussi montré que contrairement aux verres du système TTZ on n'identifiait pas de double rôle du ZnO dans les verres du système TGZ.

Nous allons maintenant analyser l'influence de la température sur la structure de ces verres.

### III.3.2.b. Evolutions structurales en fonction de la température

En fonction de la température (figure III-48), l'évolution de la structure présente la même allure que celle décrite pour les verres des systèmes TTN et TTZ aussi nous n'en détaillerons pas une nouvelle fois les variations.

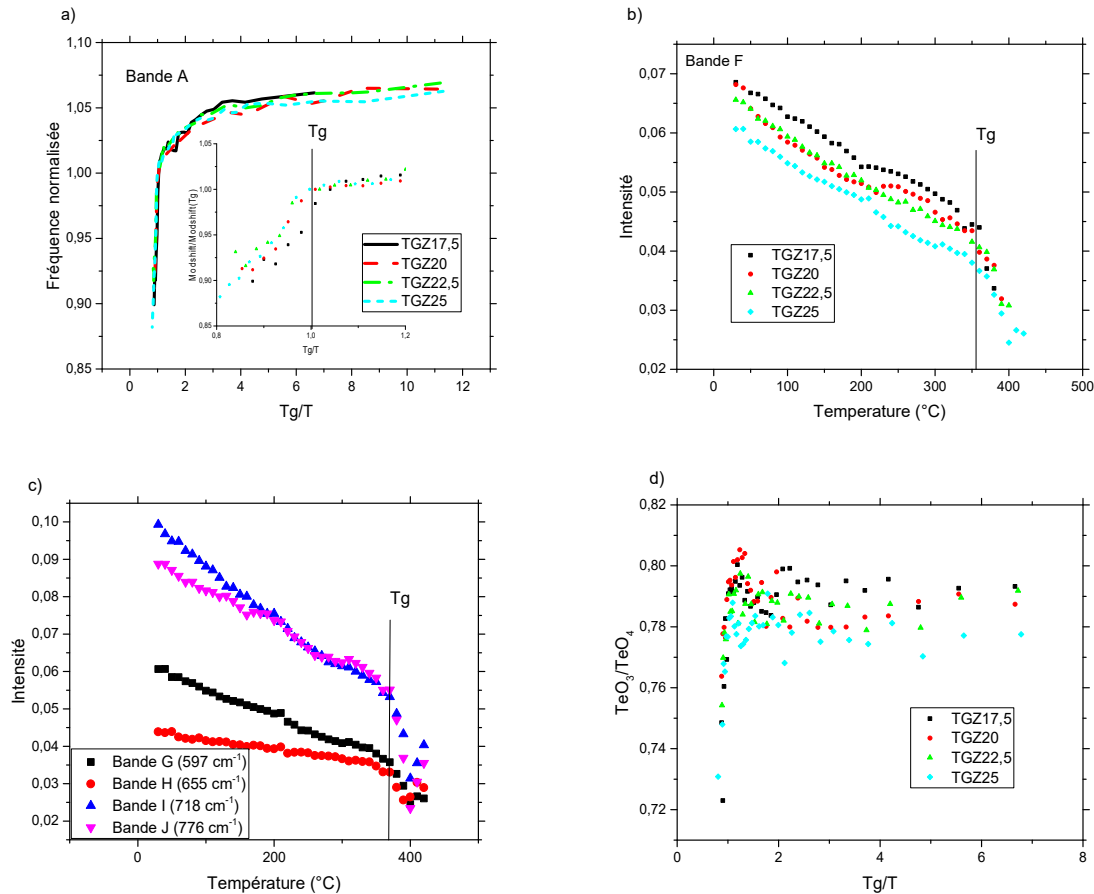


Figure III-48 : Evolution a) de la fréquence normalisée du pic Boson ; b) de l'intensité de la vibration d'élongation des ponts asymétriques Te-O-Te ; c) de l'exemple de l'intensité des vibrations d'élongations des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO<sub>3</sub> et TeO<sub>4</sub> pour le verre TGZ25 ; d) du ratio de bande TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub> ; en fonction de la température.

Il est cependant nécessaire de calculer la pente après  $T_g$  de l'évolution de la position du pic Boson normalisée, comme fait pour les systèmes TTN et TTZ, pour ensuite la comparer à l'évolution des propriétés mécaniques après la température de transition vitreuse.

La figure III-49 montre l'évolution de ces propriétés. Ce faisant, on remarque une diminution linéaire de la valeur de la pente entre les échantillons TGZ17,5, TGZ20 et TGZ25 avec un point particulier pour TGZ22,5, dont la valeur est plus élevée que pour les autres points.

Comparée aux verres du système TTZ l'évolution des pentes est différente. Il n'y a pas de point particulier pour le verre TGZ17,5 contrairement à ce qui se passait pour TTZ 17,5. Le point TGZ22,5 possède la pente maximale alors que le verre TGZ22,5 possédait la pente la plus faible.

En dehors du point particulier pour le verre TGZ22,5 on note une diminution linéaire de la pente pour les autres verres. Ce qui veut dire qu'avec l'augmentation de la concentration en ZnO la chute de la position du pic Boson est moindre ce qui devrait entraîner une chute plus rapide des propriétés mécaniques. Le verre TGZ22,5 devrait cependant voir ses propriétés mécaniques chuter moins rapidement.

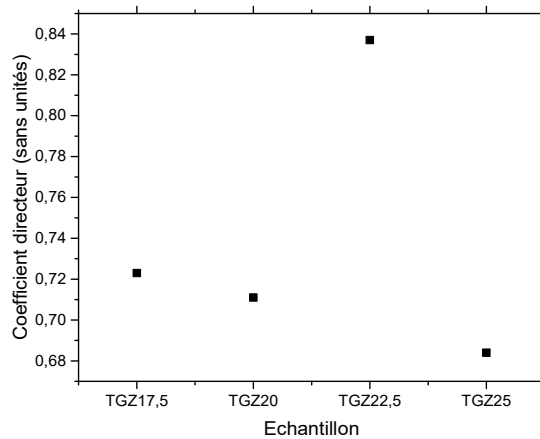


Figure III-49 : Evolution du coefficient directeur de la variation de fréquence en fonction de la température après  $T_g$  en fonction de la concentration en ZnO

### III.3.3. Propriétés mécaniques

#### III.3.3.a. Etude de la viscosité des verres en fonction de la température

La viscosité des verres après la température de transition vitreuse a aussi été mesurée pour les verres du système TGZx. Dû à un problème technique, seul deux échantillons ont pu être mesurés. Les résultats obtenus ne seront donc pas totalement représentatifs de l'évolution sur cette gamme de concentration.

L'étude de l'énergie d'activation montre une décroissance de l'énergie d'activation avec une augmentation de la concentration en ZnO. Ces comportements sont équivalents à ceux obtenus pour les verres de TTZ pour la même gamme de concentration.

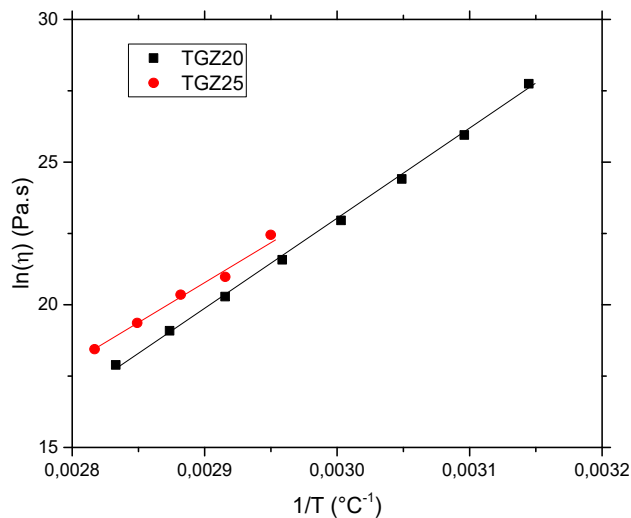


Figure III-50 : Evolution du logarithme népérien de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour les verres du système TGZx

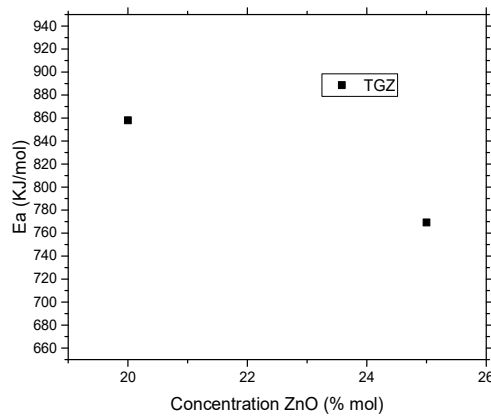


Figure III-51 : Energie d'activation en fonction de la concentration en  $NbO_{2,5}$

### III.3.3.b. Propriétés mécaniques à température ambiante : mesures par RFDA

Le Tableau III-19 et la figure III-52 montrent les propriétés élastiques des verres mesurées en RFDA. De ces résultats, On peut établir que lorsque la concentration de ZnO augmente on note une décroissance linéaire du module d'Young et du module de cisaillement ainsi qu'une augmentation linéaire du coefficient de Poisson.

Echantillon	E ( $\pm 0,5$ GPa)	G ( $\pm 0,5$ GPa)	$\nu$ ( $\pm 0,005$ )
TGZ17,5	50,1	21,1	0,189
TGZ20	49,8	20,2	0,235
TGZ22,5	48,9	19,3	0,265
TGZ25	47	18	0,306

Tableau III-19 : Module d'Young (E), module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) obtenus en RFDA en fonction de la concentration à température ambiante



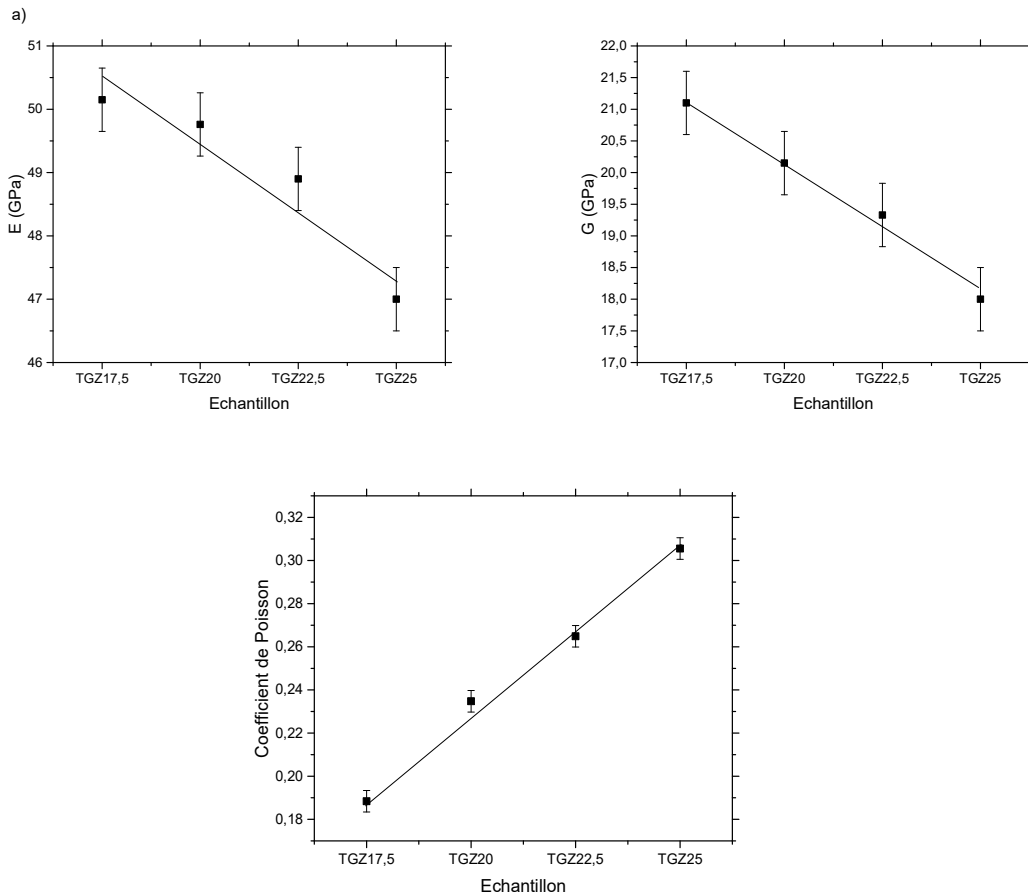


Figure III-52 : Evolution a) du module d'Young ; b) du module de cisaillement ; c) du coefficient de Poisson obtenus en RFDA en fonction de la concentration à température ambiante

Ces résultats montrent une différence de comportement par rapport aux verres du système TTZ sur ces gammes de concentrations. En effet, même si nous avons montré une augmentation du coefficient de Poisson, elle s'accompagne également d'une augmentation des propriétés élastiques de ces verres. Les valeurs des propriétés élastiques obtenues sont du même ordre de grandeur que celle du système TTZ mais en revanche, les valeurs de coefficient de Poisson sont plus élevées par rapport aux points correspondants des verres du système TTZ.

Ce comportement différent entre ces verres ne peut provenir que du deuxième formateur le  $\text{GeO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  a été décrit précédemment comme un modificateur ayant une démixtion avec le  $\text{TeO}_2$  [23], formant des phases nanométriques d'oxyde de titane sous forme rutile.  $\text{GeO}_2$ , quant à lui, est un formateur de réseau, rendant possible la formation de verre sur toute la gamme de concentration du binaire  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ . Sur la phase cristalline connue de ces verres,  $\text{GeTe}_2\text{O}_6$ , présentée en partie I.3.2.b.i, l'atome de germanium a une coordinence 6 et occupe le centre d'un octaèdre presque parfait et l'atome de tellure, quant à lui, est lié à trois oxygènes et forme le centre d'un tétraèdre avec sa paire électronique libre comme quatrième sommet. Il est aussi possible d'attribuer trois autres liaisons faibles à l'oxyde de tellure, et, dans ce cas-là, il se retrouve au centre d'un octaèdre très déformé.

Chaque tétraèdre  $\text{TeO}_3$  est lié à trois octaèdres  $\text{GeO}_6$  et chaque octaèdre  $\text{GeO}_6$  est relié à dix autres octaèdres  $\text{GeO}_6$  par l'intermédiaire de 6 tétraèdres  $\text{TeO}_3$ .

Il est donc possible de penser que pour de faibles concentrations en  $\text{GeO}_2$ , celui-ci se placera dans les chaînes de tellure, comme pour la phase  $\text{GeTe}_2\text{O}_6$ .

GeO<sub>2</sub>, contrairement à TiO<sub>2</sub> modifiera le réseau de tellure. Ces modifications pourraient entraîner, même à faible concentration, une diminution des propriétés mécaniques et une diminution plus importante de la connectivité.

### III.3.3.c. Propriétés mécaniques en fonction de la température

En fonction de la température, le module d'Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson varient de la même façon, avec une diminution progressive de E et G pré-Tg et une diminution plus importante de ceux-ci post-Tg. Ceci se traduit par une légère augmentation du coefficient de Poisson avec l'élévation de la température pré-Tg puis une augmentation plus marquée post-Tg. Nous nous intéresserons principalement, dans cette partie, aux évolutions de E et G post-Tg afin de comparer les valeurs du coefficient  $\alpha$  en fonction de la concentration à celle de la fréquence du pic de Boson étudiée précédemment.

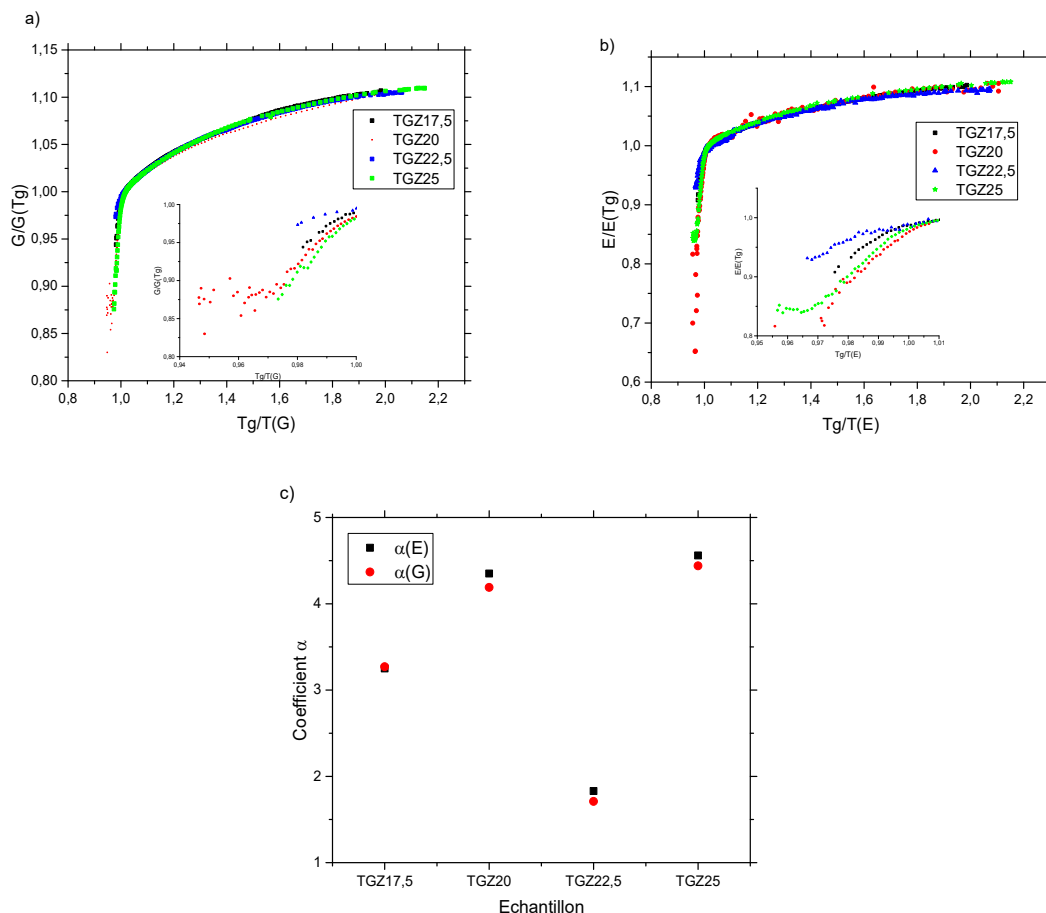


Figure III-53 : a)  $E/E(T_g)=f(T_g/T)$  ; b)  $G/G(T_g)=f(T_g/T)$  pour les verres du système TGZx et c) Evolution du coefficient  $\alpha(E)$  et  $\alpha(G)$  en fonction de la concentration en ZnO

Echantillon	$\alpha(E)$	$\alpha(G)$
TGZ17,5	3,25	3,27
TGZ20	4,35	4,19
TGZ22,5	1,83	1,71
TGZ25	4,56	4,44

Tableau III-20 : Valeurs du coefficient  $\alpha(E)$  et  $\alpha(G)$  en fonction de la concentration en ZnO

La figure III-53 et le tableau III-20 donnent l'évolution des valeurs du coefficient  $\alpha$  en fonction de la concentration en ZnO dans les verres du système TGZx. Avec l'augmentation de

la concentration, le coefficient  $\alpha$  croit pour les points TGZ17,5, TGZ20 et TGZ25. On note en revanche que pour TGZ22,5 le coefficient  $\alpha$  est beaucoup moins élevé que pour les autres concentrations.

Il est important de noter que pour le verre TGZ17,5 la valeur de  $\alpha$  ne varie pas de façon importante contrairement à ce qui se passe pour les verres TTZ17,5 du système TTZx. Comme nous ne disposons pas du point TGZ15, il est difficile d'affirmer que nous n'avons pas un double effet du zinc dans ces verres. L'absence de variation importante de valeur de  $\alpha$  pour le verre de TGZ17,5 tend cependant à montrer que nous n'avons pas de double effet du zinc dans les verres.

La comparaison de ces résultats avec les résultats de spectroscopie vibrationnelle sont de nouveau bien corrélées.

### III.3.4. Discussion

Les évolutions structurales et mécaniques en température des verres TGZ est similaire à celles des deux autres systèmes : la structure change peu avant la température de transition vitreuse puis change de façon plus marquée au-delà.

En fonction de la concentration, il a pu être mis en évidence qu'avec une augmentation en ZnO il y a une décroissance des propriétés mécaniques, se traduisant par une augmentation du coefficient de Poisson et de ce fait une décroissance de la connectivité du réseau. Ces variations montrent une différence avec les verres du système TTZ, qui pour les mêmes concentrations avaient une augmentation des propriétés élastiques E et G.

Pour expliquer cette différence, l'hypothèse proposée est que le deuxième modificateur, GeO<sub>2</sub>, même à faible concentration, modifie le réseau de tellure, facilitant de fait la diminution des propriétés élastiques des verres.

L'étude du coefficient  $\alpha$  après la température de transition vitreuse a montré que nous n'avons peut-être pas de double effet du zinc dans les verres du système TGZx. Cette variation pourrait être due à l'effet du GeO<sub>2</sub>. Précédemment au laboratoire [24], il a été proposé que pour de faibles concentrations en GeO<sub>2</sub>, celui-ci a un environnement octaédrique vient s'insérer dans les chaînes de tellure. Comme l'environnement du GeO<sub>2</sub> est plus gros que celui de TeO<sub>2</sub>, ceci pourrait empêcher l'insertion du zinc entre les chaînes pour des faibles concentrations en ZnO, même avec une concentration de 5%mol en GeO<sub>2</sub>.

A partir des valeurs des propriétés élastiques et celles de la fréquence du pic Boson la taille des nano-domaines a été estimée. La figure III-54 montre qu'avec l'augmentation de la concentration la taille des nano-domaines diminue faiblement comme pour les verres du système TTZx aux mêmes concentrations.

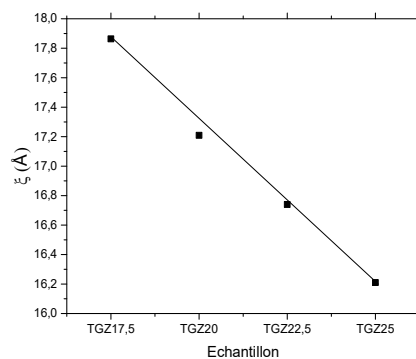


Figure III-54 : Taille des nano-domaines en fonction de la concentration en ZnO pour les verres du système TGZx

### III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les propriétés physiques, structurales et mécaniques obtenues pour les trois ternaires d'intérêt. En comparant les trois systèmes, il peut être établi que les évolutions structurales et mécaniques des verres sont différentes selon les modificateurs employés (résultats en figure III-55:60) :

- L'étude des stabilités thermiques ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) des verres des trois systèmes (figure III-55) a montré qu'en général, l'ajout de modificateur a tendance à augmenter les valeurs de stabilité. Ce constat est en cohérence avec l'état actuel des connaissances selon lequel l'augmentation du désordre dans les verres augmente leur stabilité thermique. Toutefois l'augmentation de la stabilité thermique varie selon le type de modificateur ajouté. En effet, l'ajout de  $Nb_2O_5$  va augmenter la stabilité thermique de façon importante pour une faible concentration, alors qu'il sera nécessaire d'introduire de grandes quantités de  $ZnO$  pour obtenir une augmentation significative de la stabilité thermique.

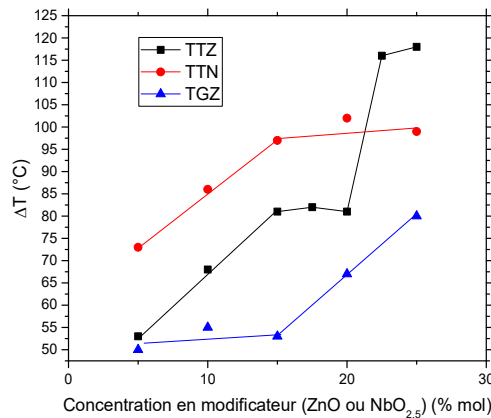


Figure III-55 : Evolution de la stabilité thermique en fonction de la concentration en second modificateur

- L'étude du module d'Young (figure III-56.a) et du module de cisaillement (figure III-56.b) montre que l'ajout de  $Nb_2O_5$  va augmenter les propriétés mécaniques de façon linéaire, alors que le  $ZnO$  quant à lui entrainera des variations différentes selon le système étudié: dans le cas du système TGZ, il a été montré que les propriétés mécaniques diminuaient de façon linéaire avec l'ajout de  $ZnO$  alors que dans le cas du système TTZ, l'ajout de  $ZnO$  entraîne un double effet de l'oxyde de zinc en fonction de sa concentration : une diminution des modules élastiques avant 17,5%mol  $ZnO$  et une augmentation pour des concentrations plus élevées.

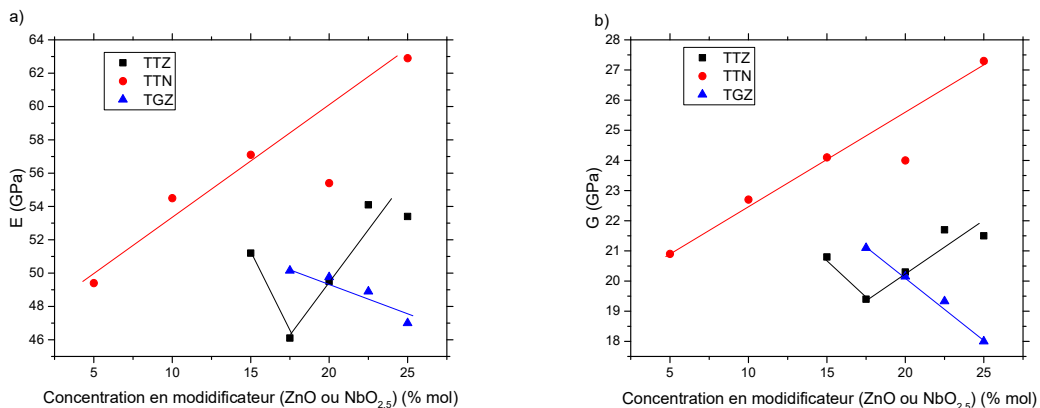


Figure III-56 : Etude de l'évolution du a) module d'Young b) module de cisaillement en fonction de la concentration en modificateur

- La comparaison du coefficient de Poisson (figure III-57.a) avec l'étude du rapport  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  (figure III-57.b), qui donne une idée sur la connectivité du réseau de tellure, montre que le système qui a la structure la plus connectée est TTN, suivi du système TTZ et enfin du système TGZ. Ces évolutions ont permis de poser différentes hypothèses :
  - Un ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entraîne la création de nouvelles liaisons Te-O-Nb avec l'insertion de l'oxyde de niobium entre les chaînes.
  - Un ajout de  $\text{ZnO}$  aura un double effet : à faible concentration, le Zn va s'insérer entre les chaînes Te-O-Te, comme dans la phase cristalline  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ , formant des nouvelles liaisons Te-O-Zn faibles. Pour des concentrations plus élevées de  $\text{ZnO}$  (plus de 17,5%mol en  $\text{ZnO}$  pour le système TTZ), l'oxyde de zinc, va changer de coordination et le Zn vient se substituer au Te dans le verre comme dans la phase cristalline  $\text{ZnTeO}_3$ , formant des ponts Te-O-Zn plus forts.
  - Contrairement à un ajout de  $\text{TiO}_2$  qui ne modifie pas le réseau du tellure, un ajout de  $\text{GeO}_2$  va modifier le réseau de tellure, le germanium se substituant au tellure dans les chaînes. Il semblerait aussi que le  $\text{GeO}_2$  empêche l'insertion du  $\text{ZnO}$  entre les chaînes de  $\text{TeO}_2$  à faible concentrations (<17,5%mol).

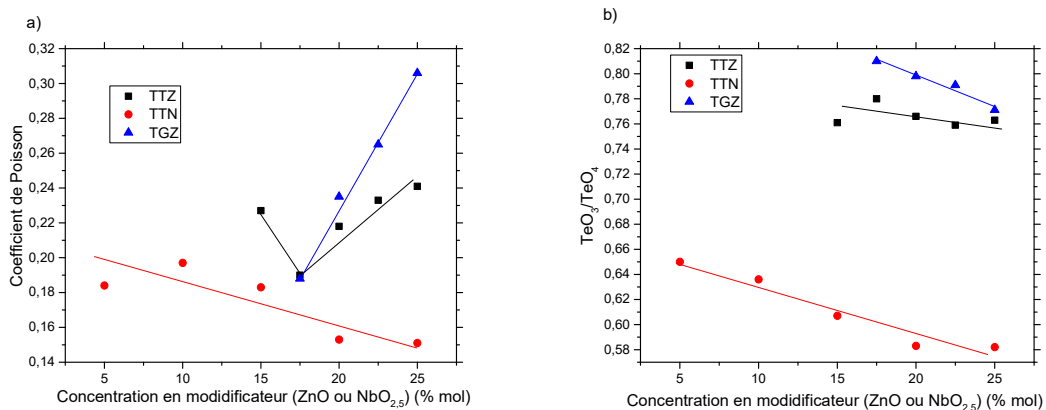


Figure III-57 : Etude de l'évolution du a) coefficient de Poisson ; b) rapport  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  en fonction de la concentration en modificateur

- Grâce aux mesures par spectroscopie Raman (et en particulier l'étude de la fréquence du pic Boson) et au calcul des vitesses du son à partir des propriétés élastiques du verre, il a été possible de calculer la taille des nano-domaines. Ainsi il a pu être établi que le  $\text{ZnO}$  et le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont des comportements contraires : le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a tendance à augmenter très légèrement la taille des nano-domaines alors que le  $\text{ZnO}$  tend à les réduire (figure III-58).

## Propriétés physiques et structurales

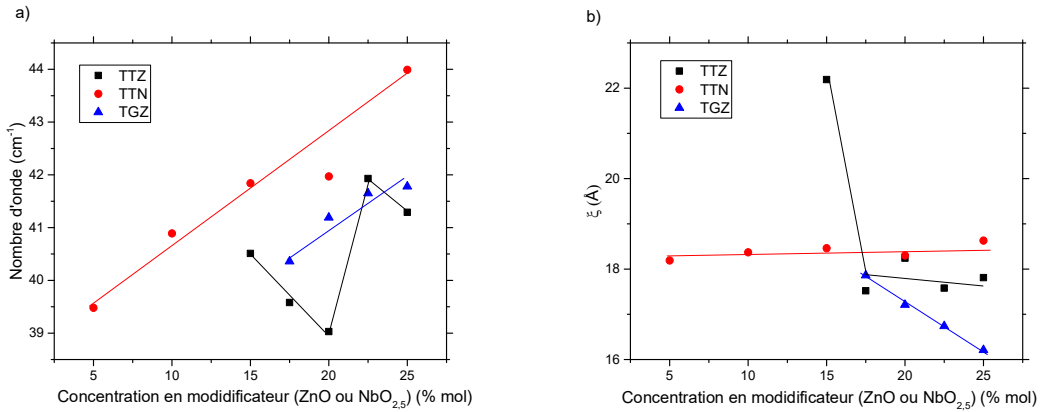


Figure III-58 : Evolution de a) la fréquence du pic Boson ; b) la taille des nano-domaines en fonction de la concentration en modificateur

- L'étude de l'énergie d'activation des verres (figure III-59) a permis d'observer d'une autre manière les changements structuraux apportés par le ZnO. En effet, un changement d'énergie d'activation avec une augmentation de la concentration permet d'établir que les types de liaisons varient dans le verre. Au contraire la stabilité de l'énergie d'activation avec le Nb₂O₅ est en faveur de liaisons dans le verre qui demeurent identiques.

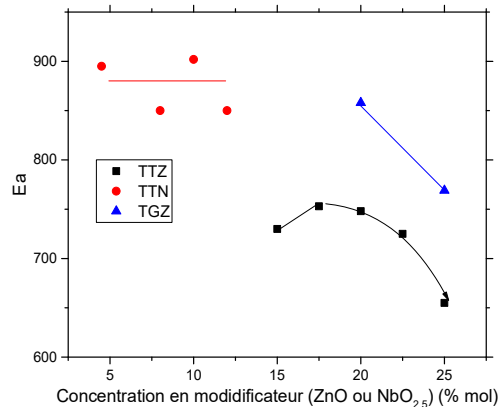


Figure III-59 : Evolution de l'énergie d'activation avec une augmentation de la concentration en modificateur

En fonction de la température, il a pu être montré que la structure et les propriétés mécaniques évoluent de la même façon quel que soit le modificateur : Une diminution des intensités de vibration sur les spectres Raman avant Tg qui s'accroît au-delà, se traduit par une diminution générale des propriétés élastiques de façon modérée avant Tg et plus marquée au-delà. Il a été découvert que ces variations sont liées à la relaxation du verre avant Tg et au passage à un liquide en surfusion après Tg.

Il a aussi été possible de mettre en évidence un lien entre les propriétés mécaniques des verres et les évolutions structurales des verres après Tg (figure III-60) : En comparant la vitesse de chute des propriétés élastiques (E et G) à la vitesse de changement de fréquence du pic Boson, une corrélation a pu être mise en évidence.

Lorsque la vitesse de changement de fréquence du pic Boson est plus rapide, les propriétés mécaniques chutent moins vite. Ce que l'on peut déduire de ces variations c'est que plus la taille des nano-domaines croît rapidement moins les propriétés mécaniques chutent vite.

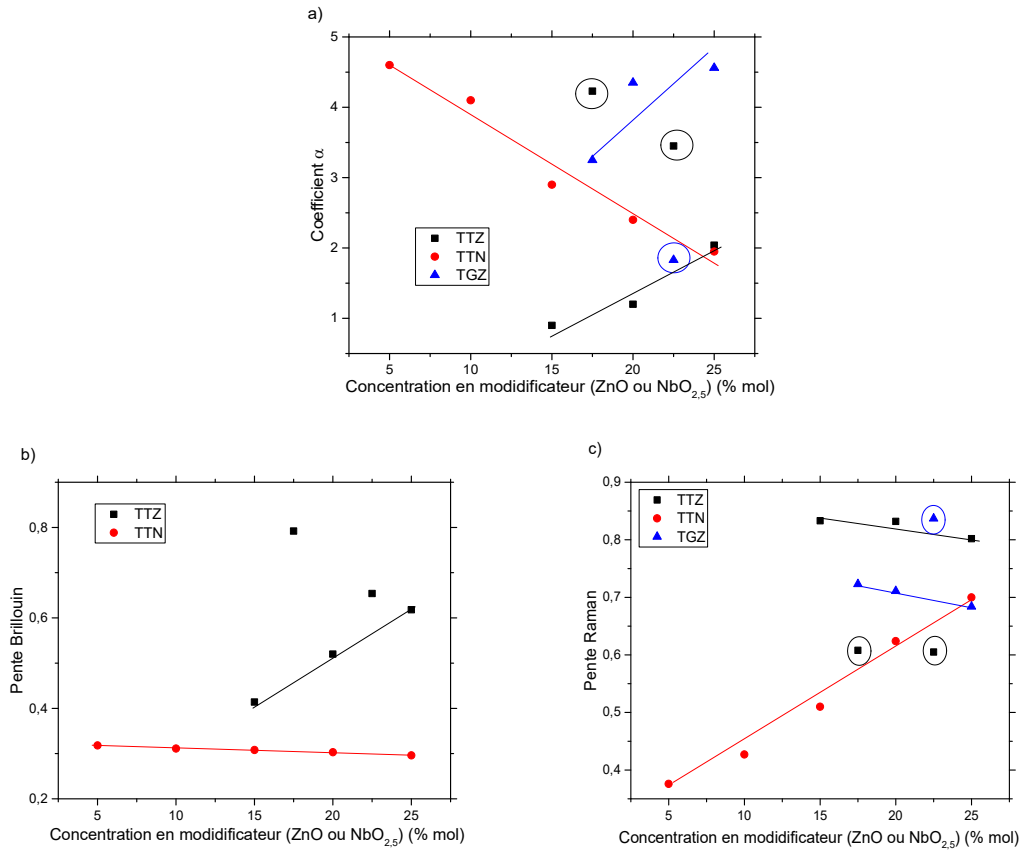


Figure III-60 : Evolution a) du coefficient  $\alpha$  ; b) de la pente après Tg du changement d'énergie Brillouin ; c) de la pente après Tg du changement de la fréquence du pic Boson en fonction de la concentration en modificateur

En comparant les trois ternaires, il est possible de conclure que le ternaire le plus prometteur par rapport à ces propriétés physiques (stabilité thermique, coefficient de dilatation, ...) structurales et mécaniques est le système TTN. C'est en effet celui pour lequel les propriétés mécaniques sont les meilleures, qui possède la meilleure connectivité à température ambiante mais aussi avec la montée en température et ce aussi au-delà de la température de transition vitreuse. En effet les propriétés mécaniques de ces verres sont celles qui chutent le moins rapidement après avoir dépassé la température de transition vitreuse. C'est aussi le système dont la structure varie le plus faiblement avec un ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Le deuxième ternaire est celui du système TTZ, pour lequel il est possible de choisir selon la concentration en ZnO entre une connectivité plus importante ou des propriétés mécaniques améliorées.

Enfin, le système TGZ est celui qui est le moins performant, car quel que soit le niveau de concentration on observe une diminution des propriétés mécaniques et de la connectivité.

Dans le prochain chapitre nous aborderons les propriétés optiques linéaires et non-linéaires de ces trois systèmes.

## IV. Propriétés optiques

Les matériaux à fort indices non-linéaires sont intéressants dans deux grands domaines : la commutation optique (électro-optique) ultra rapide, pour pouvoir coder des informations lumineuses, ainsi que la génération de super-continuum. Les caractéristiques d'un matériau intéressant pour ces applications, sont des matériaux à fort indice non-linéaire, un faible coefficient d'absorption et un large domaine de transparence. Dans ce chapitre, nous étudierons le domaine de transparence optique des échantillons vitreux massifs pour des longueurs d'ondes allant du visible au proche infrarouge, l'évolution de l'indice de réfraction linéaire en fonction de la teneur en second modificateur ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZnO}$ ) et enfin leur susceptibilité non-linéaire.

Les mesures des propriétés optiques linéaires des verres TTZx et TGZx ainsi que les mesures de la susceptibilité des verres TTZx sont issues d'une revue de la littérature [24].

### IV.1. Propriétés optiques linéaires

#### IV.1.1. Indice de réfraction linéaire déduits des spectres de transmission

Grâce à la spectroscopie UV-Vis-NIR, les spectres de transmission optiques des pastilles de verre du système TTNx ont été enregistrés sur la gamme spectrale de 300 à 3300 nm (figure IV-1). Les verres montrent une transparence supérieure à 75% dans la gamme de longueur d'onde 800-2600 nm. Pour tous les spectres, une bande à  $\sim 2800\text{nm}$  peut être notée. Cette bande correspond à l'élongation des liaisons hydroxyles (R-OH) ainsi que les étirements symétriques et asymétriques des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  [219]. Comme le montre la figure IV-1, il est possible de voir que l'ajout de  $\text{ZnO}$  rend le verre plus transparent. Par contre, l'ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  n'engendre pas de modification visible de la transparence.



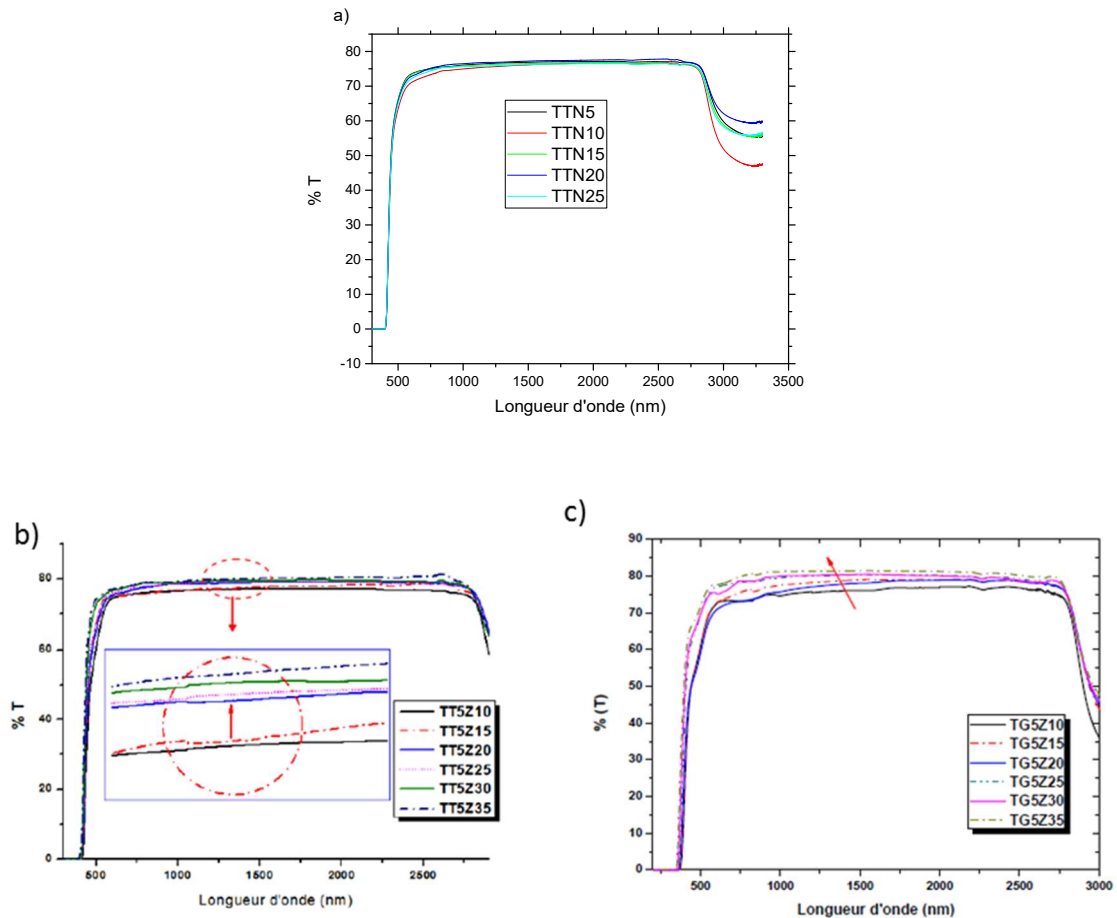


Figure IV-1 : Courbes de transmission optique dans l’UV-VisNir des échantillons du système a) TTN ; b) TTZ (insert : zoom des courbes en transmission entre 1250 et 1500nm prise de [24] ; c) TGZ prise de [24]

Les indices de réfraction des verres ont été extraits des courbes de transmissions à  $\lambda=1,5\mu\text{m}$  (longueur d’onde télécom) en utilisant l’équation suivante :  $T=2n/(n^2+1)$  avec  $n$  l’indice de réfraction. Ces indices ( $n$ ) sont rapportés dans le tableau IV-1 et leur évolution en fonction de la concentration rapportée en figure IV-2.

%mol ZnO ou NbO <sub>2,5</sub>	TTNx	TTZx	TGZx
5	2,13	-	-
10	2,16	2,12	2,11
15	2,15	2,10	2,08
20	2,16	2,04	2,03
25	2,16	2,03	1,99
30	-	2,02	1,94
35	-	2,00	1,96

Tableau IV-1 : Indices de réfraction des verres des systèmes TTNx, TTZx et TGZx (résultats de TTZx et TGZx pris de [24]).

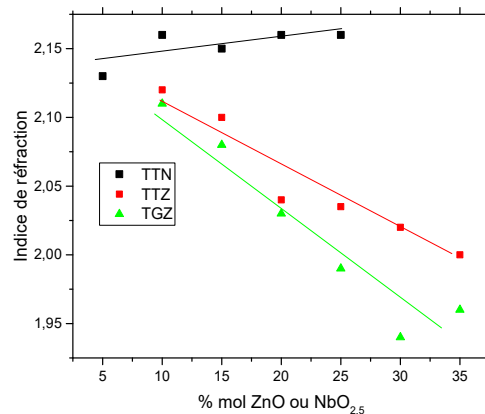


Figure IV-2 : Evolution de l'indice de réfraction à 1,5µm en fonction de la teneur en second modificateur pour les verres des systèmes TTNx, TTZx et TGZx (résultats de TTZx et TGZx pris de [24]).

Il est possible de remarquer qu'ajouter ZnO dans les verres a tendance à diminuer l'indice de réfraction de 2,2 à 1,9 et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a tendance à l'augmenter de façon très légère.

On peut voir en figure IV-3, qu'un décalage en fréquence se produit au niveau du seuil d'absorption des échantillons (entre 350 et 440nm suivant les verres) : Il y a un décalage vers de plus basses longueurs d'ondes avec un ajout de ZnO alors qu'il n'y a aucun décalage avec un ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

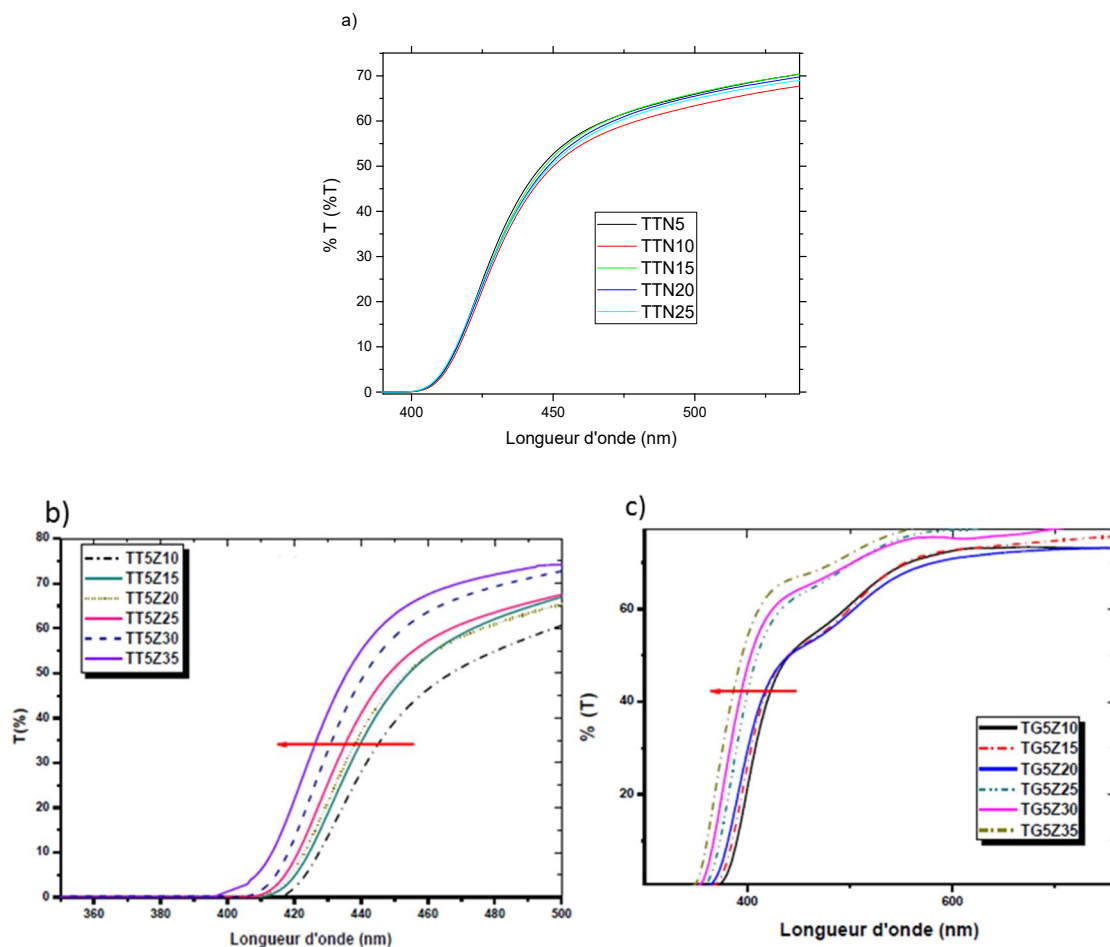


Figure IV-3 : Spectres de transmission optique UV-visible des échantillons vitreux a) TTNx ; b) TTZx et c) TGZx (résultats de TTZx et TGZx pris de [24]).

Un décalage vers de plus basses longueurs d'onde signifie une augmentation de l'énergie du band gap  $E_g$ .

#### IV.1.2. Energie du Band gap $E_g$

L'énergie du band gap peut être extraite grâce au seuil d'absorption des échantillons. La détermination du band gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc [220], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption par l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - E_g)$$

Avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption estimé grâce à :  $-\alpha d = \ln\left(\frac{T(\lambda)}{T_{max}}\right)$ ,  $A$  une constante,  $h\nu$  l'énergie d'un photon en eV et  $r$  est un exposant reflétant la nature du processus de transition électronique entre les bandes de valence et de conduction. Les valeurs de  $r$  peuvent être égales à  $\frac{1}{2}$  ou 2, selon qu'elles correspondent respectivement aux transitions permises indirectes ou directes.

Les valeurs d' $E_g$  ont ensuite été déterminées en identifiant le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^r$  en fonction de  $h\nu$  avec l'axe des abscisses (figure IV-4). Les valeurs de  $E_g$  obtenues sont rapportées dans le tableau IV-2.

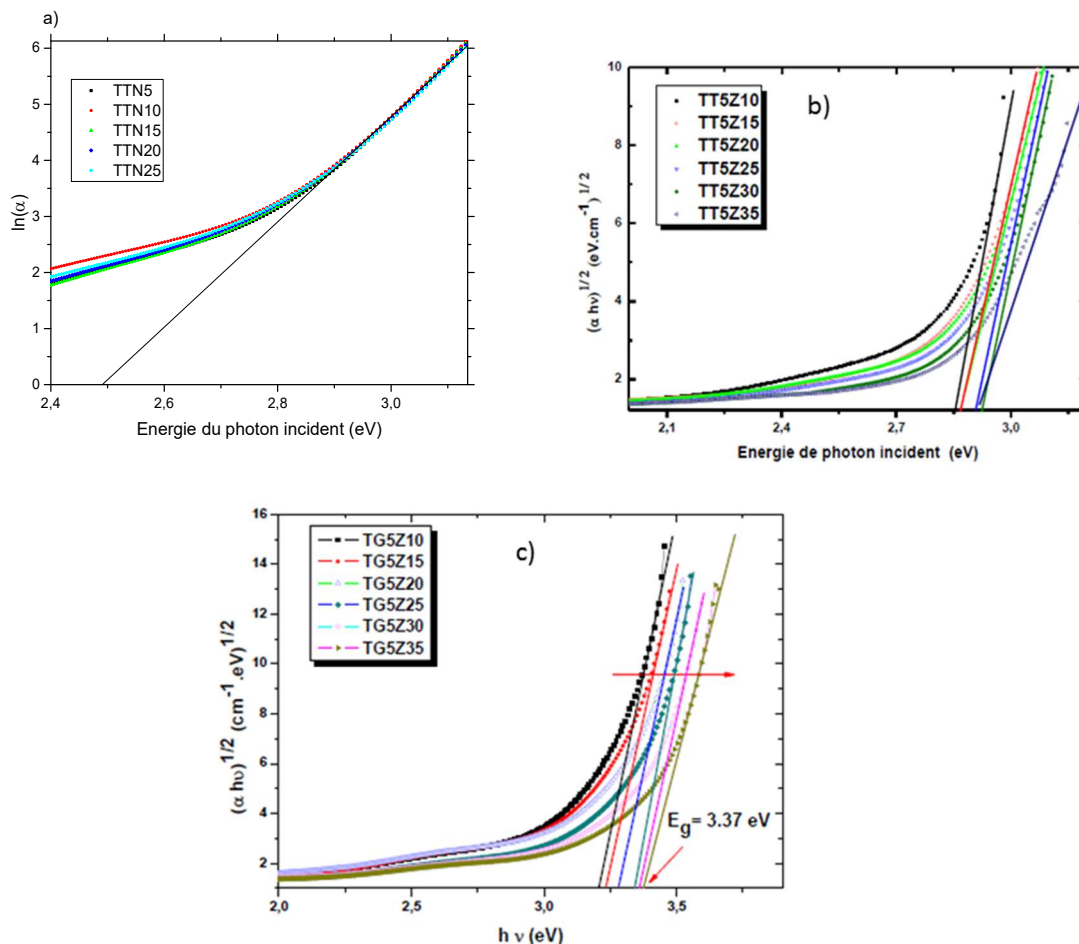


Figure IV-4 : Détermination du gap en énergie à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^r$  en fonction de  $h\nu$  pour les verres du système a) TTNx ; b) TTZx ; c) TGZx (résultats de TTZx et TGZx pris de [24]).

%mol ZnO ou NbO <sub>2,5</sub>	TTNx (eV)	TTZx (eV)	TGZx (eV)
5	2,51	-	-
10	2,50	2,81	3,20
15	2,50	2,83	3,23
20	2,53	2,85	3,28
25	2,53	2,87	3,34
30	-	2,88	3,36
35	-	2,91	3,37

Tableau IV-2 : Valeurs de l'énergie du gap optique obtenues pour les verres du système TTNx, TTZx et TGZx (résultats de TTZx et TGZx pris de [24]).

L'énergie du gap optique  $E_g$  augmente avec une augmentation de la concentration en ZnO, et reste constante voire augmente très légèrement avec un ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les évolutions de l'énergie du gap optique  $E_g$  en fonction de la concentration en ZnO obtenues ici sont en accord avec celles décrites dans la littérature [141], [152], [221].

#### IV.1.3. Energie d'Urbach $E_u$

Enfin, les énergies d'Urbach  $E_u$  des verres ont aussi été extraites. Comme expliqué en section II.3.5.a,  $E_u$  reflète le désordre du matériau.  $E_u$  se détermine en mesurant la largeur des queues des bandes de valence et de conduction, estimant ainsi la densité d'états localisés. Un réseau très désorganisé aura une densité d'états localisés dans la bande interdite plus importante, d'où des valeurs de  $E_u$  plus importantes. Il est possible d'obtenir les valeurs d' $E_u$  en calculant l'inverse de la pente linéaire sur le graphique  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  (figure IV-5). Les valeurs d' $E_u$  ainsi obtenues sont rapportées dans le tableau IV-3

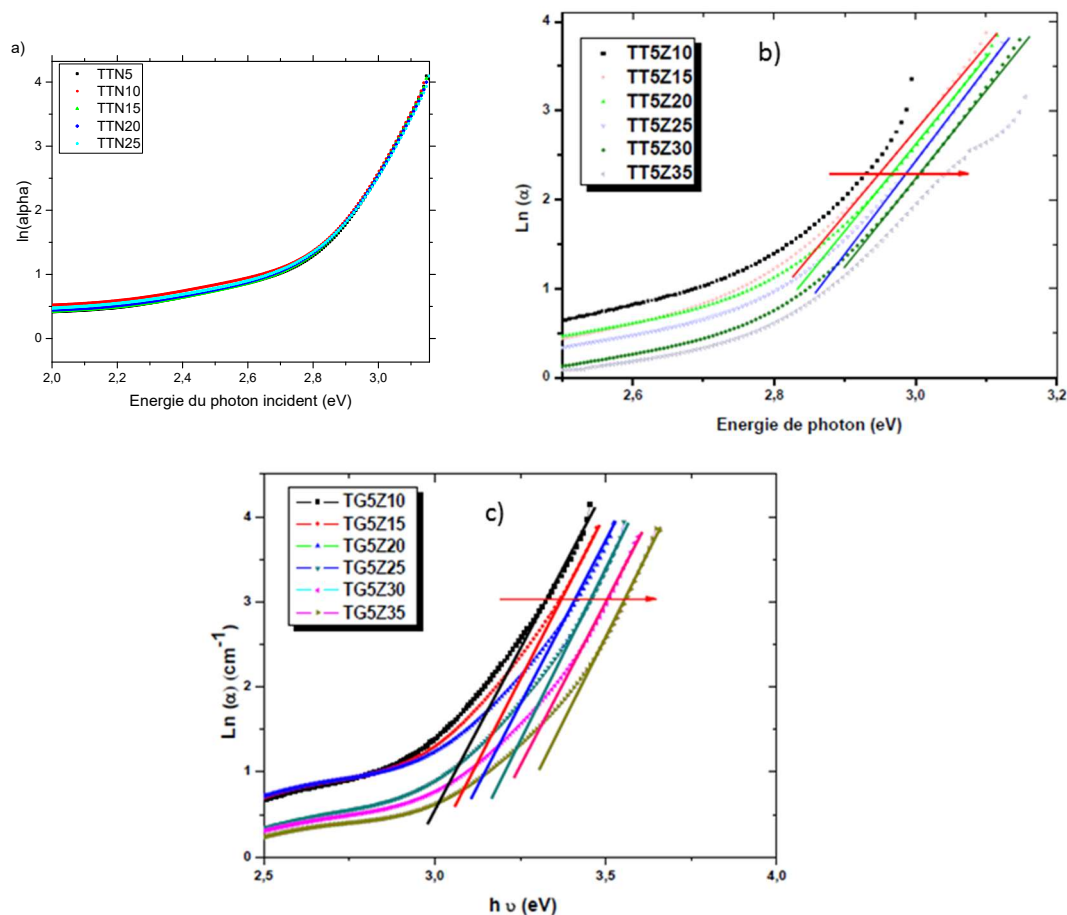


Figure IV-5 : Courbe  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  pour les verres des systèmes a)  $TTN_x$  ; b)  $TTZ_x$  ; c)  $TGZ_x$  (résultats de  $TTZ_x$  et  $TGZ_x$  pris de [24]). La flèche montre le décalage en énergie

%mol ZnO ou $NbO_{2,5}$	$TTN_x$ (eV)	$TTZ_x$ (eV)	$TGZ_x$ (eV)
5	9,61	-	-
10	9,52	X	8
15	9,52	9,52	8,26
20	9,43	9,35	7,94
25	9,43	9,26	8,33
30	-	9,35	7,81
35	-	X	7,75

Tableau IV-3 : Valeurs de l'énergie d'Urbach obtenues pour les verres du système  $TTN_x$ ,  $TTZ_x$  et  $TGZ_x$  (résultats de  $TTZ_x$  et  $TGZ_x$  pris de [24]).

Il est ainsi montré qu'une augmentation de ZnO ne semble pas changer drastiquement la valeur d'Eu. Il en est de même lorsque la concentration de  $NbO_{2,5}$  augmente.

#### IV.1.4. Discussion

A partir des différentes mesures effectuées sur les trois ternaires d'intérêt il est possible d'en déduire le rôle joué par les modificateurs sur le verre :

- Une augmentation de ZnO entraîne une augmentation de la transmission des verres, une diminution de l'indice de réfraction linéaire, une augmentation de l'énergie du

gap optique (et donc une augmentation de la transparence des verres) et une constance de l'énergie d'Urbach.

- Une augmentation de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entraîne une légère augmentation de l'indice de réfraction linéaire, et une constance du gap optique et de l'énergie d'Urbach.
- Enfin, en comparant les évolutions des verres TTZ et TGZ, il a été possible de comparer les effets différentiels induits par le changement de TiO<sub>2</sub> par GeO<sub>2</sub> : Lors de l'ajout de GeO<sub>2</sub>, il y a une augmentation de la transparence, une diminution de l'indice de réfraction, une augmentation de l'énergie du gap optique et une augmentation de l'énergie d'Urbach.

Ces résultats sont en accord avec les études précédentes. En effet, il avait été possible d'établir que la structure des verres du système TTN était la moins modifiée. A l'inverse, les verres du système TTZ et TGZ avaient plus de modifications structurales avec l'ajout de ZnO. Il est donc normal que nous trouvions ici une modification plus importante des propriétés optiques pour les systèmes TTZ et TGZ.

Par la suite, nous regarderons et comparerons les propriétés d'optique non-linéaire des verres des systèmes d'intérêts.

## IV.2. Propriétés optiques non-linéaires

Comme expliqué en section II.3.5.c, la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$  a été extraite de la transmittance mesurée sur les courbes obtenues par la technique de Z-scan grâce à une équation qui met en jeu plusieurs paramètres, dont ceux liés à la source laser, aux dimensions de l'échantillon ou aux données des échantillons de référence etc.

Les valeurs  $\chi^{(3)}$  extraites (listées dans le tableau IV-4). La valeur de  $\chi^{(3)}$  utilisée est celle rapportée par Milam et a une valeur de  $1,5 \cdot 10^{-14}$  esu [182]. Les valeurs de  $\chi^{(3)}$  obtenues par Ghribi *et al.* [24] utilisaient la valeur de  $\chi^{(3)}$  de référence de la silice de Kim *et al.* [178] de  $2,8 \cdot 10^{-14}$  esu. Ces valeurs seront donc divisées par 1,87, qui correspond au facteur entre les  $\chi^{(3)}$  obtenus par Milam et Kim, afin de pouvoir les comparer.

%mol ZnO ou NbO <sub>2,5</sub>	TTNx (10 <sup>-13</sup> esu)	TTZx (10 <sup>-13</sup> esu)	TGZx (10 <sup>-13</sup> esu)
5	7,71	-	-
10	7,56	5,19	5,07
15	7,64	4,67	4,44
20	8,04	5,19	5,90
25	7,33	4,25	3,51
30	-	4,13	3,35
35	-	3,69	-

Tableau IV-4 : Valeurs de  $\chi^{(3)}$  des verres des systèmes ternaires d'intérêt (résultats de TTZx pris de [24])

Il est important de remarquer que les valeurs de  $\chi^{(3)}$  pour les trois systèmes sont grandes, mais ont des valeurs assez classiques pour des verres de tellurite. Elles sont au minimum vingt-deux fois supérieures à celles qui ont été rapportées pour  $\chi^{(3)}$  SiO<sub>2</sub> et atteignent au maximum 51,4 fois cette valeur sachant que le cristal de TeO<sub>2</sub> pur a un  $\chi^{(3)}$  49 fois supérieur à celui de la silice [180].

L'évolution de la valeur de  $\chi^{(3)}$  avec une augmentation en deuxième modificateur est présenté en figure IV-6. Malgré les erreurs importantes de mesures (de l'ordre de 20 à 25%), on distingue un effet différent entre l'ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ZnO : L'ajout de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne semble pas jouer sur la valeur de  $\chi^{(3)}$  (figure IV-6.a) alors qu'il est possible de distinguer dans les systèmes TTZ et TGZ

une décroissance de la valeur de  $\chi^{(3)}$  lorsque la concentration en ZnO augmente (figure IV-6.a) et b)).

En comparant les différents systèmes, il est noté :

- Qu'une augmentation de la concentration en  $\text{NbO}_{2,5}$  ne change pas les valeurs de  $\chi^{(3)}$ , qui seront équivalentes à la valeur de  $\chi^{(3)}$  du verre de tellure pur [180].
- Qu'une augmentation de ZnO va diminuer de façon linéaire la valeur de  $\chi^{(3)}$ . Ces valeurs resteront cependant au minimum 22 fois supérieures à la valeur de  $\chi^{(3)}$  de la silice.
- Qu'un changement de  $\text{TiO}_2$  à  $\text{GeO}_2$  va aussi diminuer les valeurs de  $\chi^{(3)}$  des verres pour une même concentration.

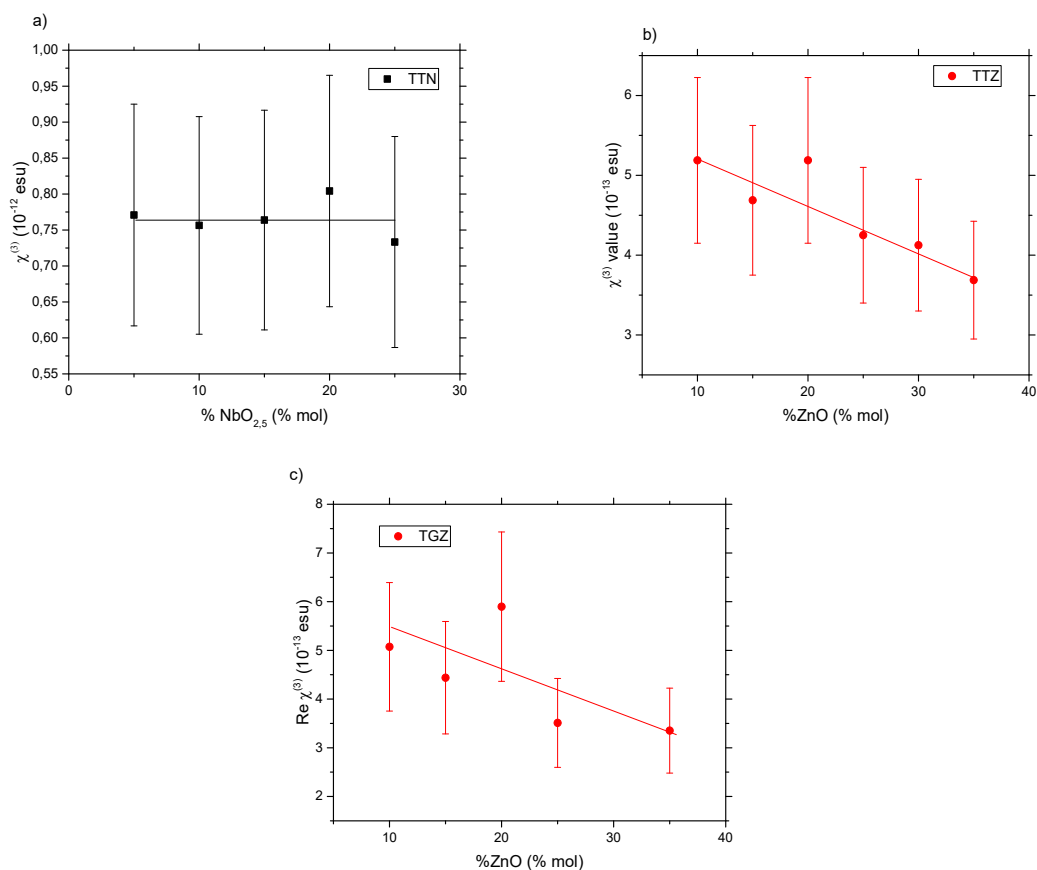


Figure IV-6 : Evolution de la susceptibilité non-linéaire en fonction de la concentration en second modificateur pour les verres du système a) TTNx ; b) TTZx ; c) TGZx (résultats de TTZx pris de [24])

En résumé, les verres ayant les plus fortes valeurs de  $\chi^{(3)}$  sont les verres du système TTNx, suivis par ceux du système TTZx et enfin les verres du système TGZx. Ces observations rejoignent les données de la littérature où le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sont présentés comme des intermédiaires, ne modifiant que peu la structure du réseau vitreux et donc entraînant les meilleures propriétés optiques.

Le niveau très élevé des valeurs de  $\chi^{(3)}$  peuvent ainsi être liées aux faibles changements induits par le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{TiO}_2$  sur les chaînes de tellures (Te-O-Te), chaînes qui apportent les

propriétés non linéaires les plus importantes. En effet le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s'insère seulement entre les chaînes de tellure et le  $\text{TiO}_2$  va former des zones riches en  $\text{TiO}_2$  sous forme rutil. Au contraire, l'ajout de  $\text{GeO}_2$  et de  $\text{ZnO}$  va modifier de façon plus importante le réseau de tellure, modifiant de ce fait les propriétés optiques.

### IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude des propriétés optiques des verres des systèmes ternaires d'intérêt a été menée.

Les verres possèdent des indices de réfractions élevés (moyenne de 2 à  $\lambda=1,5\mu\text{m}$  pour les verres des systèmes TTZ et TGZ et de 2,15 à  $\lambda=1,5\mu\text{m}$  pour les verres des systèmes TTN). Il a pu être montré que suivant le modificateur, ces valeurs variaient de façon différente (diminution avec ajout de  $\text{ZnO}$  et légère augmentation avec ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

L'ajout de  $\text{ZnO}$ , contrairement à l'ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , va rendre le verre plus transparent, ce qui en fait de très bons verres pour des applications de panneaux solaires, où la transparence des verres est une nécessité absolue.

La susceptibilité non-linéaire des verres a été aussi obtenue par la technique de Z-scan. Les valeurs de  $\chi^{(3)}$  extraites sont particulièrement élevées, avec pour le système TTNx des valeurs équivalentes à celle du verre de tellure pur (soit 49 à 50 fois supérieures à la valeur de  $\chi^{(3)}$  de la silice pur), et pour les verres de TGZx et TTZx des valeurs environ 22 fois plus élevées que celles des verres de silice pur.

Les résultats ont pu montrer qu'avec un ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  les valeurs de  $\chi^{(3)}$  ne variaient pas de façon importante contrairement à un ajout de  $\text{ZnO}$  qui a tendance à diminuer de façon linéaire le  $\chi^{(3)}$  de ces verres. Il a aussi pu être remarqué que la substitution du  $\text{TiO}_2$  par du  $\text{GeO}_2$  dans les verres avait un effet néfaste sur la réponse non-linéaire de ces verres.

Ces résultats sont en accord avec la structure proposée pour ces systèmes. En effet, le fait que l'ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et de  $\text{TiO}_2$  ne change pas de façon fondamentale le réseau de tellure, tout en améliorant certaines propriétés mécaniques ainsi que la connectivité du réseau, permet d'avoir des propriétés optiques linéaires et non-linéaires pratiquement stables, voire même légèrement améliorées. A l'inverse, l'ajout de  $\text{ZnO}$  et de  $\text{GeO}_2$  va casser les liaisons Te-O des ponts Te-O-Te et former de nouveaux ponts Ge-O-Te et Zn-O-Te. La destruction des chaînes de tellure associées au verre de tellure pur, qui offrent les propriétés optiques linéaires et non linéaires les meilleures, ainsi que la formation de polyèdres  $\text{TeO}_3$  à la place de polyèdres  $\text{TeO}_4$  va conduire à la diminution des propriétés optiques avec l'ajout du modificateur. Ces propriétés restent toutefois élevées (indice de réfraction linéaire de 2 en moyenne et susceptibilité non-linéaire encore 22 fois supérieure à celle de  $\text{SiO}_2$ ).

Il peut être conclu de cette partie que les verres du système TTN seront les verres qui posséderont les meilleurs indices de réfractions linéaires et non-linéaires, en faisant de très bons matériaux pour des applications de super-continuum. A l'inverse, les verres de TTZ seront quant à eux de très bons candidats pour des applications de commutation optique (ou électro-optique) ultrarapide pour les panneaux solaires grâce à la propriété du zinc de rendre les verres plus transparents. Il serait intéressant par la suite de doper ces verres avec des terres rares.

Lors de cette thèse, les évolutions structurales et mécaniques des verres ont été étudiées en température. Il serait donc intéressant de comparer ces évolutions aux évolutions des propriétés optiques en fonction de la température.



## V. Conclusion

Ce travail de recherche représente une contribution à la description structurale et mécanique des verres à base d'oxyde de tellure en fonction de la température en utilisant la spectroscopie Raman, la méthode d'analyse Resonance Frequency and Damping Analysis (RFDA) et l'Associated Raman Brillouin Calorimeter (ARaBiCa).

L'objectif essentiel était d'étudier l'évolution structurale et mécanique des verres des systèmes ternaires  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  (TTZ),  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TTN) et  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  (TGZ) en fonction de la température afin d'établir des corrélations entre leur structure et leurs propriétés mécaniques. Il était aussi important de comparer l'évolution de ces trois différents systèmes ternaires pour comprendre l'influence de chacun des oxydes modificateurs sur le réseau de tellure.

L'étude de la littérature a permis de s'apercevoir que les propriétés des verres du système TTN n'ont jamais été étudiées. Une partie de cette thèse a donc été dédiée à l'étude des propriétés thermiques, structurales, optiques et mécaniques à température ambiante de ce système. Les propriétés optiques non-linéaires des verres du système TGZ n'ayant jamais été mesurées, ont également fait l'objet de nos travaux. Comme l'évolution structurale et mécanique des verres du binaire  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  était rapportée de façon différente et même contradictoire selon les auteurs, une étude structurale et mécanique à température ambiante des ternaires TTZ et TGZ a été menée.

En comparant les trois systèmes, il a pu être établi que la structure et les propriétés mécaniques et optiques des verres ne varient pas de la même façon selon les modificateurs employés. Un récapitulatif des évolutions structurales ainsi que des propriétés mécaniques et optiques est présenté en figure V.1).

Ces études ont montré que l'ajout de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ne changeait pas beaucoup la structure et les propriétés optiques du verre d'oxyde de tellure pur. Seule une légère dépolymérisation a été remarquée avec un ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ce qui engendre une variation minimale des propriétés optiques. Cependant, une forte variation des propriétés mécaniques des verres a pu être notée, avec une augmentation linéaire des coefficients élastiques, se traduisant par une diminution du coefficient de Poisson et de ce fait une augmentation de la connectivité du réseau. Cela a été expliqué par l'insertion du niobium entre les chaînes de tellure, les liants les unes aux autres.

L'étude de l'évolution des propriétés mécaniques et de la structure des verres du système TTZ a montré que le zinc avait bien une double évolution : (i) Pour des faibles concentrations (<17,5%mol) en  $\text{ZnO}$ , celui-ci vient s'insérer entre les chaînes de tellure sous forme d'octaèdre déformé  $\text{ZnO}_6$  (comme ceux mis en évidence dans la phase cristalline  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ ) et (ii) pour des concentrations plus élevées, le zinc (sous forme de tétraèdres  $\text{ZnO}_4$ ) vient substituer le tellure dans les chaînes pour former de nouveaux ponts  $\text{Zn-O-Te}$  comme dans la phase cristalline  $\text{ZnTeO}_3$ .

Finalement, l'étude de la structure et des propriétés mécaniques des verres du système TGZ a montré que le germanium empêchait l'insertion du zinc entre les chaînes de tellure, supprimant ce double effet du zinc.

L'étude du pic Boson, pic situé dans les plus bas nombre d'onde du spectre Raman, fait l'objet de différentes théories. Tout le monde s'accorde sur le fait que le pic Boson est une manifestation du désordre, mais la question reste de savoir si ce pic dépend d'un comportement particulier des excitations acoustiques dans cette gamme énergétique ou de l'existence de

## Conclusion

modes additionnels qui viennent de l'état vitreux. L'une des théories suppose le système vitreux inhomogène, composé d'un ensemble de « régions » avec différentes constantes élastiques (83). Les matériaux sont caractérisés par des domaines cohésifs séparés par des zones inter-domaines plus souples dans une gamme spatiale nanométrique, et le pic Boson provient des modes de vibration spatialement localisés de ces régions. Depuis cette théorie, certains auteurs (83,91,92) ont corrélé la position du pic Boson  $\omega_{BP}$  et la taille de corrélation  $\xi$  des régions (appelés nano-domaines du fait de leurs tailles) aux vitesses des ondes sonores dans le verre.

L'étude de la taille des nano-domaines a pu montrer que seul le système TTZ avait un changement drastique de l'évolution de la taille des nano-domaines avec un changement de la concentration : chute importante de la taille des nano-domaines avant 17,5%mol en ZnO puis changement de pente pour des concentrations plus élevées. A contrario, le système TTN n'as pas d'évolution de taille de nano-domaines avec une augmentation de la concentration, et le système TGZ, quant à lui, voit diminuer la taille des nano-domaines de façon linéaire avec une augmentation de la concentration en ZnO.

Finalement, il a été montré que les propriétés optiques sont influencées par les évolutions structurales proposées pour ces systèmes. En effet, le fait que l'ajout de  $Nb_2O_5$  et de  $TiO_2$  ne change pas de façon fondamentale le réseau de tellure, tout en améliorant certaines propriétés mécaniques ainsi que la connectivité du réseau, permet d'obtenir des propriétés optiques linéaires et non-linéaires pratiquement stables, voire même légèrement améliorées. A l'inverse, l'ajout de ZnO et de  $GeO_2$  va « casser » les liaisons Te-O des ponts Te-O-Te et former de nouveaux ponts Ge-O-Te et Zn-O-Te. La destruction des chaînes de tellure associées au verre de tellure pur, qui offrent les propriétés optiques linéaires et non linéaires les meilleures, ainsi que la formation de polyèdres  $TeO_3$  à la place de polyèdres  $TeO_4$  va conduire à la diminution des propriétés optiques ( $n_0$ ,  $\chi^{(3)}$ ,  $n_2$ ) avec l'ajout de l'oxyde modificateur. Ces propriétés restent toutefois élevées (indice de réfraction linéaire de 2 en moyenne et susceptibilité non-linéaire encore 22 fois supérieure à celle de  $SiO_2$ ).

# Conclusion

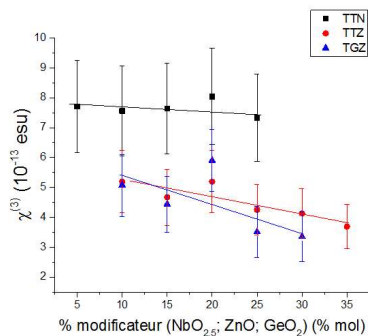
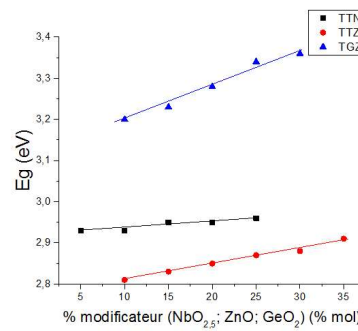
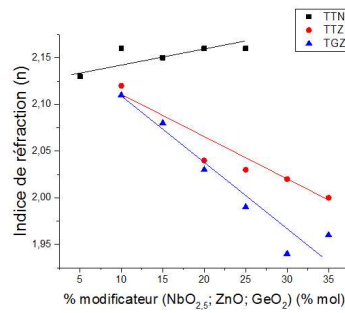
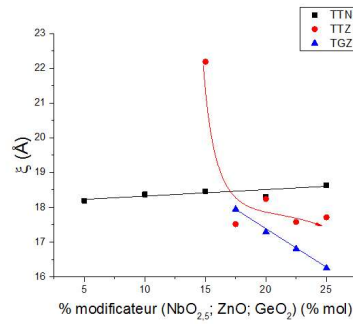
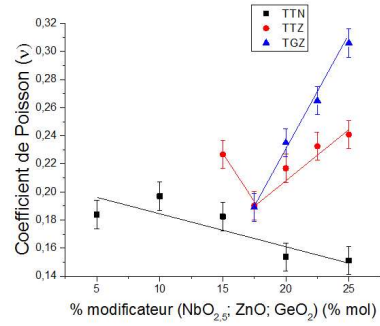
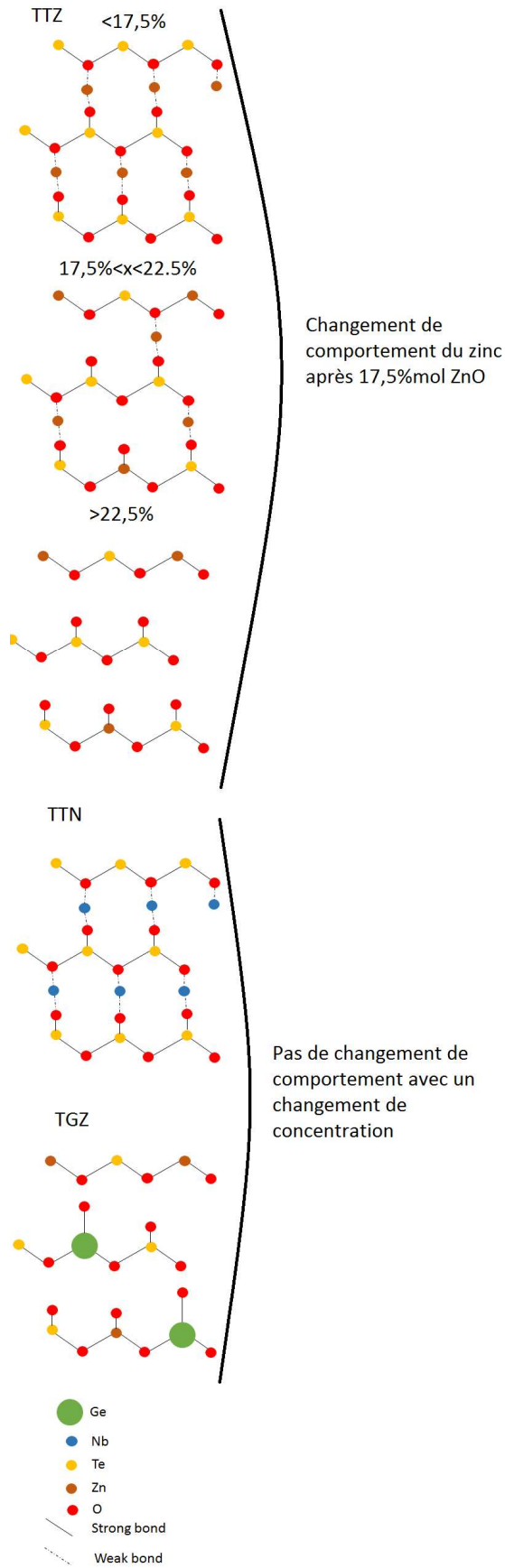


Figure V-1 : Récapitulatif des évolutions structurales ainsi que des propriétés mécaniques et optiques des trois ternaires TTZ, TTN et TGZ

## Conclusion

Une fois les évolutions de la structure et des propriétés mécaniques et optiques des verres de ces systèmes ternaires déterminées à température ambiante, le travail mené dans cette thèse a été de suivre l'évolution structurale et mécanique des échantillons en fonction de la température, et surtout aux alentours de la température de transition vitreuse.

L'évolution de la structure et des propriétés mécaniques en fonction de la température suivent l'idée de relaxation des contraintes structurales avant la température de transition vitreuse (chute faible des coefficients élastiques et léger shift du pic Boson vers de plus basses fréquences se traduisant par une augmentation légère de la taille des nano-domaines) et de transition vers un liquide en surfusion au-delà (diminution drastique des propriétés élastiques et décalage important du pic Boson).

Nous avons aussi pu identifier des évolutions très intéressantes une fois la température de transition vitreuse atteinte. En effet, certaines associations apparaissent singulières en comparant la pente de chute des propriétés mécaniques mesurées en RFDA à l'évolution du décalage en fréquence du pic Boson observé par spectroscopie Raman.

Du fait de ces évolutions qui ont été confirmées sur trois systèmes, il a été possible d'émettre une hypothèse : lorsque la taille des nano-domaines augmente plus rapidement, les propriétés mécaniques vont diminuer plus lentement. Sur la base de cette hypothèse, il sera plus simple de prédire l'évolution des propriétés mécaniques des verres au-delà de la température de transition vitreuse, ce qui sera particulièrement utile pour se rendre compte de la faisabilité de la mise en forme de fibres.

En comparant les trois systèmes ternaires, il est possible de conclure que le ternaire le plus prometteur pour la formation de fibres optiques est le système TTN. C'est celui pour lequel les coefficients élastiques ( $E$ ,  $G$ ,  $\nu$ ) et les propriétés optiques ( $n_0$ ,  $\chi^{(3)}$ ,  $n_2$ ) sont les meilleures, qui possède la meilleure connectivité à température ambiante mais aussi avec la montée en température et ce aussi au-delà de la température de transition vitreuse. En effet les propriétés mécaniques de ces verres sont celles qui chutent le moins rapidement après avoir dépassé la température de transition vitreuse. C'est aussi le système dont la structure des verres varie le plus faiblement avec un ajout de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Le deuxième ternaire est celui du système TTZ, pour lequel il est possible de choisir selon la concentration en  $\text{ZnO}$  entre une connectivité plus importante ou des propriétés mécaniques améliorées. Les propriétés optiques de ces verres sont aussi élevées, et ces verres sont les plus transparents (jusqu'à  $3\mu\text{m}$ ,  $E_g > 2,80\text{ eV}$ ). Cela en fait de très bons verres pour des applications de commutation optique (ou électro-optique) ultrarapide.

Enfin, le système TGZ est celui qui est le moins performant, car en fonction de l'ajout croissant en  $\text{ZnO}$ , on observe une diminution des propriétés mécaniques et de la connectivité, ces propriétés optiques sont les moins importantes et ces verres sont plus opaques que les verres du système TTZ.

Par la suite, il serait intéressant de confirmer l'évolution de la structure des trois systèmes vitreux par mesures RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ou EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Il sera aussi important d'approfondir la connaissance de la structure des verres en étudiant la structure locale des cations modificateurs ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , ...).

Il serait aussi intéressant d'analyser la structure et les propriétés mécaniques en température d'autres ternaires pour vérifier si nos hypothèses s'appliquent à d'autres verres à base d'oxyde de tellure.

## Références

- [1] G. Lifante, *Integrated photonics: fundamentals*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2003.
- [2] V. A. G. Rivera and D. Manzani, Eds., *Technological advances in tellurite glasses: properties, processing, and applications*. Cham: Springer, 2017.
- [3] R. A. H. EL-MALLAWANY, *TELLURITE GLASSES HANDBOOK: physical properties and data, second edition*. Place of publication not identified: CRC Press, 2018.
- [4] K. Hirano, Y. Benino, and T. Komatsu, “Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent TeO<sub>2</sub>-based glass-ceramics,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 62, no. 11, pp. 2075–2082, Nov. 2001.
- [5] B. Frit and D. Mercurio, “Structure cristalline de Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> stéréochimie des éléments Tl(I) Te(IV),” *Rev Chim Min*, vol. 17, 1980.
- [6] B. Jeansannetas *et al.*, “Glass Structure and Optical Nonlinearities in Thallium(I) Tellurium(IV) Oxide Glasses,” *J. Solid State Chem.*, vol. 146, no. 2, pp. 329–335, Sep. 1999.
- [7] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Chagraoui, “New investigations within the TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system: phase equilibrium diagram and glass crystallization,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 4285–4292, Sep. 1999.
- [8] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, “Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO<sub>2</sub>-rich part of the TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system,” *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 8, pp. 1785–1788, 1999.
- [9] M. Soulis, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, O. Masson, P. Thomas, and M. Udovic, “The role of modifier’s cation valence in structural properties of TeO<sub>2</sub>-based glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 143–149, Jan. 2008.
- [10] M. Udovic *et al.*, “Formation domain and characterization of new glasses within the Tl<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub>–TeO<sub>2</sub> system,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 2, pp. 248–253, Feb. 2009.
- [11] N. Jennene Boukharrata, P. Thomas, and J.-P. Laval, “GeTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, a germanium tellurate(IV) with an open framework,” *Acta Crystallogr. C*, vol. 65, no. 5, pp. i23–i26, May 2009.
- [12] D. Linda *et al.*, “Optical properties of tellurite glasses elaborated within the TeO<sub>2</sub>–Tl<sub>2</sub>O–Ag<sub>2</sub>O and TeO<sub>2</sub>–ZnO–Ag<sub>2</sub>O ternary systems,” *J. Alloys Compd.*, vol. 561, pp. 151–160, Jun. 2013.
- [13] N. Ghribi *et al.*, “Thermal, optical and structural properties of glasses within the TeO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>ZnO system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 622, pp. 333–340, Feb. 2015.
- [14] N. Ghribi *et al.*, “Structural, mechanical and optical investigations in the TeO<sub>2</sub>-rich part of the TeO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub>–ZnO ternary glass system,” *Solid State Sci.*, vol. 40, pp. 20–30, Feb. 2015.
- [15] M. R. Zaki, D. Hamani, M. Dutreilh-Colas, J.-R. Duclère, O. Masson, and P. Thomas, “Synthesis, thermal, structural and linear optical properties of new glasses within the TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 484, pp. 139–148, Mar. 2018.
- [16] E. Fargin *et al.*, “Optical non-linearity in oxide glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 203, pp. 96–101, Aug. 1996.
- [17] S. Suehara *et al.*, “Non-linear optical properties of TeO<sub>2</sub>-based glasses: ab initio static finite-field and time-dependent calculations,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 345–346, pp. 730–733, Oct. 2004.
- [18] S. Suehara *et al.*, “Localized hyperpolarizability approach to the origin of nonlinear optical properties in Te O<sub>2</sub> -based materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 20, Nov. 2004.

- [19] E. M. Roginskii *et al.*, “Comparative Analysis of the Electronic Structure and Nonlinear Optical Susceptibility of  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> and  $\beta$ -TeO<sub>3</sub> Crystals,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 22, pp. 12365–12374, Jun. 2017.
- [20] A. P. Mirgorodsky, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Méjean, and M. Smirnov, “*Ab initio* study of the nonlinear optical susceptibility of TeO<sub>2</sub>-based glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 13, Apr. 2006.
- [21] M. Soulis *et al.*, “Local molecular orbitals and hyper-susceptibility of TeO<sub>2</sub> glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 199–202, Jan. 2008.
- [22] M. Smirnov, A. Mirgorodsky, O. Masson, and P. Thomas, “Quantum Mechanical Study of Pre-Dissociation Enhancement of Linear and Nonlinear Polarizabilities of (TeO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Oligomers as a Key to Understanding the Remarkable Dielectric Properties of TeO<sub>2</sub> Glasses,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 37, pp. 9361–9369, Sep. 2012.
- [23] M. R. Zaki, “Synthèse, structure et propriétés optiques de nouveaux verres à base d’oxyde de tellure dans les systèmes TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> et TeO<sub>2</sub>-NbO<sub>2,5</sub>-WO<sub>3</sub>,” Université de Limoges, 2018.
- [24] N. Ghribi, *Synthesis, structural and mechanical investigations of new tellurite materials for non-linear optical applications*. Limoges, 2015.
- [25] I. N. Sopian, M. I. M. Yusof, and A. K. Yahya, “Elastic and Structural Properties of (95-x)TeO<sub>2</sub>-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xTiO<sub>2</sub> Lanthanum Tellurite Glass System,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 471–484, 2014.
- [26] M. A. Villegas and J. M. F. Navarro, “Physical and structural properties of glasses in the TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 7, pp. 2715–2723, Jan. 2007.
- [27] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 471, pp. 490–495, Sep. 2017.
- [28] W. H. Zachariasen, “THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, Oct. 1932.
- [29] A. J. Leadbetter and A. C. Wright, “Diffraction studies of glass structure,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 7, no. 1, pp. 23–36, Jan. 1972.
- [30] C. A. Angell, “The old problems of glass and the glass transition, and the many new twists,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 92, no. 15, pp. 6675–6682, Jul. 1995.
- [31] A. K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses: Arun K. Varshneya*. Boston: Academic Press, 1994.
- [32] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, no. 6825, pp. 259–267, Mar. 2001.
- [33] W. Vogel, “THE DEVELOPMENT OF THE CLASSICAL STRUCTURE THEORIES,” in *Structure and Crystallization of Glasses*, Elsevier, 1971, pp. 14–20.
- [34] H. Scholze, *Glass*. New York, NY: Springer New York, 1991.
- [35] W. Vogel, *Glass Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [36] A. K. Yadav and P. Singh, “A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 83, pp. 67583–67609, 2015.
- [37] J. G. Thorbahn and J. W. Zwanziger, “Compositional dependence of the stress-optic response in zinc tellurite glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 381, pp. 48–53, Dec. 2013.
- [38] H. Beyer, “Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO<sub>2</sub>,” *Z. Für Krist.*, vol. 124, no. 3, pp. 228–237, Jun. 1967.
- [39] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, and B. Frit, “Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide:  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 9, pp. 1499–1507, Sep. 2000.

- [40] A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J.-C. Champarnaud, P. Thomas, and B. Frit, “Dynamics and structure of TeO<sub>2</sub> polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new  $\gamma$ - and  $\delta$ -phases,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 4, pp. 501–509, Apr. 2000.
- [41] P. A. Thomas, “The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, no. 25, pp. 4611–4627, Sep. 1988.
- [42] M. Weil, “Redetermination of the  $\gamma$ -form of tellurium dioxide,” *IUCrData*, vol. 2, no. 12, Dec. 2017.
- [43] M. Ceriotti, F. Pietrucci, and M. Bernasconi, “*Ab initio* study of the vibrational properties of crystalline TeO<sub>2</sub>: The  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  phases,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 10, p. 104304, Mar. 2006.
- [44] D. Hamani, “Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure : vers un modèle structural pour l’étude des composés vitreux,” Université de Limoges, 2010.
- [45] M. Krauzman and J. P. Mathieu, “Directional dispersion of polar phonons in paratellurite TeO<sub>2</sub>,” *Comptes Rendus Académie Sci. Sér. B*, vol. 273(9), pp. 342–344, 1971.
- [46] B. Ayrault, E.-A. Decamps, F. Abba, Y. Marqueton, and M. Durand, “Lattice dynamics of paratellurite TeO<sub>2</sub>,” *Solid State Commun.*, vol. 11, pp. 639–643, 1972.
- [47] K. Kingma and R. J. Hemley, “Raman spectroscopic study of microcrystalline silica,” *Am. Mineral.*, vol. 79, pp. 269–273, 1994.
- [48] C. Platte and M. Trömel, “Nickelditellurat(IV): Sauerstoffkoordinationszahl Fünf am vierwertigen Tellur,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 37, no. 6, pp. 1276–1278, Jun. 1981.
- [49] K. Hanke, V. Kupčik, and O. Lindqvist, “The crystal structure of CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 29, no. 5, pp. 963–970, May 1973.
- [50] M. Trömel and D. Schmid, “Tellurite des zweiwertigen Mangans, Kobalts und Nickels,” *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 387, no. 2, pp. 230–240, Jan. 1972.
- [51] M. G. Johnston and W. T. A. Harrison, “Manganese tellurite,  $\beta$ -MnTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,” *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 58, no. 7, pp. i59–i61, Jul. 2002.
- [52] B. Jeansannetas, Université de Limoges, 1998.
- [53] “Crystal structure of dilead tritellurate (IV), Pb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,” *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.*, vol. 216, no. 1–4, Jan. 2001.
- [54] F. Folger, “Die Kristallstruktur von Li<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>,” *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 411, no. 2, pp. 103–110, Jan. 1975.
- [55] R. Masse, J. C. Guitel, and I. Tordjman, “Préparation chimique et structure cristalline des tellurites de sodium et d’argent: Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, no. 4, pp. 431–436, Apr. 1980.
- [56] G. B. Johansson and O. Lindqvist, “The crystal structure of dipotassium tellurate(IV) trihydrate, K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 34, no. 10, pp. 2959–2962, Oct. 1978.
- [57] B. O. Loopstra and K. Goubitz, “The structures of four caesium tellurates,” *Acta Crystallogr. C*, vol. 42, no. 5, pp. 520–523, May 1986.
- [58] L. Andersen, O. Lindqvist, and J. Moret, “The structures of magnesium tellurate(IV) hexahydrate, MgTeO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, and magnesium selenate(IV) hexahydrate, MgSeO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,” *Acta Crystallogr. C*, vol. 40, no. 4, pp. 586–589, Apr. 1984.
- [59] Y. Elerman, “Crystal structure of two polymorphous types of SrTeO<sub>3</sub>,” *Turk. J. Phys.*, vol. 17, pp. 465–473, 1993.
- [60] M. Koçak, Chr. Platte, and M. Trömel, “Über Verschiedene Formen von BaTeO<sub>3</sub>,” *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 453, no. 1, pp. 93–97, Jun. 1979.
- [61] K. Kohn, K. Inoue, O. Horie, and S.-I. Akimoto, “Crystal chemistry of MSeO<sub>3</sub> and MTeO<sub>3</sub> (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn),” *J. Solid State Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 27–37, May 1976.

- [62] O. Lindqvist, S. J. Jensen, E. E. Tucker, J. Songstad, and S. Svensson, “The Crystal Structure of  $\text{CuTeO}_3$ ,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 26, pp. 1423–1430, 1972.
- [63] K. Hanke, “Zinktellurit: Kristallstruktur und Beziehungen zu einigen Seleniten,” *Naturwissenschaften*, vol. 54, no. 8, pp. 199–199, 1967.
- [64] B. Frit, D. Mercurio, P. Thomas, and J.-C. Champarnaud-Mesjard, “Refinement of the crystal structure of dithallium(I) trioxotellurate(IV),  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ ,” *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.*, vol. 214, no. 4, Jan. 1999.
- [65] S. Blanchandin, J. C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, and B. Frit, “Crystal structure of  $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ ,” *Solid State Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 223–228, May 2000.
- [66] Y. Arnaud, M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, and J. Guidot, “Structure cristalline de l’oxyde mixte de molybdène–tellure:  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$ ,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 32, no. 5, pp. 1417–1420, May 1976.
- [67] J. C. J. Bart and N. Giordano, “ChemInform Abstract: THE CRYSTAL STRUCTURE OF A TELLURIUM MOLYBDENUM OXIDE,  $\alpha\text{-TE}_2\text{MOO}_7$ , AND THE SYSTEMATICS OF RELATED STRUCTURES,” *Chem. Informationsdienst*, vol. 10, no. 37, Sep. 1979.
- [68] S. Blanchandin, “Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes  $\text{TeO}_2$ ,” Université de Limoges, 2000.
- [69] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981.
- [70] T. Nakayama, “Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 65, no. 8, pp. 1195–1242, Aug. 2002.
- [71] R. O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, “Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 74, no. 4, pp. 991–1013, Oct. 2002.
- [72] W. Schirmacher, G. Diezemann, and C. Ganter, “Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the ‘Boson Peak,’” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 1, pp. 136–139, Jul. 1998.
- [73] S. N. Taraskin, Y. L. Loh, G. Natarajan, and S. R. Elliott, “Origin of the Boson Peak in Systems with Lattice Disorder,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 7, pp. 1255–1258, Feb. 2001.
- [74] T. S. Grigera, V. Martín-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, “Phonon interpretation of the ‘boson peak’ in supercooled liquids,” *Nature*, vol. 422, no. 6929, pp. 289–292, Mar. 2003.
- [75] G. Parisi, “On the origin of the boson peak,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 11, pp. S765–S774, Mar. 2003.
- [76] V. Lubchenko and P. G. Wolynes, “The origin of the boson peak and thermal conductivity plateau in low-temperature glasses,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 100, no. 4, pp. 1515–1518, Feb. 2003.
- [77] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober, “Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson peak in glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 9, p. 094203, Mar. 2003.
- [78] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober, “Pressure dependence of the boson peak in glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 1, Jan. 2005.
- [79] O. Pilla *et al.*, “The low energy excess of vibrational states in  $\nu\text{-SiO}_2$ : the role of transverse dynamics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 47, pp. 8519–8530, Dec. 2004.
- [80] V. Gurarie and A. Altland, “Phonons in Random Elastic Media and the Boson Peak,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 24, p. 245502, Jun. 2005.



- [81] G. P. Johari, “Librational heat capacity of fullerenes in the Einstein model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 22, pp. 11912–11916, Dec. 2003.
- [82] G. P. Johari, “Molecular inertial effects in liquids: Poley absorption, collision-induced absorption, low-frequency Raman spectrum and Boson peaks,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 307–310, pp. 114–127, Sep. 2002.
- [83] G. Power, G. P. Johari, and J. K. Vij, “Relaxation strength of localized motions in D-sorbitol and mimicry of glass-softening thermodynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 1, pp. 435–442, Jul. 2003.
- [84] A. I. Chumakov *et al.*, “Collective Nature of the Boson Peak and Universal Transboson Dynamics of Glasses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 24, p. 245508, Jun. 2004.
- [85] S. N. Yannopoulos, G. N. Papatheodorou, and G. Fytas, “Low-energy excitations in noncrystalline arsenic trioxide,” *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 5, pp. 1341–1349, Aug. 1997.
- [86] G. N. Greaves, “Identifying Vibrations That Destabilize Crystals and Characterize the Glassy State,” *Science*, vol. 308, no. 5726, pp. 1299–1302, May 2005.
- [87] R. S. Krishnan, “The scattering of light in fused quartz and its Raman spectrum,” *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*, vol. 37, no. 3, pp. 377–384, Mar. 1953.
- [88] P. Flubacher, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison, and B. P. Stoicheff, “The low-temperature heat capacity and the Raman and Brillouin spectra of vitreous silica,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 12, no. 1, pp. 53–65, Dec. 1959.
- [89] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, and D. Quitmann, “Dynamics of strong and fragile glass formers: Differences and correlation with low-temperature properties,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 13, pp. 2062–2065, Sep. 1993.
- [90] D. A. Parshin, “Soft potential model and universal properties of glasses,” *Phys. Scr.*, vol. T49A, pp. 180–185, Jan. 1993.
- [91] D. A. Parshin, H. R. Schober, and V. L. Gurevich, “Vibrational instability, two-level systems, and the boson peak in glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 6, p. 064206, Aug. 2007.
- [92] W. Schirmacher, “Thermal conductivity of glassy materials and the “boson peak,”” *Europhys. Lett. EPL*, vol. 73, no. 6, pp. 892–898, Mar. 2006.
- [93] W. Schirmacher, G. Ruocco, and T. Scopigno, “Acoustic Attenuation in Glasses and its Relation with the Boson Peak,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 2, p. 025501, Jan. 2007.
- [94] E. Duval, A. Boukenter, and T. Achibat, “Vibrational dynamics and the structure of glasses,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, no. 51, pp. 10227–10234, Dec. 1990.
- [95] E. Duval *et al.*, “Inelastic light, neutron, and X-ray scattering related to the heterogeneous elasticity of glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 307–310, pp. 103–108, Sep. 2002.
- [96] B. Rossi, G. Vilianni, E. Duval, L. Angelani, and W. Garber, “Temperature-dependent vibrational heterogeneities in harmonic glasses,” *Europhys. Lett. EPL*, vol. 71, no. 2, pp. 256–261, Jul. 2005.
- [97] A. Tanguy, J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat, “Continuum limit of amorphous elastic bodies: A finite-size study of low-frequency harmonic vibrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, p. 174205, Nov. 2002.
- [98] F. Leonforte, R. Boissière, A. Tanguy, J. P. Wittmer, and J.-L. Barrat, “Continuum limit of amorphous elastic bodies. III. Three-dimensional systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 22, p. 224206, Dec. 2005.
- [99] F. Léonforte, A. Tanguy, J. P. Wittmer, and J.-L. Barrat, “Inhomogeneous Elastic Response of Silica Glass,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 5, p. 055501, Jul. 2006.
- [100] P. w. Anderson, B. I. Halperin, and c. M. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses,” *Philos. Mag.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–9, Jan. 1972.

- [101] C. Levelut *et al.*, “Density fluctuations in oxide glasses investigated by small-angle X-ray scattering,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. s1, pp. s512–s516, Jan. 2007.
- [102] T. Deschamps, C. Martinet, D. de Ligny, J. L. Bruneel, and B. Champagnon, “Correlation between boson peak and anomalous elastic behavior in GeO<sub>2</sub> glass: An *in situ* Raman scattering study under high-pressure,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 23, p. 234503, Jun. 2011.
- [103] T. Deschamps, C. Martinet, D. de Ligny, J. L. Bruneel, and B. Champagnon, “Low-frequency Raman scattering under high pressure in diamond anvil cell: Experimental protocol and application to GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> boson peaks,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, no. 23, pp. 3156–3160, Dec. 2012.
- [104] B. Champagnon, L. Wondraczek, and T. Deschamps, “Boson peak, structural inhomogeneity, light scattering and transparency of silicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 10–12, pp. 712–714, May 2009.
- [105] S. R. Elliott, “A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids,” *Europhys. Lett. EPL*, vol. 19, no. 3, pp. 201–206, Jun. 1992.
- [106] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, “Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 19, pp. 2052–2055, May 1986.
- [107] S. Yamanaka and M. Miyake, “Study of the ternary Ti□Te□O system,” *J. Common Met.*, vol. 159, pp. 179–189, Apr. 1990.
- [108] G. Meunier and J. Galy, “Sur une déformation inédite du réseau de type fluorine. Structure cristalline des phases MTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (M = Ti, Sn, Hf, Zr),” *Acta Crystallogr. B*, vol. 27, no. 3, pp. 602–608, Mar. 1971.
- [109] M. Udovic, M. Valant, and D. Suvorov, “Dielectric characterisation of ceramics from the TiO<sub>2</sub>–TeO<sub>2</sub> system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 10–11, pp. 1735–1738, Jan. 2001.
- [110] T. B. Ghosh, S. Dhabal, and A. K. Datta, “On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 7, pp. 4577–4582, Oct. 2003.
- [111] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, Feb. 2011.
- [112] C. M. B. Henderson, K. S. Knight, and A. R. Lennie, “Temperature Dependence of Rutile (TiO<sub>2</sub>) and Geikielite (MgTiO<sub>3</sub>) Structures Determined Using Neutron Powder Diffraction,” *Open Mineral. J.*, vol. 3, pp. 1–11, 2009.
- [113] Z. Cheng, T. Liu, C. Yang, H. Gan, F. Zhang, and J. Chen, “Study on the electronic structures of the reduced anatase TiO<sub>2</sub> by the first-principle calculation,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 2, pp. 302–307, Feb. 2012.
- [114] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, and J. V. Smith, “Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 12, pp. 3639–3646, Jun. 1987.
- [115] C. C. Evans, “Nonlinear optics in titanium dioxide: from bulk to integrated optical devices,” Harvard University, 2013.
- [116] L. Martinu and D. Poitras, “Plasma deposition of optical films and coatings: A review,” *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 18, no. 6, pp. 2619–2645, Nov. 2000.
- [117] L. Bindi and C. Cipriani, “THE CRYSTAL STRUCTURE OF WINSTANLEYITE, TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, FROM THE GRAND CENTRAL MINE, TOMBSTONE, ARIZONA,” *Can. Mineral.*, vol. 41, no. 6, pp. 1469–1473, Dec. 2003.
- [118] W. L. Roberts, T. J. Campbell, and G. R. Rapp, *Encyclopedia of minerals*, 2. ed., [Nachdr.]. New York: Chapman & Hall, 1990.

- [119] O. Noguera, “Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d’oxyde de tellure,” Université de Limoges, 2003.
- [120] M. Soulis, “Structure et propriétés optiques non linéaires des verres à base d’oxyde de tellure: approche cristalochimique et calculs ab-initio,” Université de Limoges, 2007.
- [121] S.-H. Kim and T. Yoko, “Nonlinear Optical Properties of TeO<sub>2</sub>-Based Glasses: MO<sub>x</sub>-TeO<sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) Binary Glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 1061–1065, Apr. 1995.
- [122] J. C. Sabadel, Université de Montpellier II, 1997.
- [123] J. C. Sabadel *et al.*, “Structural and Nonlinear Optical Characterizations of Tellurium Oxide-Based Glasses: TeO<sub>2</sub>-BaO-TiO<sub>2</sub>,” *J. Solid State Chem.*, vol. 132, no. 2, pp. 411–419, Sep. 1997.
- [124] M. Udovic *et al.*, “Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> system,” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 10, pp. 3252–3259, Oct. 2006.
- [125] S. S. Sukhov *et al.*, “Structure and properties of erbium-titanium-tellurite glass,” *Glass Ceram.*, vol. 63, no. 11–12, pp. 399–402, Nov. 2006.
- [126] N. Gupta, A. Khanna, F. González, and R. Iordanova, “Thermal characteristics, Raman spectra, optical and structural properties of TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses,” presented at the DAE SOLID STATE PHYSICS SYMPOSIUM 2016, Bhubaneswar, Odisha, India, 2017, p. 070005.
- [127] Y. Dimitriev, E. Kaschieva, and E. Gurov, “Phase diagram of the TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> system,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 11, no. 11, pp. 1397–1403, Nov. 1976.
- [128] M. Imaoka, “Glass-formation range and glass structure,” *Adv. Glass Technol. Part Plenum Press N. Y.*, pp. 149–164, 1962.
- [129] W. Vogel, H. Burger, G. Winterstein, C. Ludwig, and W. Jaekel, *Silikattechnik*, vol. 25, p. 209, 1974.
- [130] A. G. Kalampounias, N. K. Nasikas, and G. N. Papatheodorou, “Structural investigations of the xTeO<sub>2</sub>-(1-x)GeO<sub>2</sub> (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1) tellurite glasses: A composition dependent Raman spectroscopic study,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 9, pp. 1052–1056, Sep. 2011.
- [131] M. Mattarelli *et al.*, “Optical spectroscopy of TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> glasses activated with Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> ions,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, no. 21–23, pp. 1759–1763, Jul. 2005.
- [132] J. Galy and O. Lindqvist, “The crystal structure of Te<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>,” *J. Solid State Chem.*, vol. 27, no. 3, pp. 279–286, Mar. 1979.
- [133] F. Garbassi, J. C. J. Bart, and G. Petrini, “XPS study of tellurium—niobium and tellurium—tantalum oxide systems,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 22, no. 2, pp. 95–107, Jan. 1981.
- [134] O. Yamaguchi, T. Shirai, Y. Mukaida, and K. Shimizu, “Formation and transformation of 3TeO<sub>2</sub> · Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,” *J Chem Soc Dalton Trans*, no. 8, pp. 2087–2090, 1988.
- [135] S. Blanchandin, J. C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, and B. Frit, “Crystal structure of Nb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>13</sub>,” *J. Alloys Compd.*, vol. 306, no. 1–2, pp. 175–185, Jun. 2000.
- [136] I. A. Khodyakova, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, and A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 27, pp. 1235–1241, 1982.
- [137] U. Hoppe, E. Yousef, C. Rüssel, J. Neuefeind, and A. C. Hannon, “Structure of zinc and niobium tellurite glasses by neutron and x-ray diffraction,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 9, p. 1645, 2004.
- [138] A. Berthereau, E. Fargin, A. Villezusanne, R. Olazcuaga, G. Le Flem, and L. Ducasse, “Determination of Local Geometries around Tellurium in TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide Glasses by XANES and EXAFS: Investigation of Electronic Properties of

- Evidenced Oxygen Clusters by Ab Initio Calculations,” *J. Solid State Chem.*, vol. 126, no. 2, pp. 143–151, Nov. 1996.
- [139] Y. B. Saddeek, E. R. Shaaban, F. M. Abdel-Rahim, and K. H. Mahmoud, “Thermal analysis and infrared study of  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  glasses,” *Philos. Mag.*, vol. 88, no. 25, pp. 3059–3073, Sep. 2008.
- [140] A. Kaur, A. Khanna, V. G. Sathe, F. Gonzalez, and B. Ortiz, “Optical, thermal, and structural properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  and  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$  glasses,” *Phase Transit.*, vol. 86, no. 6, pp. 598–619, Jun. 2013.
- [141] A. Berthereau *et al.*, “Nonlinear optical properties of some tellurium (IV) oxide glasses,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, no. 9, pp. 933–941, Sep. 1994.
- [142] T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami, and P. Thomas, “Nonlinear optical properties and glass structure for  $\text{MO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  (M=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) glasses,” *Opt. Mater.*, vol. 32, no. 3, pp. 448–455, Jan. 2010.
- [143] M. Marinov and V. Kozhukharov, “Phase equilibrium in the zinc oxide-tellurium dioxide system,” *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, vol. 25(3), pp. 329–331.
- [144] C. R. Feger, G. L. Schimek, and J. W. Kolis, “Hydrothermal Synthesis and Characterization of  $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  (M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn): A Series of Compounds with the Spiroffite Structure,” *J. Solid State Chem.*, vol. 143, no. 2, pp. 246–253, Mar. 1999.
- [145] V. Kozhukharov, H. Bürger, S. Neov, and B. Sidzhimov, “Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass,” *Polyhedron*, vol. 5, no. 3, pp. 771–777, Jan. 1986.
- [146] J. M. Nawash, “A study on the crystal growth of select II-VI oxides by czochralski and Bridgman techniques,” Washington State University, 2006.
- [147] M. Schumm, “ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping and nanostructures,” Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 2008.
- [148] H. Morko and mit zgr, *Zinc Oxide*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [149] G. Aminoff, *Z. Für Krist.*, vol. 58, pp. 495–505, 1921.
- [150] P.-H. Zhang, J.-C. Zhu, Z.-H. Zhao, X.-P. Gu, and J.-F. Lin, “ZINCOSPIROFFITE, A NEW TELLURITE MINERAL SPECIES FROM THE ZHONGSHANGOU GOLD DEPOSIT, HEBEI PROVINCE, PEOPLE’S REPUBLIC OF CHINA,” *Can. Mineral.*, vol. 42, no. 3, pp. 763–768, Jun. 2004.
- [151] T. Sekiya, N. Mochida, and A. Ohtsuka, “Raman spectra of  $\text{MO}\square\text{TeO}_2$  (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 168, no. 1–2, pp. 106–114, Feb. 1994.
- [152] H. Bürger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, and S. Neov, “Glass formation, properties and structure of glasses in the  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  system,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 151, no. 1–2, pp. 134–142, Dec. 1992.
- [153] J. M. Nawash and K. G. Lynn, “ $\text{ZnTeO}_3$  crystal growth by a modified Bridgman technique,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, pp. 819–823, Dec. 2014.
- [154] V. Kozhukharov, M. Marinov, and G. Grigorova, “Glass-formation range in binary tellurite systems containing transition metal oxides,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 28, no. 3, pp. 429–430, Jun. 1978.
- [155] H. A. A. Sidek, S. Rosmawati, Z. A. Talib, M. K. Halimah, and W. M. Daud, “Synthesis and Optical Properties of ZnO-TeO<sub>2</sub> Glass System,” *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 1489–1494, Aug. 2009.
- [156] M. Soulis, J.-R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Dutreilh-Colas, and P. Thomas, “Second Harmonic Generation induced by optical poling in new  $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O}\text{-ZnO}$  glasses,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 5, pp. 551–557, May 2010.

- [157] E. Stavrou *et al.*, “Raman scattering boson peak and differential scanning calorimetry studies of the glass transition in tellurium–zinc oxide glasses,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 19, p. 195103, May 2010.
- [158] R. El-Mallawany, A. Abousehly, A. A. El-Rahamani, and E. Yousef, “Radiation effect on the ultrasonic attenuation and internal friction of tellurite glasses,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 52, no. 2, pp. 161–165, Feb. 1998.
- [159] A. Makishima and J. D. Mackenzie, “Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson’s ratio of glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 17, no. 2, pp. 147–157, Mar. 1975.
- [160] R. Bogue and R. J. Sladek, “Elasticity and thermal expansivity of  $(\text{AgI})_x (\text{AgPO}_3)_{1-x}$  glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 8, pp. 5280–5288, Sep. 1990.
- [161] E. F. Lambson, G. A. Saunders, B. Bridge, and R. A. El-Mallawany, “The elastic behaviour of  $\text{TeO}_2$  glass under uniaxial and hydrostatic pressure,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 69, no. 1, pp. 117–133, Dec. 1984.
- [162] B. Bridge, N. D. Patel, and D. N. Waters, “On the Elastic Constants and Structure of the Pure Inorganic Oxide Glasses,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 77, no. 2, pp. 655–668, Jun. 1983.
- [163] T. Rouxel, “Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 10, pp. 3019–3039, Oct. 2007.
- [164] R. El-Mallawany, “Ultrasonic Detection of Microphase Separation in Tellurite Glasses,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 133, no. 2, pp. 245–251, Oct. 1992.
- [165] R. El-Mallawany, “Longitudinal elastic constants of tellurite glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 10, pp. 4878–4880, May 1993.
- [166] S. Rosmawati, . H. A. A. S., . A. T. Z., and . H. M. Z., “Effect of Zinc on the Physical Properties of Tellurite Glass,” *J. Appl. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 1956–1961, Oct. 2008.
- [167] N. B. Mohamed, A. K. Yahya, M. S. M. Deni, S. N. Mohamed, M. K. Halimah, and H. A. A. Sidek, “Effects of concurrent  $\text{TeO}_2$  reduction and  $\text{ZnO}$  addition on elastic and structural properties of  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-(x)\text{ZnO}$  glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, no. 33–34, pp. 1626–1630, Jul. 2010.
- [168] S. Laila, S. N. Supardan, and A. K. Yahya, “Effect of  $\text{ZnO}$  addition and concurrent reduction of  $\text{V}_2\text{O}_5$  on network formation and elastic properties of lead vanadate  $(55-x)\text{V}_2\text{O}_5-45\text{PbO}-(x)\text{ZnO}$  glass system,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 367, pp. 14–22, May 2013.
- [169] J.-C. Sabadel, P. Armand, F. Terki, J. Pelous, D. Cachau-Herreillat, and E. Philippot, “Brillouin and low-frequency Raman studies of  $\text{TeO}_2-\text{BaO}-\text{TiO}_2$  glasses,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 11, pp. 1745–1750, Nov. 2000.
- [170] R. El-Mallawany, N. El-Khoshkhany, and H. Afifi, “Ultrasonic studies of  $(\text{TeO}_2)_{50}-(\text{V}_2\text{O}_5)_{50-x}(\text{TiO}_2)_x$  glasses,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 2–3, pp. 321–327, Feb. 2006.
- [171] S. Dai, J. Wu, J. Zhang, G. Wang, and Z. Jiang, “The spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$  glasses with high mechanical strength performance,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 62, no. 1–3, pp. 431–437, Nov. 2005.
- [172] M. S. Gaafar, M. A. M. Abdeen, and S. Y. Marzouk, “Structural investigation and simulation of acoustic properties of some tellurite glasses using artificial intelligence technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 8, pp. 3566–3575, Feb. 2011.
- [173] D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh, and D. L. Weidman, “Nonlinear optical susceptibilities of high-index glasses,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 14, pp. 1293–1295, Apr. 1989.
- [174] S.-H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, “Linear and Nonlinear Optical Properties of  $\text{TeO}_2$  Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 10, pp. 2486–2490, Oct. 1993.

- [175] S. Le Boiteux *et al.*, “Nonlinear optical properties for  $\text{TiO}_2$  containing phosphate, borophosphate, and silicate glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 1481–1487, Feb. 1997.
- [176] T. Cardinal, E. Fargin, V. Nazabal, G. Le Flem, S. Le Boiteux, and L. Ducasse, “Glass local structure and optical nonlinearities of oxide glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 239, no. 1–3, pp. 131–138, Oct. 1998.
- [177] L. Canioni, M.-O. Martin, B. Bousquet, and L. Sarger, “Precise measurements and analysis of linear and nonlinear optical properties of glass materials near  $1.5 \mu\text{m}$ ,” *Opt. Commun.*, vol. 151, no. 4–6, pp. 241–246, Jun. 1998.
- [178] S.-H. Kim, “Nonlinear optical properties of  $\text{TeO}_2$ -based glasses:  $\text{Li}(\text{Na}$  and  $\text{K})_2\text{O}-\text{TeO}_2$  binary glasses,” *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 03, pp. 1074–1083, Mar. 1999.
- [179] J. Lin, W. Huang, Z. Sun, C. S. Ray, and D. E. Day, “Structure and non-linear optical performance of  $\text{TeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 336, no. 3, pp. 189–194, May 2004.
- [180] J.-R. Duclère *et al.*, “Third order nonlinear optical properties of a paratellurite single crystal,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 18, p. 183105, May 2018.
- [181] B. Buchalter and G. R. Meredith, “Third-order optical susceptibility of glasses determined by third harmonic generation,” *Appl. Opt.*, vol. 21, no. 17, p. 3221, Sep. 1982.
- [182] D. Milam, “Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica,” *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 3, p. 546, Jan. 1998.
- [183] S. N. B. Hodgson and L. Weng, “Processing and Characterisation of Sol-Gel Glasses and Powders in the System  $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$ ,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 3059–3066, 2002.
- [184] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, *Handbook of Glass Data, Physical Science Data 15, Part A*. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- [185] M. R. Özalp, G. Özen, F. Altın, V. Kalem, and M. L. Öveçoğlu, “Effect of Modifier Content on the Crystallization and the Optical Gaps of a  $\text{TeO}_2-\text{ZnO}$  Glass,” *Key Eng. Mater.*, vol. 264–268, pp. 1907–1910, May 2004.
- [186] S. Shen *et al.*, “Tellurite Glasses for Broadband Amplifiers and Integrated Optics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 6, pp. 1391–1395, Jun. 2002.
- [187] V. Kalem, G. Özen, F. Altın, M. L. Öveçoğlu, and M. R. Özalp, “Kinetic Study and Optical Investigations of some  $\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$  Glasses,” *Key Eng. Mater.*, vol. 264–268, pp. 1919–1922, May 2004.
- [188] L. Weng, S. N. B. Hodgson, and J. Ma, “Preparation of  $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$  Thin Films by Sol-Gel Process,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, no. 2037–2039, 1999.
- [189] D. Munoz-Martin *et al.*, “Structural and optical properties of tellurite thin film glasses deposited by pulsed laser deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 131–137, Oct. 2011.
- [190] R. Balda, J. Fernández, M. A. Arriandiaga, and J. M. Fernández-Navarro, “Spectroscopy and frequency upconversion in  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 8, p. 086223, Feb. 2007.
- [191] C. Cascales, R. Balda, J. Fernández, M. A. Arriandiaga, and J. M. Fdez-Navarro, “Fluorescence line narrowing spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass,” *Opt. Mater.*, vol. 31, no. 7, pp. 1092–1095, May 2009.
- [192] I. Iparraguirre, J. Azkargorta, J. M. Fernández-Navarro, M. Al-Saleh, J. Fernández, and R. Balda, “Laser action and upconversion of  $\text{Nd}^{3+}$  in tellurite bulk glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, no. 8–10, pp. 990–992, Apr. 2007.
- [193] J. Schroeder, S. K. Saha, M. R. Silvestri, M. Lee, and C. T. Moynihan, “Inelastic light scattering in halide glasses at high temperatures: boson peaks and the degree of disorder,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 161, pp. 173–176, Aug. 1993.

- [194] J. Schroeder, M. Lee, S. K. Saha, and P. D. Persans, “Raman scattering in glasses at high temperature: the Boson peak and structural relaxation kinetics in glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 222, pp. 342–347, Dec. 1997.
- [195] K. S. Andrikopoulos, D. Christofilos, G. A. Kourouklis, and S. N. Yannopoulos, “Pressure dependence of the Boson peak in glassy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> studied by Raman scattering,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, no. 42–49, pp. 4594–4600, Nov. 2006.
- [196] K. Niss *et al.*, “Influence of Pressure on the Boson Peak: Stronger than Elastic Medium Transformation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 5, Aug. 2007.
- [197] A. S. Paranjpe and S. K. Deb, “Low frequency Raman scattering from aqueous sucrose solution,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 296, no. 1–2, pp. 115–122, Dec. 2001.
- [198] I. Padureanu *et al.*, “Temperature dependence of the dynamic scattering function in glycerol studied by quasi-elastic slow neutron scattering,” *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 74, no. 0, pp. s1342–s1344, Dec. 2002.
- [199] J. Schroeder, W. Wu, J. L. Apkarian, M. Lee, L.-G. Hwa, and C. T. Moynihan, “Raman scattering and Boson peaks in glasses: temperature and pressure effects,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 349, pp. 88–97, Dec. 2004.
- [200] Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, “Crystallization and nanometric heterogeneity in glass: *In situ* observation of the boson peak during crystallization,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 21, Jun. 2009.
- [201] Y. Takahashi, K. Nakamura, M. Osada, and T. Fujiwara, “Structural relaxation and quasi-elastic light scattering in glass: Approach by ferroelectric and ion-conducting phases,” *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, Dec. 2012.
- [202] P. Mezeix, F. Célarié, P. Houizot, Y. Gueguen, F. Muñoz, and T. Rouxel, “Elasticity and viscosity of BaOTiO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> glasses in the 0.9 to 1.2T<sub>g</sub> temperature interval,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 445–446, pp. 45–52, Aug. 2016.
- [203] G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van Humbeeck, and O. Van der Biest, “Impuls excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature,” *Rev Sci Instrum*, vol. 68, p. 4511, 1997.
- [204] B. E. Warren, “X-ray diffraction, Dover ed,” *Dover Publications*, New York, 1990.
- [205] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. San Diego, Calif.: Academic Press, 2003.
- [206] L. Brillouin, “Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène: Influence de l’agitation thermique,” *Ann. Phys.*, vol. 9, no. 17, pp. 88–122, 1922.
- [207] A. Smekal, “Zur Quantentheorie der Dispersion,” *Naturwissenschaften*, vol. 11, no. 43, pp. 873–875, Oct. 1923.
- [208] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A New Type of Secondary Radiation,” *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, Mar. 1928.
- [209] D. A. Long, *The Raman Effect*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [210] D. de Sousa Menses, *FOCUS version 1.0, software utility for the creation of optical function*. .
- [211] J. B. Wachtman, W. E. Tefft, D. G. Lam, and C. S. Apstein, “Exponential Temperature Dependence of Young’s Modulus for Several Oxides,” *Phys. Rev.*, vol. 122, no. 6, pp. 1754–1759, Jun. 1961.
- [212] A. Veber, M. R. Cicconi, H. Reinfelder, and D. de Ligny, “Combined Differential scanning calorimetry, Raman and Brillouin spectroscopies: A multiscale approach for materials investigation,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 998, pp. 37–44, Jan. 2018.
- [213] F. Urbach, “The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids,” *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 5, pp. 1324–1324, Dec. 1953.
- [214] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, “Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 20, pp. 1480–1483, Nov. 1981.

## Références

- [215] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, Jan. 1968.
- [216] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, no. 4, pp. 760–769, Apr. 1990.
- [217] C. Duverger, M. Bouazaoui, and S. Turrell, “Raman spectroscopic investigations of the effect of the doping metal on the structure of binary tellurium-oxide glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 220, no. 2–3, pp. 169–177, Nov. 1997.
- [218] M. B. Smirnov and V. Y. Kazimirov, “LADY: Software for lattice dynamics simulations,” *JINR Commun.*, vol. E14, p. 159, 2001.
- [219] M. Kunz and I. D. Brown, “Out-of-Center Distortions around Octahedrally Coordinated d0 Transition Metals,” *J. Solid State Chem.*, vol. 115, no. 2, pp. 395–406, Mar. 1995.
- [220] J. Tauc and A. Menth, “States in the gap,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 8–10, pp. 569–585, Jun. 1972.
- [221] I. Kabalci, N. Ö. Körpe, T. Duran, and M. Özdemir, “Optical properties and crystallization kinetics of  $(\text{TeO}_2)_x(\text{ZnO})_y(\text{TiO}_2)_{1-x-y}$  glasses: Optical properties and crystallization kinetics of  $(\text{TeO}_2)_x(\text{ZnO})_y(\text{TiO}_2)_{1-x-y}$  glasses,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, no. 9, pp. 2629–2632, Sep. 2011.





## **Résumé :**

Ce travail a pour but l'étude comparative de trois systèmes d'intérêt pour des applications en optique non linéaire,  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  (TTZ),  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TTN) and  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  (TGZ). L'objectif étant de mettre en évidence une corrélation entre la structure et les propriétés mécaniques de ces verres à température ambiante mais surtout en fonction de la température et notamment autour de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

L'étude structurale des verres a montré que dans le système TTZ, le zinc avait une coordination et donc un comportement différent au sein de la matrice tellurite en fonction de la concentration. Ces résultats ont été corrélés aux propriétés élastiques de ces verres, le module d'Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson, qui présentent des évolutions non linéaires en fonction de la concentration en ZnO. Dans le système TGZ, contrairement au système TTZ, ces évolutions singulières n'ont pas été remarquées. Il a été supposé que l'oxyde de germanium empêche cette modification du polyèdre de Zinc. Pour les verres du système TTN aucun changement structural majeur en fonction de la concentration n'a été observé ce qui se traduit par des évolutions linéaires des propriétés élastiques. Les études en fonctions de la température ont montré qu'avant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), l'évolution de la fréquence du pic Boson (spectroscopie Raman) et des propriétés élastiques sont en accord avec l'idée d'une relaxation du réseau vitreux. Après  $T_g$ , les évolutions structurales et mécaniques a montré l'existence d'une transition vers l'état de liquide en surfusion. Enfin il a aussi été possible de mettre en évidence une corrélation après  $T_g$  de l'évolution de la fréquence du pic Boson et des propriétés élastiques, permettant ainsi de prédire l'évolution des propriétés mécaniques grâce à l'étude vibrationnelle basses fréquences des verres tellurites. Ces informations sont des paramètres clés pour aider à la maîtrise de la mise en forme de ce type de verre.

**Mots clés :** Verres tellurite, diffusion Raman, propriétés élastiques, diffusion Brillouin, optique non linéaire

## **Summary:**

This work aims to comparatively study three systems aimed at nonlinear optical application,  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$  (TTZ);  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TTN) and  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  (TGZ). The goal is to highlight correlations between structural and mechanical properties of the studied glasses at room temperature but also as a function of temperature, and in particular around the glass transition temperature ( $T_g$ ).

The structural study of the glasses showed that in the TTZ system, the zinc had a coordination and hence a behavior change in the tellurite matrix as a function of the concentration. Those results were correlated to the elastic properties of the glasses, the Young modulus, the shear modulus and the Poisson ratio, who presented nonlinear evolutions as a function of the ZnO concentration. In the TGZ system, in contrary to the TTZ system, these singular evolutions were not highlighted. It was hypothesized that the germanium oxide is preventing the change in compartment of the zinc polyhedra. For the TTN system, no major structural changes were observed as a function of niobium oxide concentration, which was translated with a linear increase of the elastic properties of those glasses. The temperature dependent studies showed that before the glass transition temperature ( $T_g$ ), the Boson peak frequency (Raman spectroscopy) and the elastic properties evolutions are in accordance with the vitreous network relaxation idea. After  $T_g$ , the structural and mechanical evolution showed a transition toward a viscous liquid state. At last, it was possible to evidence a correlation after  $T_g$  of the evolution of the Boson peak frequency and the elastic properties, thus allowing a prediction of the mechanical properties thanks to the low frequency vibrational study in tellurite glasses. These information are key parameters needed to help the glass shaping mastery of these types of glasses.

**Keywords:** tellurite, Raman scattering, mechanical properties, Brillouin scattering, nonlinear optics