

Université de Limoges

ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)

Institut de Recherche sur les Céramiques - IRCER UMR CNRS 7315

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Marine CHOLIN

Le 26 octobre 2023

**Vitrocéramiques de borotellurites de bismuth et
céramiques d'oxydes de tellure type grenat pour des
applications optiques**

Thèse dirigée par Jean-René DUCLERE et Vincent COUDERC

JURY

Président du jury

M. Franck FAYON, Directeur de Recherche au CNRS, Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

Rapporteurs

M. Andréa PIARRISTEGUY, Professeure des Universités, Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier,

M. Sylvain MARINEL, Professeur des Universités, Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, Université de Caen

Examineurs

M. Jean-René DUCLERE, Professeur des Universités, Université de Limoges

M. Vincent COUDERC, Directeur de Recherche au CNRS, Xlim

M. Sébastien CHENU, Maître de Conférences, HDR, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes



Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges au sein des laboratoires IRCER (Institut de Recherche sur les Céramiques, UMR 7315) sous la direction de Jean-René Duclère, et Xlim (Institut de Recherche UMR CNRS 7252) sous la direction de Vincent Couderc. Elle s'est plus particulièrement tenue au sein de l'axe 3 de l'IRCER, avec Jean-René Duclère et Sébastien Chenu, que je remercie chaleureusement tout comme Philippe Thomas, directeur du laboratoire.

Mes remerciements vont également à Franck Fayon, pour avoir accepté de présider cette soutenance de thèse, à Andréa Piarristeguy et Sylvain Marinel pour avoir rapporté ces travaux.

Je souhaite également à remercier l'intégralité du personnel permanent du laboratoire IRCER, pour avoir contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ma thèse, et tout particulièrement, Marion, Julie et Richard que j'ai pu solliciter de nombreuses fois.

Par ailleurs, je remercie les doctorants et doctorantes qui ont permis de rendre ces années plus joyeuses dans les moments plus complexes, avec une mention spéciale pour Claire, Marianna, Camille, Rémi et Graziella.

Ce fût également un réel plaisir de travailler avec Jean-René, où la phrase « travailler en s'amusant » résume parfaitement notre collaboration.

Pour finir, je remercie fortement ma famille sans qui je ne serais pas arrivée jusque-là.



Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 8 |
| Chapitre I. Etude bibliographique..... | 11 |
| I.1. Rappels sur différentes notions d'optique..... | 11 |
| I.1.1. Optique linéaire..... | 11 |
| I.1.1.1. Dualité onde-corpuscule..... | 11 |
| I.1.1.2. Interaction lumière-matière..... | 12 |
| I.1.2. Optique non linéaire..... | 17 |
| I.1.3. Photoluminescence..... | 20 |
| I.2. Les oxydes de tellure..... | 23 |
| I.3. Verres et vitrocéramiques tellurites..... | 25 |
| I.3.1. Verres : définitions et propriétés..... | 25 |
| I.3.2. Vitrocéramiques : définitions et propriétés..... | 31 |
| I.3.3. Voie conventionnelle de nucléation/croissance..... | 32 |
| I.3.3.1. Nucléation homogène..... | 33 |
| I.3.3.2. Nucléation hétérogène..... | 37 |
| I.3.3.3. Croissance des germes..... | 38 |
| I.3.3.4. Obtention d'une vitrocéramique par procédé de nucléation/croissance..... | 40 |
| I.3.4. Elaboration de vitrocéramique <i>via</i> un mécanisme de séparation de phases se déroulant dès l'état liquide..... | 40 |
| I.3.5. Elaboration de vitrocéramique par frittage de poudres de verre..... | 46 |
| I.3.6. Voies composites verre/cristaux..... | 48 |
| I.3.7. Choix du système d'étude : le ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ | 52 |
| I.4. Céramiques transparentes..... | 61 |
| I.4.1. Définitions et propriétés..... | 61 |
| I.4.2. Procédés de fabrication des céramiques transparentes..... | 64 |
| I.4.2.1. Synthèse de poudres : voie solide et voie liquide..... | 65 |
| I.4.2.2. Mise en forme..... | 66 |
| I.4.2.3. Frittage d'une céramique transparente..... | 67 |
| I.4.3. La structure grenat étudiée : la Yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ | 70 |
| Chapitre II. Synthèse de verres et vitrocéramiques borotellurites transparents. | |
| Compréhension des mécanismes de cristallisation..... | 73 |
| II.1. Détermination du domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ | 74 |
| II.2. Etude du domaine vitreux : zone riche en TeO_2 | 76 |
| II.2.1. Description brève de la zone riche en oxyde de Tellure..... | 76 |
| II.2.2. Composition d'intérêt A : $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 77 |
| II.2.2.1. Détermination du traitement thermique de cristallisation..... | 77 |
| II.2.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales..... | 78 |
| II.2.2.3. Caractérisations des propriétés optiques..... | 89 |
| II.2.2.4. Mécanisme proposé et conclusion sur la composition A : $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 95 |
| II.3. Poursuite de l'étude du domaine vitreux : zone centrale du ternaire..... | 95 |
| II.3.1. Compositions annexes en limite de domaine vitreux..... | 95 |
| II.3.2. Composition d'intérêt B : $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 98 |



| | |
|--|-----|
| II.3.2.1. Déterminations des traitements thermiques de nucléation et de croissance, et caractérisations associées (DSC, DRX, affinement Rietveld)..... | 99 |
| II.3.2.2. Mesures optiques : indice de réfraction non linéaire et transmission optique | 103 |
| II.3.2.3. Observations par microscopies électroniques en transmission (TEM-STEM), et à balayage (MEB), et analyses chimiques associées (EDS, EELS)..... | 105 |
| II.3.2.4. Mesures spectroscopiques : photoluminescence et Raman..... | 113 |
| II.3.2.5. Conclusion sur la composition B : 30TeO ₂ -40B ₂ O ₃ -30Bi ₂ O ₃ dopée Er ³⁺ | 120 |
| II.4. Poursuite de l'étude du domaine vitreux : zone pauvre en oxyde de tellure (10-20 %mol TeO ₂) | 121 |
| II.4.1. Compositions en limite du domaine vitreux | 122 |
| II.4.2. Composition 5 (20TeO ₂ -50B ₂ O ₃ -30Bi ₂ O ₃)..... | 122 |
| II.4.3. Composition d'intérêt C : 20TeO ₂ -40B ₂ O ₃ -40Bi ₂ O ₃ | 126 |
| II.4.3.1. Suivi de la cristallisation par DRX en température | 128 |
| II.4.3.2. Détermination du traitement thermique de croissance de la phase Bi ₂ TeO ₅ | 130 |
| II.4.3.3. Caractérisations optiques et microscopiques des échantillons densifiés par frittage SPS | 135 |
| II.4.3.4. Conclusion sur la composition C : 20TeO ₂ -40B ₂ O ₃ -40Bi ₂ O ₃ dopée Er ³⁺ | 147 |
| II.4.4. Autres compositions plus riches en oxyde de bore | 148 |
| II.5. Conclusion et perspectives sur l'étude du diagramme ternaire TeO ₂ -B ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃ | 151 |

Chapitre III : Elaboration et caractérisations de la céramique grenat tellurate Ca₃Zn₃Te₂O₁₂, sans et avec dopage

| | |
|---|-----|
| III.1. Elaboration, caractérisations et mise en forme d'une céramique massive Ca ₃ Zn ₃ Te ₂ O ₁₂ | 154 |
| III.1.1. Caractérisation des précurseurs utilisés pour la synthèse | 154 |
| III.1.2. Synthèse de la poudre céramique par voie solide | 157 |
| III.1.3. Etude du broyage pour l'optimisation de la taille des poudres synthétisées..... | 165 |
| III.1.4. Caractérisation de la poudre céramique broyée | 173 |
| III.1.5. Vers l'obtention d'une céramique massive la plus transparente possible | 178 |
| III.1.5.1. Mise en forme de la poudre céramique par frittage non conventionnel Spark Plasma Sintering (SPS), et caractérisations des pastilles obtenues | 178 |
| III.1.5.2. Frittage SPS sous air avec une matrice en carbure de tungstène (WC)..... | 201 |
| III.1.5.3. Traitement thermique de décoloration des pastilles..... | 206 |
| III.1.5.4. Mesure expérimentale de l'indice de réfraction linéaire | 208 |
| III.1.6. Vers une synthèse en voie liquide | 210 |
| III.2. Elaboration, caractérisations et mise en forme d'une céramique grenat dopée aux ions Ce ³⁺ avec compensateur de charge Na ⁺ : Ca _{3-2x} Ce _x Na _x Zn ₃ Te ₂ O ₁₂ | 218 |
| III.2.1. Synthèse de céramiques dopées (voie solide) et mise en forme par frittage SPS | 218 |
| III.2.1.1. Synthèse de poudre dopée à partir d'une réaction par voie solide..... | 218 |
| III.2.1.2. Mise en forme par frittage SPS des poudres déjà dopées, et dopage et mise en forme simultanées par frittage SPS. Caractérisations des pastilles dopées frittées (au Ce ₂ (CO ₃) ₃ .xH ₂ O). | 228 |
| III.2.1.3. Utilisation d'autres précurseurs de cérium et essais de dopage/mise en forme par frittage SPS | 237 |
| III.2.1.4. Bilan sur les différents précurseurs testés | 239 |
| III.2.2. Etude des propriétés optiques..... | 240 |



| | |
|---|-----|
| III.3. Conclusion et perspectives | 245 |
| Conclusion générale et perspectives | 247 |
| Annexes..... | 254 |
| Références bibliographiques | 266 |
| Résumé | 276 |



Table des annexes

| | |
|--|----|
| Tableau I-1 : Liste non-exhaustive des céramiques de type grenat et de leurs applications orientées vers l'émission et la conversion de lumière [119]..... | 64 |
| Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques principales du composé $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ [142]..... | 71 |



Introduction

De nos jours, les matériaux transparents sont très utilisés dans les domaines d'applications optiques. Les plus connus, les verres, qui possèdent des propriétés optiques pouvant être variables par une simple modification de leur composition, sont appréciés pour leur durabilité et inertie chimique. Depuis de nombreuses années, la silice est le matériau le plus utilisé dans le domaine de l'optique. Mais pour continuer l'amélioration des dispositifs optiques, et adresser des fonctionnalités plus spécifiques, il est nécessaire de s'orienter vers de nouveaux matériaux possédant certaines propriétés optiques supérieures à celles de la silice. L'oxyde de tellure s'avère être un excellent candidat (indice de réfraction linéaire > 2), et les verres qui en contiennent ont des propriétés optiques non linéaires nettement plus intéressantes que celles des verres silicates [1]. Par ailleurs, les verres borotellurites ($\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) ont de nombreux avantages, comme un point de fusion relativement bas, un indice de réfraction linéaire lui aussi élevé ou encore d'excellentes propriétés d'optique non linéaire d'ordre trois [1]. Ils semblent donc être des matériaux attrayants, pour lesquels de nombreuses études ont été réalisées dans le système binaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, où un mécanisme de démixtion chimique existe entre les oxydes des éléments Te et B [2]–[4]. Ce mécanisme présente un intérêt particulier pour la fabrication ultérieure de vitrocéramiques.

Les vitrocéramiques sont composées d'entités cristallines réparties dans une matrice amorphe [5] : elles combinent les avantages des verres et des cristaux et peuvent également s'avérer transparentes sous certaines conditions bien précises. Leur avantage par rapport aux verres, est l'augmentation drastique des propriétés mécaniques, et l'introduction de nouvelles propriétés optiques grâce à la phase cristalline. De ce fait, les vitrocéramiques peuvent être préférées aux verres pour certaines applications. Celles-ci peuvent être élaborées à partir de divers procédés :

- Par la voie qualifiée de conventionnelle et qui consiste en une double étape de nucléation/croissance ;
- Via l'intervention de mécanismes de séparation de phases, pouvant se produire dès l'état liquide ou lors de traitements thermiques ciblés ;
- Par frittage/cristallisation de poudres de verre ;
- Ou encore avec la voie dite composite verre/cristaux (comme la dispersion de cristaux au sein d'une matrice liquide en fusion (dite Frozen Sorbet) ou l'assemblage et la densification de verre et de cristaux).

C'est en utilisant les trois premiers procédés que, durant cette thèse, nous étudierons la fabrication de vitrocéramiques dans le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$; *via* l'ajout d'oxyde de bismuth au système binaire initial $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ favorisant la cristallisation en volume. Plus



particulièrement, en s'inspirant des travaux de Kaschieva et *al.* [3], [4], [6], un des objectifs sera de voir s'il est possible d'utiliser le mécanisme de séparation de phases à l'état liquide pour élaborer de nouvelles vitrocéramiques borotellurites.

Enfin, lors de cette thèse, nous nous intéresserons aussi aux matériaux céramiques. Une céramique est un matériau inorganique polycristallin composé d'une multitude de grains et de joints de grains. Lorsque sa structure cristalline le permet, une céramique peut être transparente. Aujourd'hui, de nombreuses céramiques transparentes ont pu être répertoriées et classées dans différentes familles [7]. De nombreux travaux ont été publiés sur la famille des matériaux grenats en raison de leurs propriétés optiques remarquables lorsqu'ils sont dopés (matériaux lasers, scintillateurs, émetteurs de lumière pour les LED blanches...) [7]. La structure cubique (i.e. optiquement isotrope), dont le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) est le composé archétype, autorise donc de nombreux dopages *via* des ions terres rares (Nd^{3+} , Ce^{3+} ...) ou des ions de métaux de transition (Co^{2+} , Cr^{4+} ...). Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons au développement d'une nouvelle céramique de type grenat : le tellurate de calcium et de zinc, $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Yafsoanite) [8], où la recherche d'une transmission optique maximale constituera un des axes principaux de travail. Cette phase cristalline tellurate (Te de degré d'oxydation +VI), de structure grenat, apparaît ainsi comme un candidat prometteur pour les applications optiques précitées. Par ailleurs, pour l'heure, cette céramique Yafsoanite n'a été développée que sous une forme pulvérulente (aucune mise en forme n'a donc été reportée dans la littérature), et seuls les dopages par des ions de terres rares, tels que Dy^{3+} [9], Eu^{3+} [10], $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ [11] et Sm^{3+} [12] ont été rapportés.

Ce manuscrit présentera ainsi les différents résultats obtenus et s'articulera autour de trois chapitres.

Tout d'abord, le Chapitre I sera consacré à l'état de l'art sur les matériaux rencontrés dans cette étude (verres et vitrocéramiques borotellurites de bismuth, et céramiques transparentes de type grenat), leurs procédés de fabrication et les propriétés optiques attendues. Des rappels seront faits sur les différentes propriétés optiques, telles que la transparence, la non linéarité optique (la génération de seconde harmonique notamment), ou la photoluminescence des ions de terres rares. Une présentation des oxydes de tellure qui sont les matériaux au cœur de ces travaux de recherche sera ensuite effectuée. Ensuite, les verres et vitrocéramiques tellurites ainsi que leurs procédés de fabrication conventionnels ou non seront présentés, avec un focus sur les vitrocéramiques de borotellurites de bismuth. Pour finir, un état de l'art sera également réalisé sur les céramiques transparentes et les procédés d'élaboration associés, où un focus sera fait sur le grenat tellurate de calcium et de zinc.

Le Chapitre II, concernera l'étude du système chimique ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Après détermination du domaine vitreux, des compositions d'intérêts seront identifiées, et ces



dernières seront étudiées dans le détail, jusqu'à l'obtention de nouvelles vitrocéramiques hautement transparentes, et ce, quelle que soit la phase cristalline en présence. Un accent sera toutefois mis vers la recherche de vitrocéramiques contenant des cristaux de phases non centro-symétriques, induisant des propriétés à réponse non linéaire d'ordre deux, telle que la génération de seconde harmonique. Pour cela, comme évoqué précédemment, différents procédés seront mis en œuvre : la voie conventionnelle utilisant la double étape de nucléation/croissance, l'intervention d'un mécanisme de séparation de phases pouvant se produire dès l'état liquide ou lors de traitements thermiques ciblés, ou encore le frittage de poudres de verre par Spark Plasma Sintering (SPS). Pour chacune des compositions d'intérêt identifiées, une importance particulière sera apportée à l'observation de la nanostructure ainsi qu'aux analyses chimiques locales, de manière à mieux appréhender les mécanismes de cristallisation partielle se déroulant lors de l'élaboration de ces vitrocéramiques.

Le Chapitre III, portera sur l'élaboration et la caractérisation de poudres céramiques de grenat tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Yafsoanite), élaborées à haute température par réaction à l'état solide (qualifiée de « voie solide ») sans et avec dopage. Puis ces poudres seront densifiées, et les pastilles obtenues seront caractérisées.

L'étude débutera par l'étape de synthèse de la poudre céramique non dopée, suivie d'une réduction granulométrique par broyage hautement énergétique. Ensuite, des essais de mise en forme par frittage SPS seront faits dans le but d'obtenir une céramique massive monophasée. Par ailleurs, la question de la transparence sera un objectif majeur lorsqu'il s'agira de la céramique grenat non dopée. Une courte partie évoquera également la synthèse en voie liquide et la mise en forme de ce même grenat. L'étude se terminera par le dopage du grenat par ajout d'ions cérium, plus précisément d'ions Ce^{3+} . L'objectif est de conférer à notre matériau des propriétés d'émission de lumière aux longueurs d'onde de jaune par exemples pour les émetteurs de lumière blanche (éclairage) ou encore la scintillation. Pour cela, nous procéderons d'abord à l'étape de synthèse de poudre dopée en s'inspirant de la littérature (Dy^{3+} [9] et Sm^{3+} [12]). Plusieurs précurseurs d'ions Ce^{3+} seront explorés. En parallèle, une étape de mise en forme de la poudre dopée sera également réalisée par procédé SPS, pour viser l'amélioration des propriétés optiques de photoluminescence et non la transparence. Enfin, les propriétés optiques, dont l'émission de lumière, seront mesurées afin de déterminer l'efficacité du dopage de la Yafsoanite par les ions Ce^{3+} .

Pour finir, une conclusion finale présentera un bilan de ces travaux de thèse, ainsi que diverses perspectives de recherche envisageables à court et plus long termes.



Chapitre I. Etude bibliographique

Le chapitre bibliographique permet de présenter les différentes notions théoriques liées au sujet de cette thèse. Pour cela, plusieurs points seront abordés, à commencer par un rappel des notions d'optique, et une présentation des oxydes de tellure qui sont les matériaux au cœur de la thématique de recherche de l'équipe dans laquelle ce travail a été effectué. Ensuite, les verres, les vitrocéramiques, et les céramiques transparentes seront définis et présentés, ainsi que les matériaux sélectionnés pour cette étude : le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

I.1. Rappels sur différentes notions d'optique

L'optique est un domaine d'applications très exigeant, puisqu'il nécessite majoritairement l'utilisation de matériau dont le niveau de transparence doit être contrôlé. Sa qualité est conditionnée dès l'étape de synthèse et jusqu'à l'étape de finition. De nombreux paramètres sont alors à prendre en compte depuis cette première étape d'élaboration, et différentes notions d'optique doivent être d'abord comprises.

La transparence d'un matériau correspond à sa capacité à laisser passer la lumière. Autrement dit, un matériau est transparent s'il n'absorbe pas la lumière qui le traverse. La transparence dépend du domaine de longueur d'onde considéré : l'UV (100-400 nm), le visible (400-800 nm) et l'infrarouge (0,8-30 μm). Si l'on considère le domaine du visible, perceptible par l'œil humain, un matériau est transparent s'il laisse voir nettement un objet ou un texte sans déformation lorsque l'on regarde à travers lui. Si l'image est floue, déformée et ne permet pas d'observation à longue distance, le matériau est dit translucide. Dans le cas extrême où rien n'est observable à travers le matériau, et qu'il absorbe toute la lumière, celui-ci est qualifié d'opaque aux rayonnements appartenant au domaine du visible [7].

La physique de l'optique peut se classer en deux catégories : l'optique linéaire, et l'optique non-linéaire.

I.1.1. Optique linéaire

I.1.1.1. Dualité onde-corpuscule

C'est en 1905 qu'Einstein introduit la notion de dualité onde-corpuscule, avec la description de la lumière comme étant une onde électromagnétique de longueur d'onde λ et de fréquence ν composée de corpuscules (les photons). L'énergie de ces photons est exprimée selon l'équation I-1 par la relation de Planck-Einstein, où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) [13], [14] :



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ \#Eq. I - 1}$$

I.1.1.2. Interaction lumière-matière

Lors du passage de la lumière à travers un objet (matière), l'interaction entre la lumière et cet objet est en partie caractérisée par l'indice de réfraction linéaire (n) du milieu. Cet indice, caractéristique du matériau considéré, dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente et des caractéristiques de l'environnement (ex : température et pression). Il traduit le freinage des photons par rapport au milieu matériel qu'est le vide, et se définit par la relation suivante :

$$n = \frac{c}{v} \text{ \#Eq. I - 2}$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide (3.10^8 m.s^{-1}) et v la vitesse de la lumière dans un milieu isotrope. L'indice de réfraction est supérieur à 1. Dans le cas où le milieu considéré est anisotrope, l'indice de réfraction pourra varier en fonction de la direction de propagation dans l'espace, et donc la lumière se propagera à différentes vitesses selon ces différentes directions.

Plusieurs phénomènes sont mis en jeu, la lumière pouvant être : transmise (T : coefficient de transmission), absorbée (A : coefficient d'absorption), réfléchi (R : coefficient de réflexion) aux interfaces de changement de milieu, diffusée (D : coefficient de diffusion), ou même réfractée si l'angle d'incidence de la lumière diffère de l'incidence normale. Grâce à la loi de conservation de l'énergie, tous ces phénomènes sont reliés entre eux par la relation suivante :

$$T + A + R + D = 1 \text{ \#Eq. I - 3}$$

Un matériau exempt de défauts, avec une transparence « parfaite », peut avoir des coefficients d'absorption et de diffusion nuls. Un coefficient d'absorption nul engendre un coefficient de transmission très proche de 1, soit une transmission quasiment totale. Avec néanmoins, l'intervention de la réflexion qui elle n'est jamais nulle, et résulte du changement d'indice lors du changement de milieu (interface air / verre par exemple).

Le niveau de transmission optique est la première caractéristique d'un matériau transparent à quantifier. La transmission réelle (RIT : "real in-line transmission" et T_{th} la transmission maximale) du matériau est reliée à son indice de réfraction linéaire (n) et au coefficient de réflexion totale R_{tot} . Ainsi, :

- R_1 correspond au coefficient de réflexion se produisant à une unique interface. Il est directement relié à l'indice de réfraction n du milieu traversé ;



- R_2 correspond quant à lui au coefficient de réflexion se produisant aux deux interfaces air/milieu matériel (l'échantillon se présentant alors sous la forme d'une pastille avec deux faces parallèles polies).

Dans le cas d'un matériau transparent (ne présentant donc pas d'absorption), les relations mathématiques sont les suivantes :

$$R_1 = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \text{ \#Eq. I - 4}$$

$$R_{tot} \sim R_2 = \frac{2R_1}{1 + R_1} \text{ \#Eq. I - 5}$$

$$T_{th} = (1 - R_1)^2 = 1 - R_2 = \frac{2n}{n^2 + 1} \text{ \#Eq. I - 6}$$

Expérimentalement, la courbe de transmission optique d'un matériau comporte plusieurs régions de longueurs d'onde conduites par des différents phénomènes optiques. En Figure I-1 est présenté un spectre expérimental typique d'un verre d'oxyde de tellure.

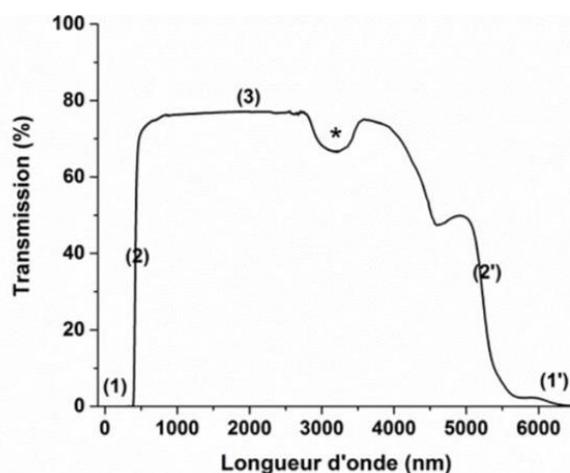


Figure I-1 : Spectre de transmission optique expérimental mesuré dans le cas d'un verre tellurite, permettant d'illustrer différentes zones : (1) zone d'absorption totale, (2) zone autour du gap optique, (3) fenêtre de transmission du matériau, (*) bande d'absorption des groupements -OH, (2') et (1') zone d'absorption multiphonons.

Les différentes régions de longueur d'onde sont les suivantes :

(1-2) Zone seuil de gap optique : les longueurs d'ondes sont faibles, donc l'énergie des photons incidents est élevée, ce qui permet à l'électron de franchir facilement la bande interdite depuis la bande de valence vers la bande de conduction (transition électronique inter-bandes). Les photons sont alors totalement absorbés par le matériau (1).



(3) Fenêtre de transparence optique : caractérisant la transparence du matériau, régie par les phénomènes de réflexion, diffusion, et transmission, mais pas d'absorption. En se référant à un matériau transparent sans effet de diffusion, l'équation I-3 devient donc :

$$T + R = 1 \text{ \#Eq. I - 7}$$

A partir de la transmission maximale mesurée dans la zone (3), il est possible d'estimer l'indice de réfraction (n) du matériau étudié à une longueur d'onde donnée (λ) :

$$T(\lambda) = \frac{2n(\lambda)}{n^2(\lambda) + 1} \text{ \#Eq. I - 8}$$

(*) Les traces d'eau présentent dans le verre peuvent avoir un impact sur la transmission de l'échantillon massif. En effet, les groupements -OH, correspondant à des liaisons O-H, ont une fréquence vibrant aux alentours de 2,7-3,3 μm , et vont donc partiellement absorber les longueurs d'onde correspondantes [15], [16].

(2'-1') Zone d'absorption multiphonons : les longueurs d'ondes sont élevées, donc le quantum d'énergie des photons incidents est faible, et ce jusqu'à être du même ordre de grandeur que celui causée par les vibrations du réseau. En effet, chaque liaison chimique entre deux atomes (de masses m_1 et m_2), peut être décrite par un ressort de constante de raideur k vibrant à une certaine fréquence. Ainsi, lorsque la fréquence de la lumière incidente, interagissant avec le matériau, est du même ordre de grandeur que celle de la vibration en question, cette fréquence sera alors absorbée par la matière, conduisant à une forte chute de la transparence optique. Cette coupure multiphonons est donc dépendante de la nature du matériau. Selon la loi de Hooke, la fréquence de vibration (ν) est donnée par la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec la masse réduite } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ et } \lambda = \frac{c}{\nu} \text{ \#Eq. I - 9}$$

La Figure I-2-a montre effectivement qu'entre différents matériaux vitreux, la silice (vert), un fluorure (bleu), les chalcogénures (sulfures en rouge, sélénures en orange et tellures en noir) et tellurite (magenta), la coupure multiphonons ne s'effectue pas du tout à la même longueur d'onde. De plus, la bande d'absorption entre 3 et 4 μm est couramment observée pour les tellurites et traduit la présence d'impureté liée au groupements hydroxyles (-OH), comme évoqué précédemment pour la Figure I-1 (*).



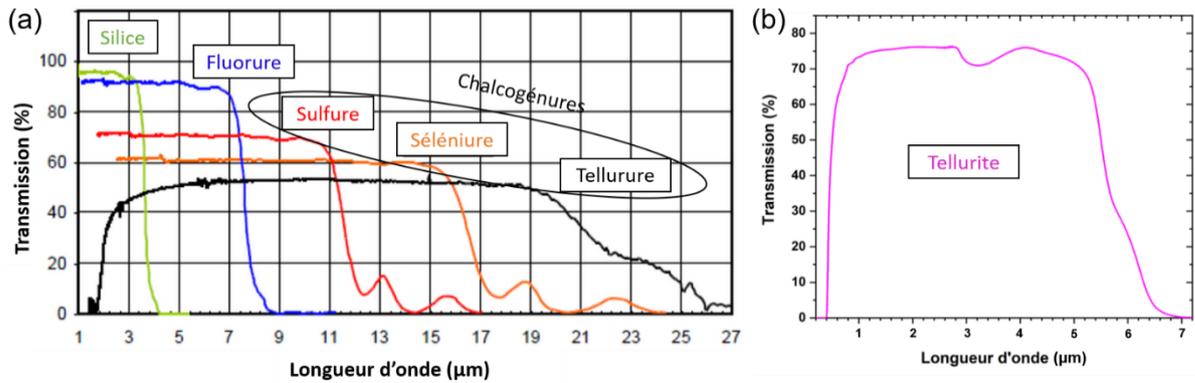


Figure I-2 : (a) Courbes de transmission optique de verres de silice SiO₂, de fluorure (matériau à base de fluor), et les chalcogénures : sulfures, séléniures et tellurures (matériaux respectivement à base de S, de Se et de Te, mais exempts d'oxygène) [17]. (b) Courbe typique de transmission optique d'un verre tellurite (75TeO₂-12,5Nb₂O₅-12,5Bi₂O₃ (TNB)) [18].

Par ailleurs, la transmission peut s'exprimer en fonction du coefficient d'absorption (α) du matériau étudié (unité usuelle : cm⁻¹). A partir de la loi d'atténuation linéique dite loi de Beer-Lambert (Eq. I-10) et des corrections relatives aux réflexions de Fresnel, il est possible d'exprimer la transmission optique en fonction du coefficient d'absorption avec l'équation 11 :

$$I_x = I \cdot \exp(-\alpha x) \quad \text{Eq. I - 10}$$

$$T(\lambda) = (1 - R_1)^2 \cdot \exp(-\alpha x) = \frac{2n}{n^2 + 1} \exp(-\alpha x) \quad \text{Eq. I - 11}$$

avec I intensité initiale du faisceau, I_x intensité du faisceau après avoir traversé un matériau d'épaisseur x (le matériau aura absorbé une partie des photons), R_1 de l'équation I-4, et n l'indice de réfraction linéaire.

Cas des vitrocéramiques

Une vitrocéramique est un matériau constitué de cristaux répartis dans une matrice amorphe. Plusieurs conditions sont nécessaires à la réalisation de vitrocéramiques transparentes. Celles-ci sont étroitement liées aux phénomènes de diffusion (pertes par diffusion) mis en jeu suivant la taille des particules : diffusion de Mie et diffusion de Rayleigh.

Tout d'abord, la diffusion de Mie s'applique lorsque la taille des particules est supérieure à la longueur d'onde incidente, c'est-à-dire de taille micrométrique. En pratique, les vitrocéramiques transparentes comportent généralement des cristaux de taille nanométrique. De ce fait, elle a un impact moindre dans le cas des vitrocéramiques.

Ensuite, la diffusion de Rayleigh s'applique pour des cristaux dont le diamètre est 10 fois inférieur à la longueur d'onde incidente, ce qui est généralement le cas des vitrocéramiques.



Avec l'approximation de particules sphériques indépendantes, l'intensité du faisceau diffusée s'exprime de la manière suivante [19] :

$$I_d = \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{L^2} \cdot \frac{8\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right|^2 I_0 \quad \text{Eq. I - 12}$$

avec θ l'angle de diffusion, L la distance entre deux particules diffusantes, λ la longueur d'onde incidente, r le rayon des particules, M le rapport entre les indices de réfraction des particules et de la matrice vitreuse résiduelle, et I_0 l'intensité du faisceau lumineux incident.

En plus des effets d'absorption qui doivent être minimisés, une transparence complète du matériau est possible pour les deux critères suivants (qui se suffisent à eux-mêmes) :

- $r \ll \lambda$: les particules doivent avoir un rayon très inférieur à la longueur d'onde incidente ;
- $M \simeq 1$: les indices de réfraction des particules et du milieu environnant sont quasiment égaux.

Pour des particules non sphériques, le modèle précédent n'est plus valable, et peut-être remplacé par celui de la diffusion de Rayleigh-Gans-Debye [20].

Cas des céramiques

Une céramique est matériau polycristallin. Dans le cas des céramiques transparentes, de nombreux facteurs entraînent une diminution de la transmission de la lumière et donc de la transparence de l'objet. Ces facteurs peuvent correspondre à des défauts microstructuraux ou structuraux : porosité, impureté (phase secondaire entraînant un indice de réfraction différent), ségrégation de dopant aux joints de grains, ou la taille des cristaux trop importante (celle-ci doit être plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente pour les cristaux biréfringents) ... Dans la grande majorité des cas, la lumière est diffusée à cause de « centres de diffusion » comme le montre la Figure I-3.

Avant la fabrication de céramique massive, il est nécessaire d'établir un suivi de la poudre céramique tout au long de sa fabrication, qu'il s'agisse de l'étape de synthèse (pour éviter la présence de phases secondaires), de l'étape de broyage (obtention d'une poudre de granulométrie contrôlée). Ensuite, pour réduire au maximum la présence de centres de diffusion au sein de la céramique massive, il faut réaliser une étude sur le suivi de l'étape de frittage (suppression de la porosité).



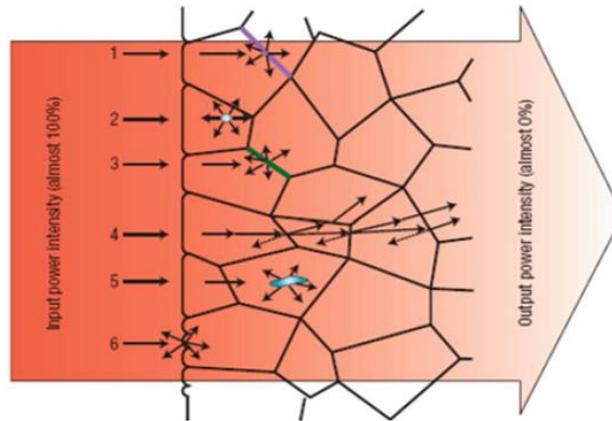


Figure I-3 : Schéma d'une céramique comportant des centres de diffusion altérant la propagation linéaire de la lumière incidente : 1-joint de grain, 2-porosité interne, 3-phase secondaire, 4-double réfraction, 5-inclusion, 6-rugosité de surface [7].

La transmission réelle (RIT) mentionnée précédemment peut s'exprimer, dans le cas d'une céramique transparente, comme suit :

$$RIT = T_{th} \exp \left[-3\pi^2 \left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 \frac{rx}{\lambda^2} \right] \# \text{Eq. I - 13}$$

Si celle-ci est totalement transparente et dense alors : $RIT = T_{th}$.

Avec T_{th} la transmission maximale théorique, λ la longueur d'onde de la lumière incidente ; x l'épaisseur de l'échantillon, $2r$ la taille d'un grain de céramique. $\frac{\Delta n}{n}$ est le rapport de la différence d'indice de réfraction entre la polarisation perpendiculaire et parallèle à l'axe c de l'indice moyen n .

Dans le cas de faisceaux lumineux de forte intensité (pour la grande majorité des applications optiques), de nouveaux processus vont avoir lieu. La considération seule de l'optique linéaire ne permettra pas de caractériser la modification de la réponse du milieu par le champ électromagnétique. Il s'agit du processus d'optique non linéaire, qui par exemple permet la génération de nouvelles fréquences.

I.1.2. Optique non linéaire

Définition brève de l'optique non linéaire

La polarisation diélectrique totale \vec{P} d'un matériau soumis à un champ électrique \vec{E} comprend plusieurs termes : la polarisation statique \vec{P}_0 (en l'absence de champ électrique), la polarisation liée à l'optique linéaire \vec{P}^L avec champ électrique de faible amplitude, et celle liée à l'optique non linéaire \vec{P}^{NL} avec champ électrique de forte amplitude. Elle s'exprime selon la relation suivante :



$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \# \text{Eq. I - 14}$$

Sous l'effet du champ électrique, le « nuage » électronique localisé au niveau de chaque atome et de chaque liaison au sein du matériau diélectrique (isolant : verres, vitrocéramiques et céramiques), est sujet à se déformer. Dans le cas d'un faisceau de faible intensité (optique linéaire), le déplacement des électrons est minime et la déformation du nuage demeure harmonique. Alors la polarisation linéaire est proportionnelle à l'amplitude du champ électrique appliqué suivant la relation :

$$\vec{P}^L = \vec{P}^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) \# \text{Eq. I - 15}$$

Avec ε_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), $\chi^{(1)}$ la susceptibilité diélectrique linéaire aussi nommée d'ordre 1, et chaque paramètre est dépendant de la fréquence de l'onde ω .

L'optique non linéaire est le processus regroupant l'ensemble des phénomènes optiques liés à la réponse du matériau non proportionnelle à l'amplitude du champ électrique appliqué. Ces processus prennent naissance lorsque le faisceau lumineux est de forte intensité, c'est-à-dire que l'amplitude du champ électrique (\vec{E}) appliqué est forte. Dans ce cas, le déplacement électronique devient nettement plus prononcé et le nuage électronique se déforme alors de façon anharmonique, comme l'illustre la Figure I-4. La polarisation n'est plus proportionnelle au champ électrique appliqué, et fait intervenir plusieurs susceptibilités :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) + \varepsilon_0 \left[\chi^{(2)}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(n)}(\omega) \vec{E}(\omega)^n \right] \# \text{Eq. I - 16}$$

Avec $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ susceptibilités diélectriques non linéaires d'ordre 2 et 3, et χ^n les susceptibilités diélectriques d'ordres n supérieurs.

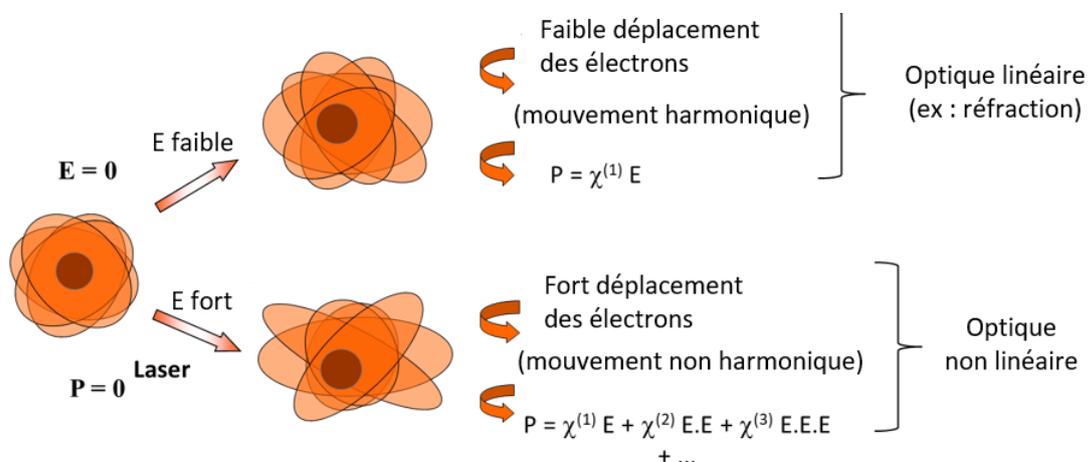


Figure I-4 : Schéma représentatif de la déformation du nuage électronique (orange) causée par le changement d'amplitude du champ électrique (faible ou forte), et conduisant aux phénomènes observés en optiques linéaire et non linéaire.

Un des intérêts de l'optique linéaire est la génération de nouvelles fréquences. En effet, certaines phases cristallines sont intéressantes pour leur capacité à induire un doublage de fréquence, plus communément appelé la Génération de Seconde Harmonique (SHG pour l'acronyme anglais : Second Harmonic Generation). Dans le cadre de cette thèse, seul le processus de SHG sera ponctuellement étudié.

Génération de Seconde Harmonique

La génération de seconde harmonique (SHG), est présentée en 1961 par Franken et *al.* [21]. Il s'agit d'un phénomène d'optique non linéaire d'ordre deux ($\chi^{(2)}$), où après interaction avec le matériau (coefficient diélectrique non linéaire ; transparent à la fréquence optique fondamentale et idéalement aux harmoniques recherchées), les photons initiaux ont donné naissance à de nouveaux photons dont l'énergie est deux fois plus élevée. Un doublage de cette énergie traduit un doublage de la fréquence des photons initiaux pour ces nouveaux photons, ou autrement dit une division de la longueur d'onde par deux (Figure I-5). En d'autres termes, deux photons initiaux issus de l'onde fondamentale (pulsation ω) sont alors consommés dans ce processus non linéaire pour générer ce nouveau photon (onde harmonique de pulsation 2ω).

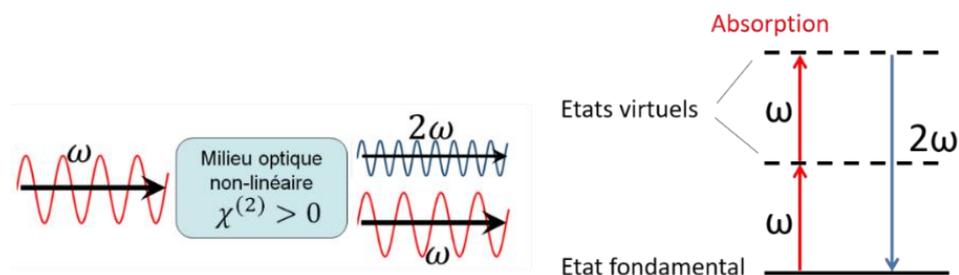


Figure I-5 : Représentation schématique du processus de génération de seconde harmonique créé via un faisceau lumineux de forte intensité de fréquence ω , traversant un matériau non linéaire créant des photons de fréquence 2ω .

Comme évoqué précédemment, le phénomène de SHG n'a lieu qu'à partir de matériaux qualifiés de non centrosymétriques. Celui-ci n'est donc pas présent dans les verres qui sont des matériaux isotropes, et centrosymétriques (présence d'un centre d'inversion). Pour obtenir un milieu non centrosymétrique à partir d'un verre, il est alors nécessaire de briser sa centrosymétrie. Pour cela, deux possibilités sont envisageables :

- Cristalliser partiellement le verre en y faisant apparaître une phase cristalline non centrosymétrique, tout en essayant de conserver la transparence optique du matériau (c'est ce dernier point qui représente la plus grande difficulté comme nous pourrons le constater ultérieurement dans ce manuscrit) ;



- Utiliser la technique de poling thermique (inscription de la non linéarité par application d'un champ électrique combinée à l'utilisation d'un chauffage) ou bien de poling optique (inscription de la non linéarité par irradiation du verre sous faisceaux lasers intenses colinéaires de fréquences connues ω et 2ω). Tout ceci permet de fonctionnaliser/modifier la polarisation initiale du verre et ainsi les propriétés optiques, électriques et chimiques.

La première voie de cristallisation partielle du verre est retenue pour ce projet de thèse *via* des procédés qui seront énoncés en partie I.3.2. La seconde, le poling, n'a en revanche pas été utilisée durant cette thèse.

I.1.3. Photoluminescence

Définitions

La photoluminescence est un phénomène physique correspondant à une émission de lumière provoquée suite à une excitation lumineuse. Le matériau absorbe alors une quantité suffisante d'énergie, fournie par le faisceau incident, pour permettre aux électrons d'atteindre un état excité de plus haute énergie. Ensuite, chaque électron se désexcite pour atteindre un niveau de plus basse énergie en émettant un ou plusieurs photons (transitions radiatives). Les propriétés d'émission de lumière sont : soit intrinsèquement présentes dans les matériaux hôtes, soit induites par l'incorporation de dopants luminescents qui absorbent et émettent des photons à certaines fréquences caractéristiques.

Les centres luminescents peuvent être des ions métalliques (Ni^{2+} , Ti^{3+} ...) ou des ions terres rares (ions des éléments chimiques tels que le scandium, l'yttrium et les lanthanides). Les propriétés d'absorption et d'émission qu'ils confèrent aux structures auxquelles ils sont incorporés, proviennent de leur couche électronique incomplète, respectivement 3d, 4d ou 4f. Dans la grande majorité des cas, ce sont les ions de terres rares lanthanides (Ln) qui sont utilisés pour ajouter des propriétés de luminescence au matériau.

Dans notre étude, la photoluminescence sera restreinte au cas des ions de terres rares.

Photoluminescence des ions de terres rares

La Figure I-6 présente les fonctions de distribution radiales des électrons 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Gd^{3+} , et montre que l'orbitale 4f est relativement proche du noyau et localisée.



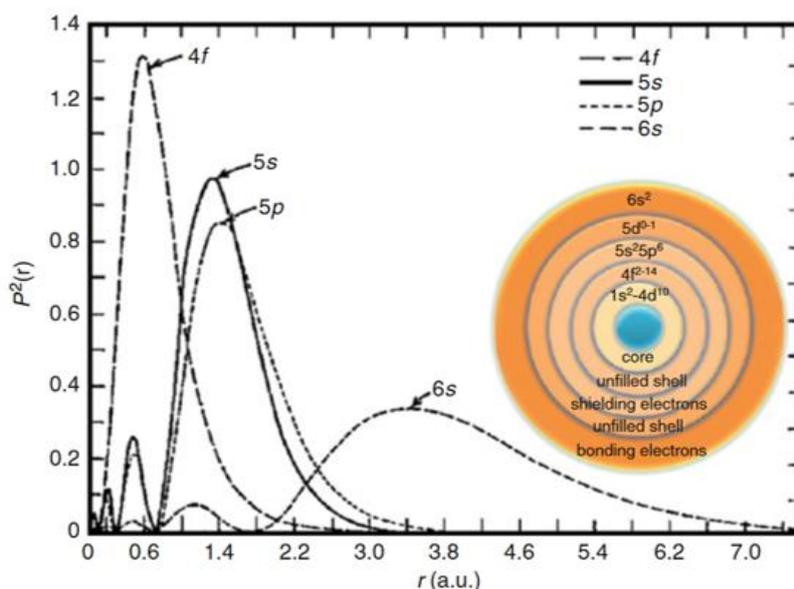


Figure I-6 : Evolution du carré de la fonction radiale des électrons des couches 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Gd^{3+} en fonction de leur rayon [22], [23].

Le remplissage de la couche 4f a lieu après celui des couches plus externes 5s, 5p et 6s, ce qui n'est pas le cas pour tous les autres éléments (hors lanthanides) du tableau périodique de Mendeleïev. L'utilisation des terres rares à des fins d'émetteur de lumière est alors basée sur cette anomalie, qui est la conséquence de l'effet d'écran causé par les orbitales 5s, 5p et 6s sur la couche interne 4f. Ceci confère un comportement quasi-atomique aux ions trivalents. Leur configuration électronique est alors notée de la manière suivante : $[Xe] 4f^n 6s^2$. L'ion néodyme ($Z = 60$), le plus utilisé dans les applications laser, aura alors la configuration électronique suivante : $[Nd] = [Xe] 4f^4 6s^2$. L'ion trivalent aura quant à lui la configuration électronique suivante : $[Nd^{3+}] = [Xe] 4f^3$.

A l'inverse des ions de métaux de transition dans un solide, l'environnement de la matrice hôte a une influence moindre sur les propriétés optiques des ions de terres rares. Qu'il s'agisse de désordre à longue ou à courte distance, de phase cristalline ou amorphe, les propriétés de luminescence de ces ions seront globalement modérément impactées. Ainsi, les niveaux d'énergie électroniques sont en effet « peu perturbés » par le désordre structural ou par les vibrations impliquant les atomes voisins. Les niveaux d'énergie électroniques des atomes peuvent être calculés grâce à la résolution de l'équation de Schrödinger. Ceux des ions terres rares trivalents sont notamment représentés sur le diagramme de Dieke (Figure I-7). De par les interactions électrostatiques et magnéto-statiques de l'ion terre rare avec les atomes voisins de la matrice hôte, les valeurs des niveaux d'énergie sont légèrement modifiées pour chacun des différents cas possibles.



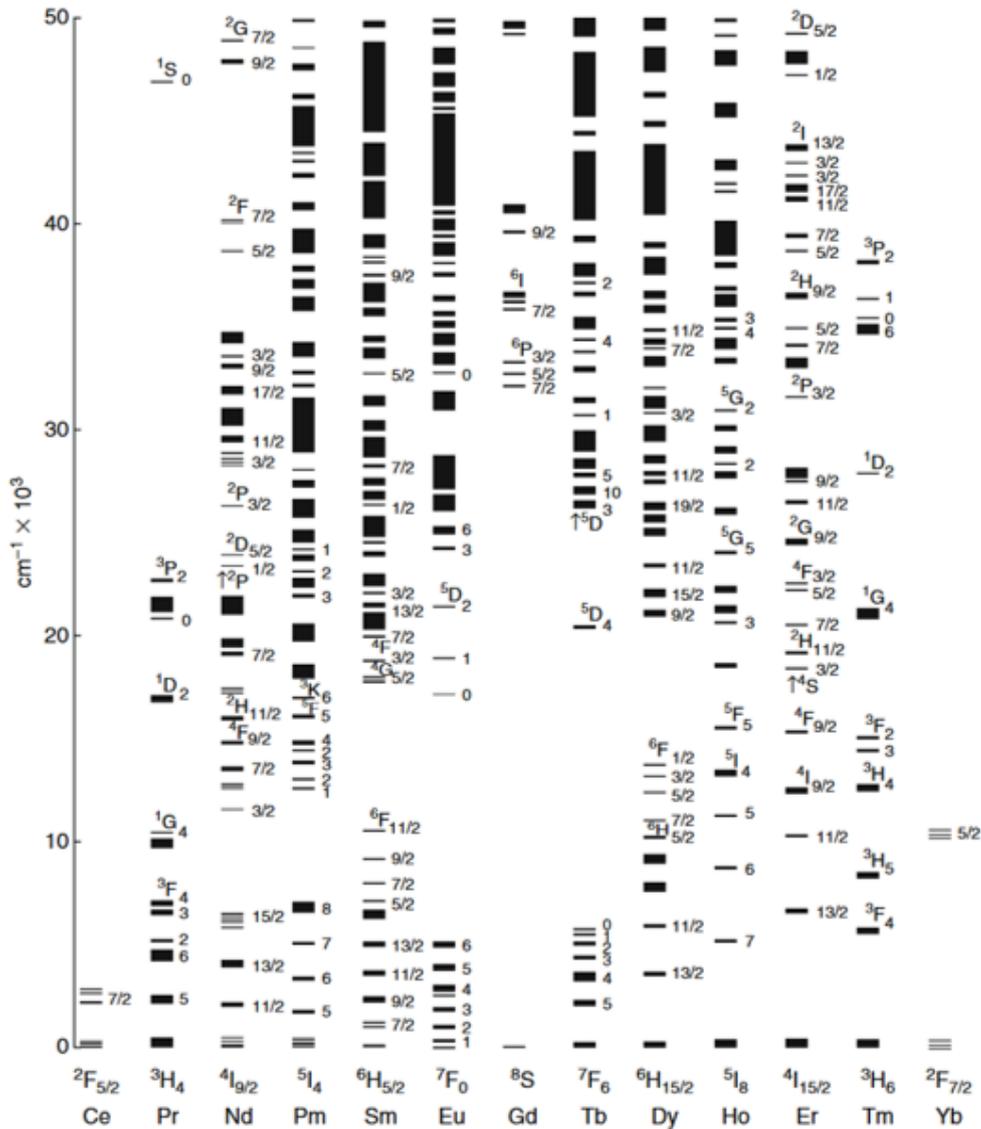


Figure I-7 : Diagramme de Dieke comportant les différents niveaux d'énergie électroniques des ions trivalents lanthanides [24].

De manière générale, les transitions entre les niveaux énergétiques peuvent être de nature différente : radiative (transition avec émission de photons) ; non radiative (transition avec émission de phonons) ; vibronique (transition avec émission de photons et de phonons).

Comme évoqué précédemment, des verres/vitrocéramiques et céramiques ont été élaborées dans cette étude. Afin de leur conférer des propriétés de luminescence, les ions de terres rares suivants ont été sélectionnés : Er^{3+} , Eu^{3+} et Ce^{3+} . Lors des phénomènes d'absorption et d'émission, les électrons connaissent des transitions électroniques bien définies, qui sont spécifiques de chaque ion de terres rares. Ci-dessous, en Figure I-8, se trouve l'exemple d'un dopage de la matrice Y_2O_3 par les ions Eu^{3+} . Sont présentés : le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} de $^5\text{D}_0$ à $^7\text{F}_J$, et le spectre d'émission correspondant sur la



gamme de longueur d'onde de 570 à 630 nm, correspondants à certaines transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (transitions électroniques 4f-4f) de l'ion Europium III+.

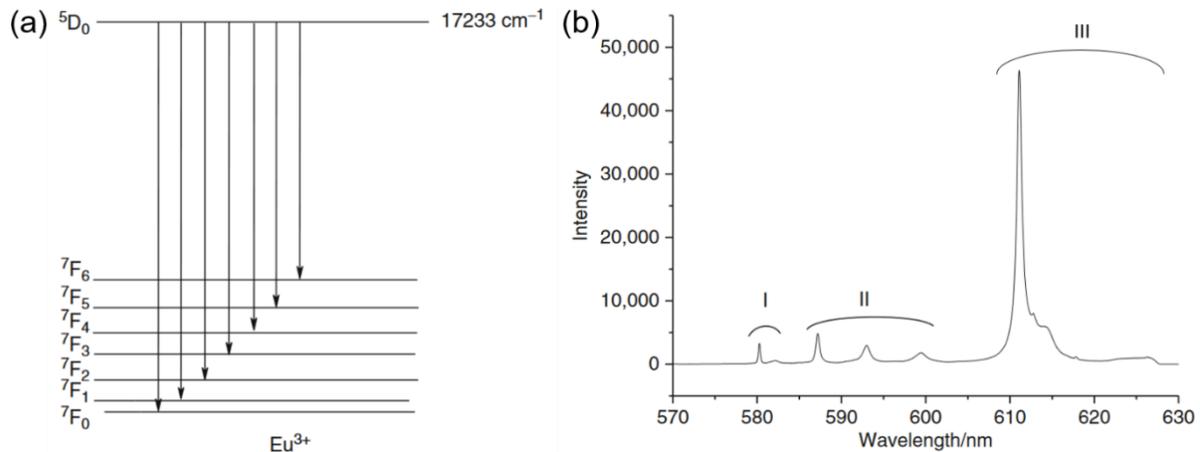


Figure I-8 : (a) Diagramme schématique de niveaux d'énergie pour l'ion Eu^{3+} comportant la mise en évidence de diverses transitions électroniques ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ possibles (c'est-à-dire depuis l'état excité 5D_0 vers l'état fondamental 7F_J). (b) Spectre d'émission de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ excité à $514,5 \text{ nm}$, avec trois groupes d'émissions I, II et III, respectivement dues aux transitions électroniques ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} [24].

Les rappels succincts sur différentes notions en optique viennent d'être énoncés. Cette thèse concerne les matériaux transparents à base d'oxydes de tellure. Les oxydes de tellure, tellurites et tellurates, sont donc présentés ci-après. Ensuite, les différents types de matériaux transparents faisant l'objet de cette étude seront également présentés et expliqués (verre/vitrocéramique et céramique transparente).

I.2. Les oxydes de tellure

Depuis de nombreuses années, la silice est le matériau le plus utilisé dans les applications optiques (exemple : fibres optiques pour les télécommunications), pour ses performances et propriétés remarquables, mais également pour son abondance terrestre et son faible coût économique. Pour continuer l'amélioration des dispositifs optiques, mais surtout pour adresser des fonctionnalités optiques plus spécifiques, il est nécessaire de se tourner vers de nouveaux matériaux, avec notamment, certaines propriétés optiques supérieures à celles de la silice. L'oxyde de tellure s'avère être un excellent candidat avec, entre autres, un indice de réfraction linéaire supérieur ou très proche de 2 dans le visible, contre une valeur inférieure à 1,5 pour la silice. Par ailleurs, les verres d'oxyde de tellure ont des propriétés optiques non linéaires nettement plus intéressantes que celles des verres silicates [1].

Les verres/vitrocéramiques et la céramique transparente (grenat) de cette étude sont dans les deux cas synthétisés à partir de poudre d'oxyde de tellure (TeO_2). En revanche, les

matériaux obtenus n'ont pas le même nom, et sont respectivement nommés tellurites et tellurates. La différence est causée par le degré d'oxydation différent de l'élément tellure dans chacun des cas. En effet, la configuration électronique de l'atome de tellure est : $[\text{Te}] = [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$. Le tellure peut se présenter sous sa forme métallique Te^0 , ou avec deux degrés d'oxydation stables +IV et +VI, notés Te^{4+} pour les matériaux tellurites, et Te^{6+} pour les tellurates. Dans le cas où les deux degrés d'oxydation sont simultanément présents, on parle alors de composés dits mixtes.

Les tellurites : Te +IV

La configuration électronique de l'ion tellure +IV est la suivante : $[\text{Te}^{4+}] = [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$, avec $5s^2$ une paire électronique libre qui implique une distribution du nuage électronique asymétrique.

D'un point de vue structural, le Te^{4+} est représenté dans un environnement de type bipyramide à base trigonale (TeO_4E), où les atomes d'oxygène sont positionnés de la manière suivante : 2 atomes d'oxygène localisés en position axiale, 2 atomes d'oxygène ainsi que la paire électronique libre localisés en position équatoriale. L'unité structurale est qualifiée de disphénoïde. Suivant la nature et la quantité d'ajout d'oxyde modificateur dans un verre (Figure I-9-a), l'unité TeO_4 peut se transformer progressivement en unité TeO_{3+1} (entité caractérisée par un allongement d'une des deux liaisons $\text{Te-O}_{\text{axial}}$, tandis que l'autre se raccourcit simultanément) pour finalement devenir une entité TeO_3 caractérisée par des distances de liaison Te-O plus courtes [25].

Les tellurates : Te +VI

Les matériaux tellurates sont composés quant à eux de tellure au degré d'oxydation +VI, et sont uniquement présents dans les matériaux cristallins [26]. Leur configuration électronique est la suivante : $[\text{Te}^{6+}] = [\text{Kr}] 4d^{10}$, où la distribution du nuage électronique est symétrique car les deux électrons précédemment contenus dans la paire électronique $5s^2$ sont dorénavant engagés dans une liaison chimique. D'un point de vue structural, l'ion Te^{6+} est la plupart du temps représenté dans un environnement de type octaédrique où l'atome de tellure se trouve au centre de l'octaèdre (Figure I-9-b).



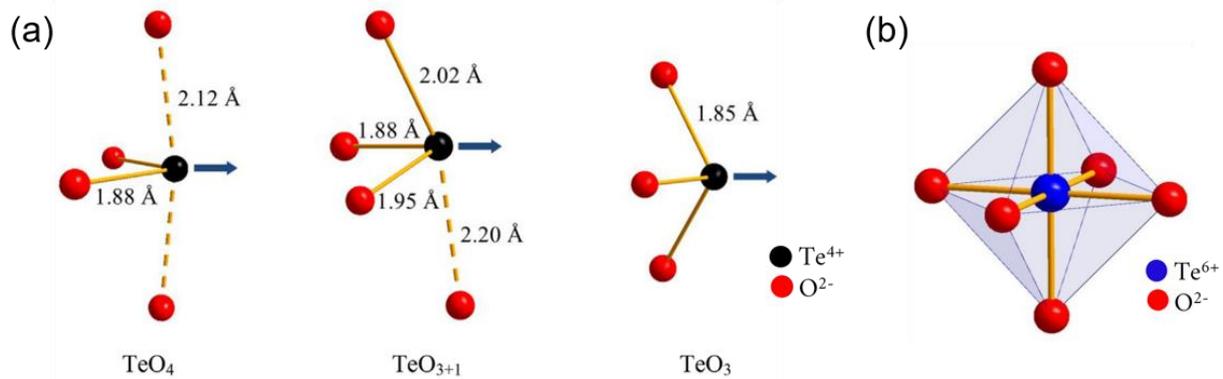


Figure I-9 : (a) Représentation des diverses unités structurales rencontrées au sein des matériaux tellurites : entités TeO_4 , TeO_{3+1} et TeO_3 , avec les distances de liaisons Te-O évoluant avec la modification de la géométrie. Les boules rouges représentent les atomes d'oxygène, les boules noires les atomes de tellure, et les flèches bleues les paires électroniques libres [27]. (b) Représentation de l'unité structurale TeO_6 au sein des matériaux tellurates [25].

I.3. Verres et vitrocéramiques tellurites

I.3.1. Verres : définitions et propriétés

De manière commune, un verre est défini comme un matériau fragile, dur et transparent. Les premiers verres furent fabriqués à partir de sable et de feu. L'exemple le plus ancien est constitué par les pointes de flèches de nos ancêtres qui étaient en verre dur et noir (obsidienne), provenant d'origine volcanique. Ces verres étaient en fait produits par le refroidissement brutal des laves riches en silice, et aussi fortement chargés en ions de métaux de transition (expliquant ainsi la couleur noire et l'opacité aux longueurs d'onde du visible). Les premiers objets artificiels en verre ont été découverts en Egypte, et leur utilisation allait de l'objet de table et décoratif à des parures de princesses et de pharaons. A cette époque, le composant principal des verres était le sable, nommé silice (SiO_2). A l'heure actuelle, les verres silicatés restent les plus connus et les plus industrialisés. L'élaboration de ces verres silicatés peut s'avérer en outre contraignante puisqu'elle nécessite une température largement supérieure à 1000°C . Par ailleurs, la technique du soufflage de verre, révolutionna la fabrication et la mise en forme des verres. En plus des applications plutôt « artistiques » avec le monde de la décoration, de l'art de la table, et du design (architecture moderne, vitrage, vitraux), de nombreuses études scientifiques (plutôt « hautes performances ») sont menées. Les verres sont reconnus pour leurs propriétés optiques qui peuvent être variables avec seulement une modification de la composition du verre. Mais aussi pour leur durabilité et inertie chimique qui leur confèrent des propriétés adéquates au conditionnement de liquide et au confinement de déchets notamment nucléaires. Ces propriétés permettent au verre d'être intégré dans de nombreux domaines, tels que l'optique

(vision, microscopie, astronomie...), le bâtiment (vitrage, isolation), la verrerie de laboratoire, les télécommunications (transport d'informations), l'énergie (stockage), le nucléaire (vitrification des déchets), ou encore l'aéronautique.

Scientifiquement, les verres font partie de la famille des solides non cristallins (matériaux vitreux et amorphes), présentant un phénomène de transition vitreuse [28]. De nombreuses études, ont tenté de définir plus précisément l'état vitreux, sa structure ou encore sa formation. Plusieurs questions se sont posées, comme le fait qu'hormis quelques éléments dont le Soufre (S) et le Sélénium (Se), il s'agissait essentiellement des oxydes qui pouvaient vitrifier. Pour y répondre, et avec son hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes, Zachariasen présenta quatre règles que devaient valider les éléments cationiques A, des oxydes simples A_xO_y , pour valider leur aptitude à former un verre [28], [29] :

- Tout atome d'oxygène est lié à maximum deux atomes A ;
- Les polyèdres formés par les oxygènes ont seulement des sommets communs, sans arête ni face commune ;
- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome A doit être faible (3 ou 4) ;
- Tout polyèdre d'oxygène doit avoir au minimum trois sommets communs avec d'autres polyèdres (en d'autres termes, il est impératif d'avoir une forte concentration d'oxygènes pontants).

De plus, la configuration électronique de l'atome A, doit être capable de lui conférer des liaisons par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène qualifié de pontant, vers des atomes semblables et ce dans les trois directions de l'espace. De ce fait, voici quelques exemples d'oxydes, qui selon Zachariasen, sont aptes à entrer dans un réseau vitreux : B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 . Zachariasen va alors répartir les différents oxydes entrants dans la structure vitreuse en trois catégories :

- Les oxydes formateurs de réseau vitreux (ex : SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), qui a eux seuls, peuvent conduire à la formation d'un verre ;
- Les oxydes modificateurs de réseau vitreux : les oxydes d'alcalins et oxydes d'alcalino-terreux sont les principaux représentants de cette catégorie. D'une manière générale, ils engendrent un affaiblissement des liaisons chimiques puis leur rupture, conduisant à fortement augmenter la concentration en oxygènes non pontants ;
- Les oxydes mixtes/intermédiaires : ceux pouvant se comporter comme formateur ou bien comme modificateur de réseau (ex : Al_2O_3 , ZnO), en fonction de la composition chimique considérée.



Alors, un verre est défini comme un ensemble d'éléments désordonnés à longue distance, sans domaine cristallisé, contrairement à un état cristallin. La notion de désordre correspond à l'absence d'ordre, c'est-à-dire l'absence de périodicité des motifs. Le désordre peut être présent pour différents aspects : chimique, vibrationnel, de spin ou encore topologique. Dans le cas des verres, il s'agit d'un désordre topologique (Figure I-10-a), qui peut être considérés à plusieurs échelles :

- La conservation d'un ordre à courte distance, qui correspond aux distances interatomiques, aux angles de liaisons et à la nature des polyèdres de coordination (distances de liaison équivalentes et polyèdres identiques à « l'équivalent » cristallin) ;
- La conservation d'un ordre à moyenne distance, définit les enchainements entre les polyèdres (la connexion entre polyèdres se fait de manière identique à ce qui existe pour « l'équivalent » cristallin) ;
- L'absence d'ordre à longue distance qui traduit justement le désordre structural.

Les états de désordre et d'ordre sont respectivement représentés schématiquement en Figure I-10-a et b avec l'exemple de l'oxyde de silicium (SiO_2) vitreux et cristallisé.

La théorie du réseau vitreux a beaucoup été discutée et remise en question. Le modèle de Zachariasen (1932) fût confirmé par Warren. De plus, il annonce une distance maximale de 8 Å pour l'ordre à courte distance (1937) [30]. Après l'étude de la silice, Porai-Koshits (1944) [28], annonce que la dimension de l'ordre à courte distance (domaines parfaitement organisés et entourés de zones intermédiaires de plus en plus distordus) est proche de 12 Å. Cette remise en question n'a pas été considérée. Finalement, en 2012, Huang et *al.* [31] ont réussi à observer à l'aide d'un microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) cette représentation théorique à travers un réseau de silice déposé sur un support en graphène. Comme le montre la Figure I-10-c, l'ordre à courte distance est inférieur à 5Å.

Les règles de Zachariasen reposent uniquement sur des théories fondées sur les concepts cristallographiques. Mais l'aptitude à la vitrification fût aussi expliquée par d'autres scientifiques en se basant sur la nature de la liaison interatomique, comme Smekal [32] avec la nécessité des liaisons mixtes, Stanworth avec le critère d'électronégativité où le degré de covalence de la liaison A-O est corrélé à l'aptitude de vitrification de l'oxyde [33], et Dietzel avec sa théorie du champ de force permettant la classification des cations (en fonction des propriétés électroniques) dans les catégories de : formateur de réseau vitreux, modificateur de réseau, ou intermédiaire.



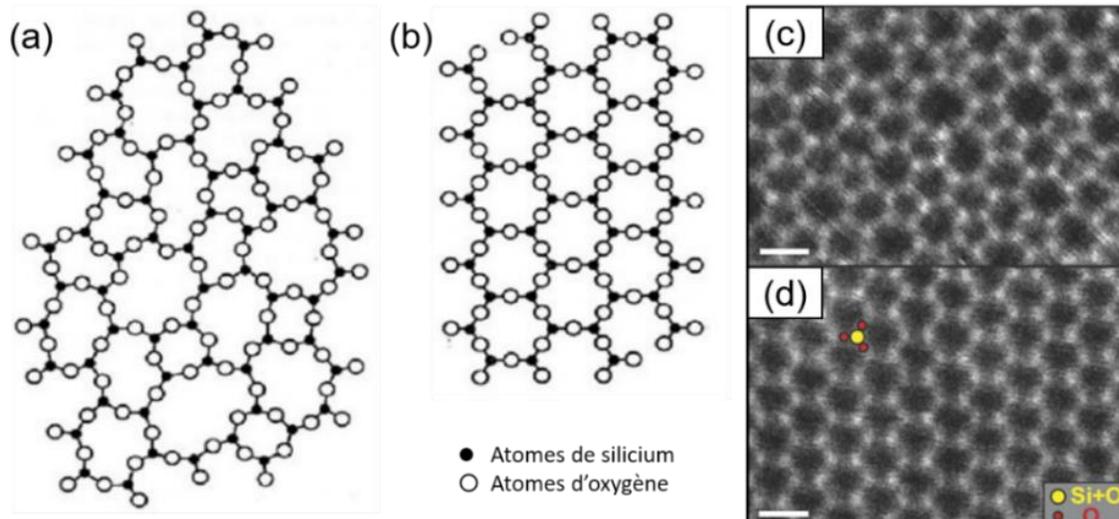


Figure I-10 : (a) Représentations schématiques planes de la silice dans un réseau vitreux (désordre à longue distance) et (b) un réseau cristallin selon Zachariasen (ordre structurale) [29]. (c) et (d) Images STEM de silices vitreuse et cristalline supportées sur du graphène (barre d'échelle 5Å) [31].

Par ailleurs, c'est l'approche de Stanworth qui a permis de prédire la possibilité de former des verres à base de TeO_2 , en se basant sur son électronégativité qui est identique à celle du phosphore, déjà considéré comme formateur de verre. Cependant, l'expérience a montré que l'oxyde de tellure est difficilement un réel oxyde formateur de verre : effectivement, un verre de TeO_2 pur est quasiment impossible à obtenir et seul Kim et *al.* ont reporté l'avoir fait [34]. Il est alors quasiment systématique de devoir rajouter un oxyde supplémentaire (au moins en faibles proportions), pour parvenir à élaborer un verre. Des verres stables ont ainsi pu être fabriqués à partir des systèmes binaires comme $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-BaO}$, avec Al_2O_3 comme oxyde intermédiaire et BaO comme oxyde modificateur [35]. En revanche, il ne s'agit pas d'un cas universel, dans le sens où Sb et le Si ont la même valeur d'électronégativité, pourtant le verre Sb_2O_3 est plus difficile à obtenir que SiO_2 . Au même titre que l'électronégativité, la configuration électronique est à prendre en compte pour synthétiser un verre, en effet leur somme doit conduire à un verre électroniquement « neutre » (ex : SiO_2 composé de Si^{4+} et deux atomes de O^{2-}). De plus, Sun et Rawson ont quant à eux utilisé le critère de la force de liaison pour expliquer l'aptitude à la vitrification, mais ceci avec de nombreuses exceptions [36][37].

Dans le cadre de cette thèse, l'intérêt sera porté sur les verres, solides non cristallins, présentant le caractère de transition vitreuse et pouvant être fabriqués à partir de :

- La voie liquide : fusion/trempe (melt-quenching en anglais) ;
- La voie gazeuse : réaction en phase gazeuse (comme par exemple la fabrication de préformes vitreuses *via* des techniques MOCVD) ;

- La voie solide : en désorganisant la phase cristalline solide (soit par action mécanique (broyage prolongé), soit par action d'irradiation (action de radioactivité sur le long terme par exemple)).

Seule la première technique, qui est la plus classique, sera utilisée dans notre étude. La technique de melt-quenching consiste à porter un mélange de poudres en fusion, à réaliser une trempe thermique qui va faire passer le système de l'état liquide à l'état solide, *via* un état de liquide surfondu (état métastable). Cette trempe doit être très rapide pour ne pas permettre au système de cristalliser (i.e. dévitrifier), et ainsi figer l'état de désordre à longue distance issu de l'état de liquide surfondu. Une vitrification ne dépend alors pas seulement de la nature chimique des éléments, mais également de la vitesse de refroidissement. Lors de ce refroidissement, la viscosité du système augmente avec la diminution de la température, rendant la mobilité et la réorganisation des atomes impossibles jusqu'à figeage du liquide surfondu. Le système rentre alors dans un état qualifié d'hors équilibre qui correspond à l'état vitreux.

La Figure I-11-a, qui permet de comprendre la formation d'un verre, représente l'évolution du volume molaire (V_M) (ou de l'enthalpie molaire) en fonction de la température lors du refroidissement (depuis l'état liquide à une température supérieure à la température de fusion vers la température ambiante).

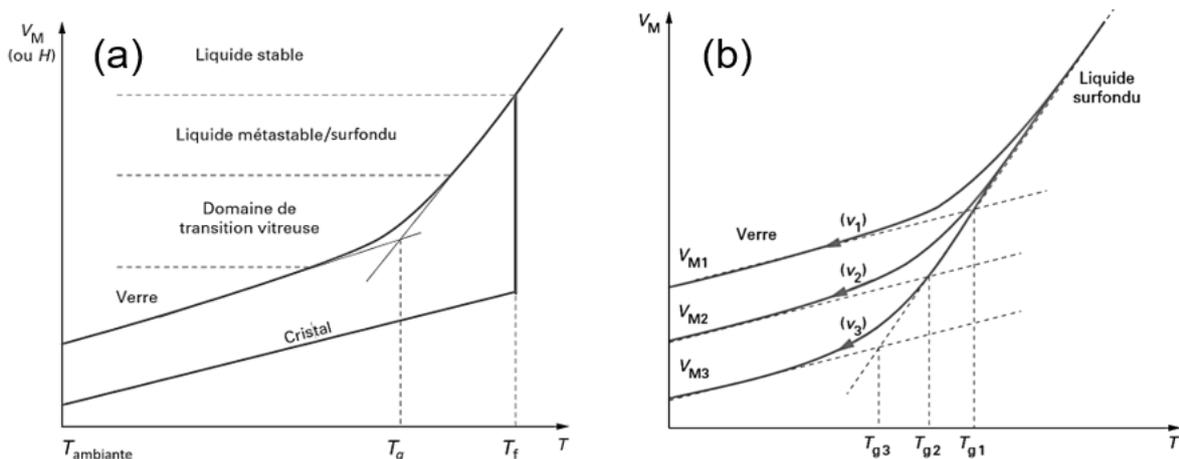


Figure I-11 : (a) Evolution du volume molaire (V_M) du mélange de précurseurs de verre, en fonction de la température, lors du refroidissement depuis une température supérieure à la température de fusion (T_f) jusqu'à la température ambiante. (b) Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la vitesse de refroidissement du liquide avec les volumes molaires respectifs V_{M1} , V_{M2} et V_{M3} , pour les vitesses de refroidissement $v_1 > v_2 > v_3$, pour une composition chimique de départ identique [38].



La diminution de la température engendre plusieurs modifications de la matière. Deux scénarios sont possibles :

- Le liquide stable subit une variation (diminution) brutale du V_M à la température de fusion (T_f), qui traduit la cristallisation de la matière. En physique, on parle de transition de phase de premier ordre (existence d'une forte discontinuité). En dessous de T_f , le solide cristallin se contracte ensuite progressivement avec la diminution de température ;
- Le liquide stable est refroidi rapidement, tel qu'il ne se produise rien au moment du passage de la T_f . A une température inférieure à T_f , l'état liquide est conservé : obtention d'un liquide surfondu (état métastable). Il faut ainsi attendre la température de transition vitreuse (T_g) pour que le système « quitte » la courbe du liquide surfondu et se fige alors en un verre. En-dessous de T_g , l'évolution du V_M en fonction de la température devient alors très proche de celle rencontrée dans le cas du cristal, avec systématiquement une valeur de V_M plus grande pour le verre comparativement au cristal.

Le volume molaire est dépendant de la vitesse de refroidissement (v), tout comme la température de transition vitreuse (T_g). En effet, pour un refroidissement rapide, la T_g est décalée vers les hautes températures, au contraire, un refroidissement lent engendre un décalage de la T_g vers les basses températures (Figure I-11-b). Il n'y a donc pas une valeur fixe de transition vitreuse, mais on parle plutôt de domaine (ou d'intervalle) de transition vitreuse, ici de T_{g1} à T_{g3} .

D'un point de vue thermique, un verre se définit par différentes températures caractéristiques : la température de transition vitreuse déjà évoquée précédemment (T_g) qui est un phénomène endothermique, la température de début de cristallisation (T_c), phénomène exothermique auquel on peut ajouter la température de cristallisation maximale du pic (T_p), et la température de fusion (T_f) associée à un phénomène endothermique.

La calorimétrie différentielle est une technique expérimentale idéale afin d'évaluer ces températures caractéristiques, représentées en Figure I-12. Celles-ci sont dépendantes des systèmes chimiques, mais également des conditions de trempe (vitesse de refroidissement (vitesse consigne expérimentale appliquée et volume de matière mis en jeu), températures initiale et finale). C'est pourquoi lors de l'étude d'un système, il est nécessaire de reproduire au maximum ces conditions (température de fusion, température à laquelle le mélange est refroidi, coulée ou non du verre ...) afin d'avoir des essais les plus comparables possibles entre eux.



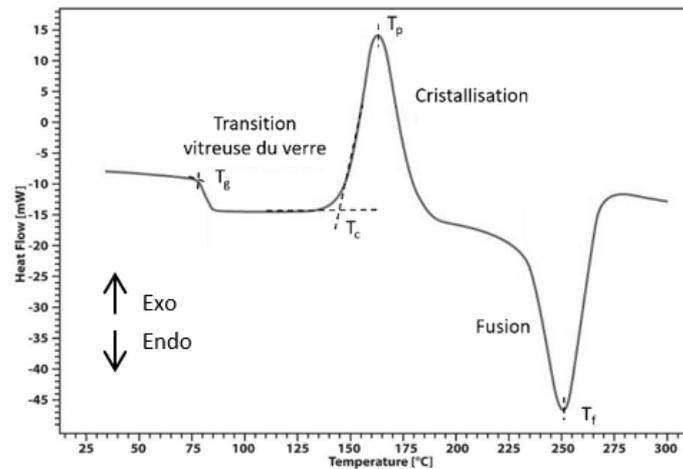


Figure I-12 : Représentation schématique des températures caractéristiques du verre depuis la transition vitreuse (T_g), jusqu'à la température de fusion T_f , en passant par un phénomène de cristallisation unique débutant à T_c et étant à son maximum à T_p .

Par ailleurs, un réseau vitreux est constitué d'entités réparties aléatoirement, constituant alors un matériau macroscopiquement homogène. Le verre est en outre un matériau qualifié de « fragile » au sens mécanique du terme : c'est-à-dire qu'il ne va pas présenter de déformation plastique sous contraintes, et qu'il va se rompre dans sa zone de déformation élastique. Ainsi, dans l'objectif de manipuler un verre (notamment de le polir), cette fragilité mécanique nécessitera impérativement de procéder à un traitement thermique appelé recuit mécanique, suite à la synthèse vitreuse. Ce recuit permet de relâcher les contraintes mécaniques résiduelles emprisonnées dans le verre lors de sa trempe thermique. Le recuit mécanique doit être réalisé à une température inférieure à celle de la T_g , afin d'éviter tout phénomène éventuel de nucléation. Dans notre étude, celui-ci est réalisé à une température de $T_g - 30^\circ\text{C}$ pendant 6h.

Malgré la multitude d'applications dans lesquelles les verres se retrouvent intégrés (voir début de la section I.3.1), ils présentent des inconvénients tels que leur fragilité mécanique, c'est pourquoi dans certaines applications, ils peuvent être remplacés par des vitrocéramiques, voire par des céramiques. Ainsi, avec un contrôle de la cristallisation partielle des verres, ces derniers peuvent être transformés en vitrocéramiques, dont les propriétés mécaniques sont très supérieures à celle du verre parent. Il s'agit donc d'un des avantages importants des vitrocéramiques par rapport aux matériaux vitreux. Toutefois, pour les applications dans le domaine de l'optique, comme déjà évoqué précédemment, la difficulté résidera dans la fabrication de vitrocéramiques hautement transparentes.

I.3.2. Vitrocéramiques : définitions et propriétés

Après les rappels portant sur les définitions et propriétés des verres, cette sous-partie traitera des vitrocéramiques. L'histoire de la vitrocéramique débute par une erreur commise



par le chercheur Stookey en 1954 (chimiste de recherche en verre chez Corning), lors de ses recherches sur le matériau FotoForm. Suite à un problème de dysfonctionnement de four sur la régulation en température, un verre FotoForm a subi un traitement thermique à température plus élevée que prévue. A la sortie du four l'échantillon massif et de couleur blanche, tomba au sol sans se briser, et un bruit de métal retentit. L'analyse structurale de cet échantillon révéla qu'il ne s'agissait donc plus d'un verre, mais d'un matériau qui avait partiellement cristallisé [39].

Les vitrocéramiques combinent les avantages des verres et des cristaux. Elles sont composées d'entités cristallines réparties dans une matrice amorphe [5]. D'un point de vue structural, il s'agit alors d'un matériau à mi-chemin entre le verre et le cristal. Son élaboration peut être réalisée par différentes voies dont les plus utilisées sont :

- La voie conventionnelle où un verre est traité thermiquement, en faisant intervenir des mécanismes de nucléation de germes et de croissance de ces derniers, respectivement à plus basse et plus haute températures ;
- L'intervention des mécanismes de séparation de phases, où seules certaines zones vont cristalliser lors du traitement thermique et d'autres resteront amorphes ;
- Elaboration par frittage de poudres de verre ;
- La voie dite « composite verre/cristaux » qui peut être réalisée via différentes méthodes.

Seules les trois premières voies, nucléation-croissance, mécanisme de séparation de phases et frittage de poudres de verre vont intervenir dans notre étude (Chapitre II). Néanmoins, les voies composites seront également brièvement décrites ci-après.

I.3.3. Voie conventionnelle de nucléation/croissance

La cristallisation *via* nucléation et croissance est une théorie connue sous le nom de Théorie Classique de Nucléation (Classical Nucleation Theory : CNT). Elle dérive des travaux de Gibbs [40] (1876, description thermodynamique des équilibres entre phases) et Arrhénius (1889, concept d'énergie d'activation), redéveloppés par Volmer et Weber [41] (1926, fondements de la théorie classique de la nucléation, notion de germes critiques), puis enfin par Becker et Döring [42], Kaischew et Stranski, Turnbull et Fisher (1934-1949, forme actuelle de la théorie). Plus récemment, Neuville et *al.* ont rappelé, dans un ouvrage didactique, les hypothèses associées à la théorie CNT [5] :

- Formation d'un germe sphérique de rayon r avec une interface finie, ce qui minimise l'énergie de surface ;



- Approximation capillaire : quel que soit la taille du germe, il peut être décrit avec des variables macroscopiques (même composition, même structure, mêmes propriétés).

La nucléation qui correspond à la formation spontanée de germe de cristaux (nucléi) au sein du verre, se divise en deux catégories : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. A l'aide d'un apport énergétique (traitement thermique), ces germes vont ensuite croître pour devenir des cristaux.

I.3.3.1. Nucléation homogène

La nucléation homogène est l'objet de fluctuations de densité, de composition ou d'organisation au sein du verre, causées par un changement thermique. La phase cristalline obtenue est majoritairement identique à la composition initiale du verre, et il s'agit en fait d'une cristallisation congruente très localisée. La nucléation homogène est un événement aléatoire où la probabilité de formation de germe critique est la même en volume et en surface.

La nucléation homogène, repose sur deux contributions :

- Une contribution thermodynamique, provoquant un changement d'énergie libre causé par la formation du cristal (état thermodynamiquement stable atteint) ;
- Une contribution cinétique, représentée par une barrière d'énergie associée à la diffusion (notée ΔG_V).

Le bilan thermodynamique obtenu lors du passage de l'état de liquide surfondu à celui de germe est présenté en Figure I-13. Celui-ci passe par un état métastable activé, représenté par une barrière énergétique correspondant à la formation d'une interface entre le germe et le liquide surfondu, et devant être franchie à l'aide d'une certaine énergie.

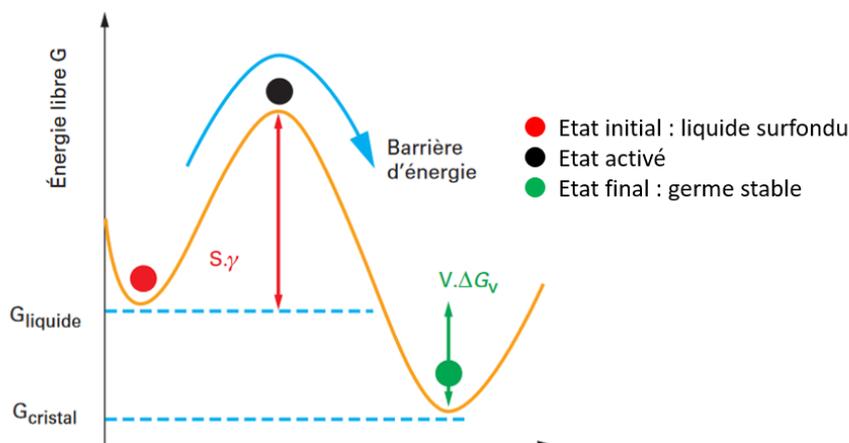


Figure I-13 : Représentation schématique du bilan thermodynamique (enthalpie libre G) obtenu lors du passage de l'état de liquide surfondu (rouge) à l'état final de germe stable (vert), en passant par l'état activé métastable (noir), dans le cas d'une nucléation homogène [43].

ΔG_V représente la variation d'enthalpie libre volumique entre le cristal (G_C) et le liquide surfondu (G_L). Thermodynamiquement, il s'agit de l'énergie nécessaire à la formation du cristal et peut s'exprimer, à la température T , en fonction de ΔH_V le changement d'enthalpie, ΔS_V le changement de l'entropie, comme suit :

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V \text{ où } \Delta G_V = G_C - G_L \text{ et } \Delta S_V = S_C - S_L \text{ \#Eq.I - 17}$$

$$\text{Or, à } T_f : G_C = G_L \text{ donc } \Delta G_{V(T_f)} = \Delta H_V - T_f\Delta S_V = 0 \rightarrow \Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_f} \text{ \#Eq.I - 18}$$

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T \frac{\Delta H_V}{T_f} \rightarrow \Delta G_V = \Delta H_V \cdot \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) = \Delta H_V \cdot \frac{\Delta T}{T_f} \text{ où } \Delta T = T_f - T \text{ \#Eq.I - 19}$$

Pendant la nucléation, plusieurs changements d'énergie ont lieu : diminution de l'enthalpie libre volumique ($\Delta G_V \times$ volume du nucleus sphérique), augmentation de l'enthalpie de surface (barrière d'énergie : γ (énergie libre de la surface spécifique de l'interface critique entre le germe et le liquide surfondu) \times aire de surface), et augmentation de l'énergie de contrainte qui est négligeable pour une transformation de type solidification. G_C étant inférieure à G_L , ΔG_V est alors négative. L'énergie libérée pendant la formation d'un germe s'exprime à travers le travail de formation W , comme suit :

$$W(r) = \gamma 4\pi r^2 + \Delta G_V \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ \#Eq.I - 20}$$

Le travail de formation dépend fortement de la taille du rayon r du nucleus en question (Figure I-14). La courbe $W = f(r)$ présente un maximum où la dérivée première est donc nulle ($\frac{dW}{dr} = 0$). Cette valeur de r est particulière ; elle correspond au moment où le germe atteint une taille critique notée r^* , correspondante à la taille minimale de stabilité du germe. En dessous de r^* , W augmente si r augmente. Le germe demeure toutefois instable, et se redissout, ce qui engendre une diminution de l'énergie libre du système. Quand r est supérieur à r^* , W diminue avec l'augmentation de r alors les germes ne sont plus dissous et peuvent croître grâce à la diminution de l'énergie libre du système.

Avec $r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V}$, le travail critique W^* devient alors :

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \text{ \#Eq.I - 21}$$



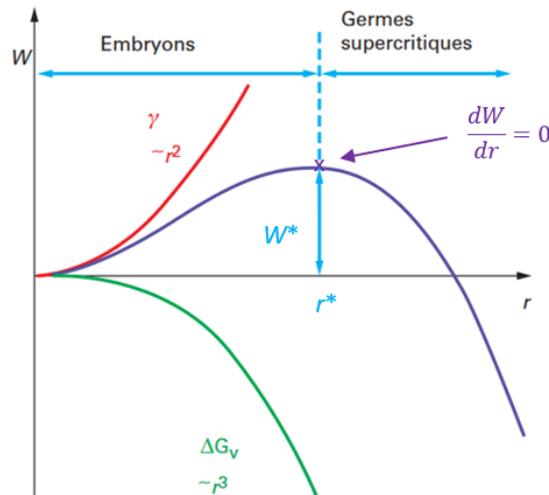


Figure I-14 : Evolution du travail de formation d'un germe sphérique de rayon r [43].

Par ailleurs, la notion de surfusion doit aussi intervenir, sachant que la matière se trouve en effet à l'état liquide au lieu de solide, à une température inférieure à la température de solidification. Lors du refroidissement, la surfusion prend fin à une température appelée température de nucléation, à partir de laquelle un liquide commence à cristalliser. Le degré de surfusion correspond en fait à la grandeur $\Delta T = T_f - T$ (Eq. I-19) : plus ce dernier est élevé, plus la force « de rappel » conduisant à la nucléation sera grande. En outre, l'amplitude du travail W est également fonction de la température T , via la dépendance à ΔG_v (Eq. I-17 et I-21).

Cependant, tous les liquides ne cristallisent pas pour autant en refroidissant. C'est là qu'interviennent les notions de cinétique, de viscosité, de coefficient de diffusion et de taux de nucléation. Le coefficient de diffusion D , est donné par la relation suivante :

$$D = \frac{k_B T \lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \# \text{Eq. I - 22}$$

où ΔG_D correspond à l'énergie libre d'activation nécessaire au transfert d'une unité à l'interface liquide/germe ; λ est la distance de saut entre les deux interfaces environ égale à deux fois le rayon ionique de l'atome.

Mais d'après les travaux de Stokes et Einstein [13], la relation impliquant le coefficient de diffusion D peut être exprimée. Ce dernier est lié à la viscosité (η) (Eq. I-23), traduisant qu'une grande viscosité engendre une faible diffusion au sein du liquide :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \# \text{Eq. I - 23}$$

avec k_B , la constante de Boltzmann.



Le taux de nucléation, aussi appelé vitesse de nucléation, noté I_{st} , correspond au produit du nombre de particules de tailles critiques par la fréquence avec laquelle celles-ci deviennent supercritiques. I_{st} est donné par la relation suivante et s'exprime en $m^{-3}.s^{-1}$:

$$I_{st}(T) \propto \frac{h}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left(\frac{-W^*}{k_B T}\right) \quad \#Eq. I - 24$$

avec h la constante de Planck. Graphiquement, le taux de nucléation I_{st} est représenté en fonction de la température (Figure I-15). Il augmente à partir de T_g , est à son maximum à la température optimale de nucléation T_N et redevient nul à partir d'une température inférieure à T_f . La courbe retranscrit ainsi la concurrence entre les effets thermodynamiques et cinétiques :

- Pour des températures proches de T_g : la viscosité du verre est élevée ce qui limite la mobilité des atomes, il est alors difficile de former des germes. Le facteur limitant à la formation d'un cristal est la diffusion atomique ;
- Pour des températures proches de T_f : la température a augmenté, la viscosité du verre est faible ce qui augmente la mobilité/diffusion des atomes, et la vitesse de nucléation. En revanche, l'augmentation de la température engendre une diminution de ΔG_v , créant une barrière thermodynamique (W^* élevé, Eq. I-24). Lorsque l'énergie interfaciale est trop importante, aucun germe n'est formé : zone métastable de surfusion.

Expérimentalement, la nucléation homogène est difficilement atteignable car la surface du verre constitue déjà une imperfection, l'échantillon réel n'est donc jamais vraiment homogène. L'énergie de formation des germes est différente en volume et en surface. La nucléation se produira préférentiellement en surface où l'énergie est plus faible. Dans ce cas, la nucléation devient hétérogène.

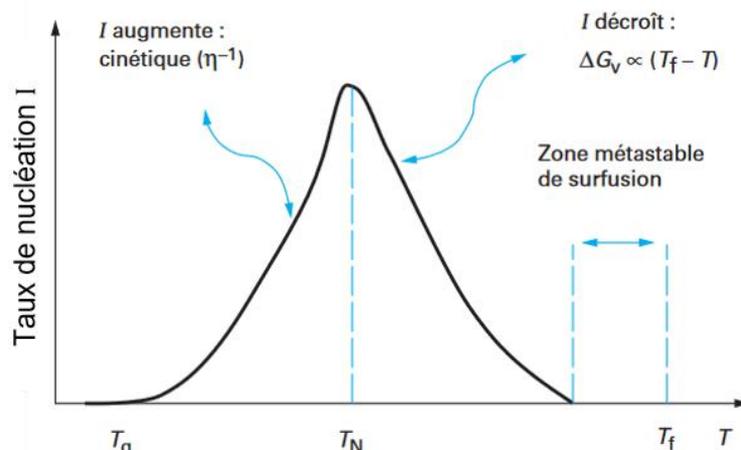


Figure I-15 : Représentation de l'évolution du taux de nucléation en fonction de la température, avec la distinction de plusieurs zones : zone où $T < T_N$ avec une diffusion atomique faible ; T_N température

optimale de nucléation ; et zone où $T > T_N$ avec une diffusion atomique élevée, jusqu'à T_f où plus aucun germe n'est formé [43].

I.3.3.2. Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est un évènement se produisant sur des sites préférentiels de nucléation, qui peuvent être des interfaces, des défauts de surface, des bulles ou encore des impuretés nommées catalyseurs. Il s'agit du type de nucléation le plus répandu. Pour la fabrication des vitrocéramiques, la nucléation hétérogène est très fréquente, ce qui engendre des cristallisations préférentielles en surface ou en volume. D'ailleurs, la nucléation en volume est souvent favorisée de manière volontaire par ajout d'agents nucléants lors de la réalisation du verre parent. L'utilisation d'oxydes tels que TiO_2 , ZrO_2 , ou encore de métaux comme par exemple Au ou Ag, est connue pour jouer ce rôle [44], [45]. Il y a tout d'abord formation de germes autour de ces agents, puis formation des cristaux en même temps.

Comparativement à la nucléation homogène, l'énergie de surface effective des agents nucléants est faible. La barrière énergétique ΔG_v , dans le cas d'une nucléation hétérogène, est donc beaucoup moins élevée, comme le montre la Figure I-16. Les germes cristallins se forment alors plus facilement, favorisant la nucléation hétérogène par rapport à la nucléation homogène.

Par ailleurs, le modèle de nucléation hétérogène s'appuie sur celui de la nucléation homogène, mais avec deux modifications majeures. La première est la modification géométrique. Les germes formés ne sont plus des sphères complètes, mais des calottes sphériques, ayant un angle de contact (θ) avec le catalyseur inférieur à 90° . L'énergie de surface qui en découle est faible, ce qui engendre un taux de nucléation plus élevé. La deuxième modification est énergétique. Ici l'intégralité des termes d'énergie de surface est à prendre en compte : solide-liquide, solide-substrat, et substrat-liquide.



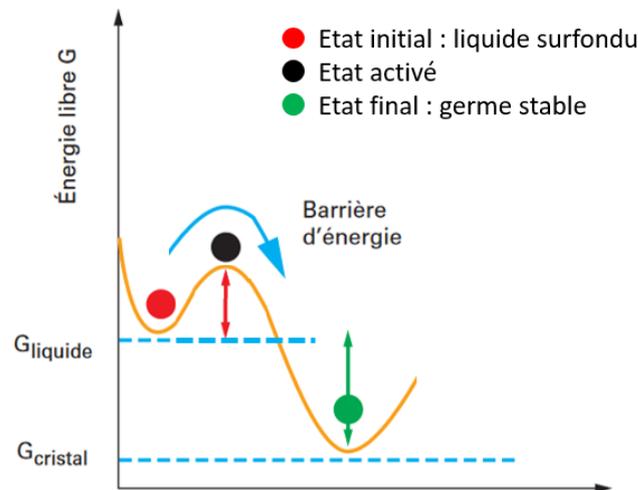


Figure I-16 : Représentation schématique du bilan thermodynamique obtenu lors du passage de l'état de liquide surfondu (rouge) à l'état final de germe stable (vert), en passant par l'état activé métastable (noir), dans le cas d'une nucléation hétérogène [43].

Le travail de formation W (Eq. I-20) est alors modifié *via* un facteur f prenant en compte l'angle de contact comme suit :

$$W_{het} = W_{hom} \cdot f(\theta) \text{ où } f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad \# \text{Eq. I - 25}$$

Le facteur f étant toujours inférieur ou égal à 1, la vitesse de nucléation hétérogène reste supérieure à celle de nucléation homogène. Le changement est alors opéré par la valeur de l'angle de contact, qui doit être minimisé pour favoriser la nucléation.

I.3.3.3. Croissance des germes

Grâce à la nucléation, qu'elle soit homogène ou hétérogène, le germe a atteint une taille critique, r^* , sa croissance cristalline peut alors démarrer. La taille du germe augmente grâce à une accumulation d'atomes provenant de la phase liquide, ce qui permet la formation d'une particule cristalline. La cristallisation est régie par une vitesse de croissance, qui est fonction de trois autres vitesses :

- La vitesse à laquelle se déplacent les atomes depuis le liquide jusqu'à l'interface avec le germe ;
- La vitesse de dissipation de l'énergie thermique ;
- La vitesse de réaction entre la surface du cristal formé et les atomes provenant du liquide.

De ce fait, la vitesse de croissance, dépendante de la température $C(T)$, peut s'exprimer de la manière suivante :

$$C(T) = f^* \lambda v \exp\left(\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \quad \#Eq. I - 26$$

Avec f^* la fraction de sites sur la surface du cristal disponibles pour l'attachement et v la fréquence de vibration atomique.

Le phénomène de croissance correspond à une diffusion à longue distance (il est nécessaire au final d'apporter la matière depuis l'état liquide), tandis que la nucléation correspond à une diffusion à courte distance de l'interface du germe. La nucléation a lieu par ailleurs à des températures plus faibles que la croissance, comme illustré graphiquement sur la Figure I-17 où les deux phénomènes se chevauchent sur une plage de température restreinte, représentée ici par l'intervalle entre T_2 et T_3 . La courbe bleue, qui représente l'évolution de la vitesse de nucléation, comporte un maximum noté N_{max} , à T_N , c'est-à-dire la vitesse de nucléation maximale à laquelle le nombre maximal de germes sera formé. De la même manière, la courbe rouge représente l'évolution de la vitesse de croissance cristalline, et comporte un maximum C_{max} à T_C , où la vitesse est maximale et où la taille des cristaux formés sera la plus grande.

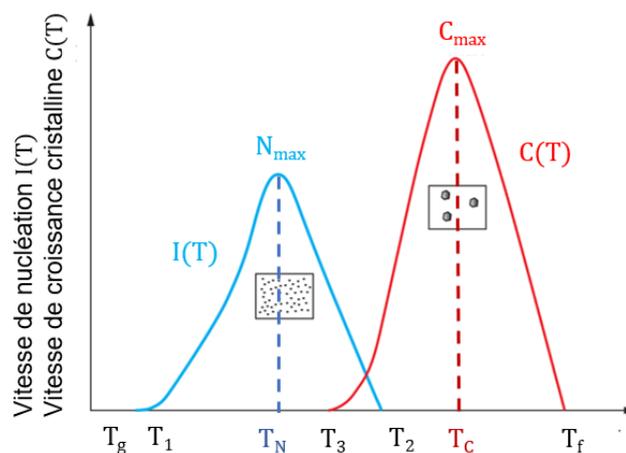


Figure I-17 : Représentation de l'évolution des vitesses de nucléation $I(T)$ et de croissance $C(T)$ en fonction de la température à laquelle est porté le système [43].

Par ailleurs, plusieurs zones/plages de température peuvent être distinguées :

- Aux températures inférieures à T_1 : aucun phénomène ne se produit, aucune formation de germe n'est possible ;
- De T_1 à T_3 : les germes se forment mais ne croissent pas ;
- Entre T_3 et T_2 : formation et croissance des germes ;
- Entre T_2 et T_f : croissance des germes initialement formés.

Une fois formés, les germes vont croître selon les conditions de température énoncées précédemment, et leur taille va évoluer selon le principe du mûrissement d'Oswald, où il y a



disparition progressive des petits cristaux au bénéfice des plus gros qui grandiront au cours du temps.

I.3.3.4. Obtention d'une vitrocéramique par procédé de nucléation/croissance

De manière classique, la fabrication d'une vitrocéramique *via* le procédé de nucléation/croissance se réalise en deux étapes. Tout d'abord, un premier traitement thermique, nommé traitement thermique de nucléation, se déroule à une température $T_{\text{nucléation}}$ proche de la transition vitreuse T_g , pour permettre de générer des nucléi dans le volume du verre. Ensuite, un deuxième traitement thermique, nommé traitement thermique de croissance, se déroule à une température $T_{\text{croissance}}$ supérieure à celle du traitement thermique de nucléation et proche de la température de cristallisation T_c (température déterminée par mesures DSC), pour faire croître les nucléi et obtenir des cristaux ou polycristaux répartis dans une matrice vitreuse. Un cycle thermique typique d'un traitement en deux étapes de nucléation/croissance est présenté en Figure I-18.

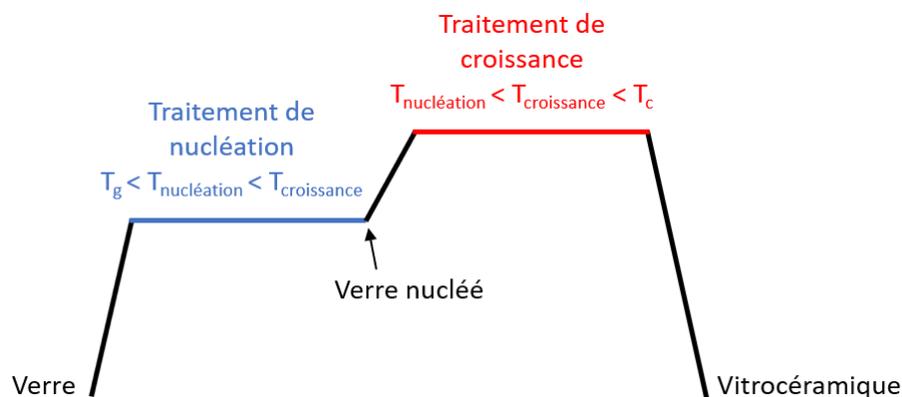


Figure I-18 : Cycle thermique typique d'un traitement thermique en deux étapes de nucléation et de croissance. Avec $T_{\text{nucléation}}$ la température du traitement thermique de nucléation, et $T_{\text{croissance}}$ celle du traitement thermique de croissance.

Remarque : Il est à noter que durant un cycle thermique de fabrication de vitrocéramique, un mécanisme de séparation de phases peut se produire et être alors à l'origine d'une cristallisation ultérieure. Nous rencontrerons ce cas de figure dans le cours du Chapitre II.

I.3.4. Elaboration de vitrocéramique *via* un mécanisme de séparation de phases se déroulant dès l'état liquide

Une séparation de phases se déroulant à l'état liquide correspond à un phénomène d'immiscibilité entre plusieurs liquides. Dans l'exemple d'un système binaire composé des éléments A et B, le mélange peut-être thermodynamiquement stable et former une seule phase. S'il est thermodynamiquement instable, il conduira à un rapprochement des mêmes



espèces entre elles (AA et BB), et ainsi à une décomposition en deux phases A' et B', respectivement plus riches en A et en B. Cette séparation de phases, aussi nommée mécanisme de démixtion chimique, est relativement bien connue dans les verres d'oxydes et ce depuis presque un siècle. Une étude sur l'immiscibilité dans les verres de silicates qui a été réalisée par Greig en 1927 [46], où il présente plusieurs systèmes binaires, notamment le système binaire MgO-SiO₂ avec le passage d'un mélange de cristobalite (SiO₂ cristalline) et de liquide B, à la présence d'un mélange de liquide A et de liquide B, seulement par augmentation de la température. La séparation de phases à l'état liquide, représentée par deux liquides non miscibles, est également très bien connue dans des systèmes borates ou tellurites [3], [4], [6], [47], [48]. Il s'agit des systèmes d'intérêt pour notre étude, puisque le second chapitre de ce manuscrit concerne la fabrication de verres et de vitrocéramiques, ainsi que la compréhension des mécanismes de cristallisation au sein du système TeO₂-B₂O₃-Bi₂O₃, susceptible de présenter ce phénomène de séparation de phases. Nous en reparlerons plus loin dans ce chapitre.

Dans certains cas, les verres synthétisés peuvent donc être constitués à des échelles nano/micrométriques, d'un mélange hétérogène de plusieurs phases amorphes de compositions différentes causé par des phénomènes d'immiscibilité. La séparation de phases se produit selon deux schémas. Celui de nucléation/croissance avec formation de gouttes sphériques réparties dans une matrice homogène, et le second, la décomposition spinodale, composée de domaines imbriqués les uns dans les autres.

Pour cela, il est nécessaire de connaître le diagramme binaire (ou plus complexe) des éléments en question, ainsi que la courbe de coexistence qui permet de définir la lacune de miscibilité en fonction de la température à laquelle se trouve le système, lacune qui peut également être nommée « dôme d'immiscibilité » (illustration en Figure I-19).

Dans le cas des verres, ou des solutions quelconques, la miscibilité ne répond pas à la règle des corps purs. Dans la majorité des cas, la solution constitue une solution de type réelle ou régulière, c'est-à-dire que le volume et l'enthalpie obtenus ne correspondent pas à la somme des composants A et B du mélange. Il est notamment nécessaire de prendre en compte des paramètres liés aux forces d'interaction entre les atomes A et B. Cette enthalpie libre du système dépend de la température $\Delta G(T)$, et permet de distinguer deux régions où la séparation de phases est présente. Ces deux régions I (nucléation/croissance) et II (décomposition spinodale) sont représentées en Figure I-19 a et b, respectivement *via* une évolution de l'enthalpie $\Delta G(T)$ et la température du système en fonction de la composition chimique du verre.



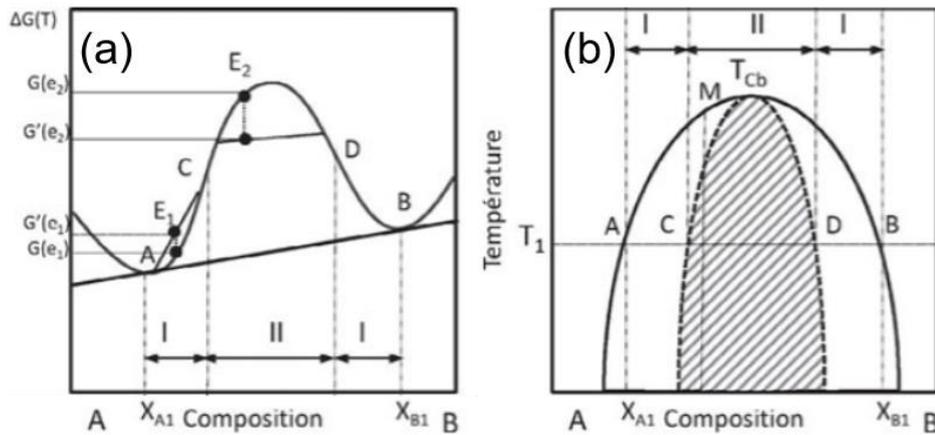


Figure I-19 : (a) Evolution de $G(T)$ lors d'une variation de composition autour de E_1 dans la région I de nucléation/croissance et autour de E_2 dans la région II de décomposition spinodale. (b) Représentation du dôme d'immiscibilité en fonction de la température T et de la composition du système AB. [5]

Sur la courbe d'enthalpie (Figure I-19-a), les points d'inflexion C et D permettent de délimiter les deux régions. Gibbs annonce qu'en considérant la variation de la dérivée seconde de la fonction d'enthalpie libre [49] :

$$G'' = \frac{d^2G}{dc^2} \text{ \#Eq. I - 27}$$

Il est possible de définir les conditions de stabilité des phases :

- Si G'' est positive la région (I : A-C) est stable ;
- Si G'' est négative la région (I : D-B) est instable ;
- Si G'' est nulle il s'agit des points d'inflexions (région II : C-D).

Pour des compositions comprises entre A et B, et D et B, le système aura besoin d'une énergie supplémentaire pour obtenir la séparation de phases, ce qui engendre une séparation de phases de type nucléation/croissance. Pour des compositions comprises entre C et D, le système aura besoin d'une diminution de l'énergie du système pour engendrer la séparation de phases, il s'agira alors de décomposition spinodale. Les zones I traduisent alors un phénomène de séparation de phases de type nucléation/croissance, et la zone II de type décomposition spinodale. Thermiquement, le dôme d'immiscibilité est délimité par une température critique de séparation de phases T_{Cb} au point M (Figure I-19-b). Température à partir de laquelle il n'est plus possible de définir les deux régions I et II, alors les points d'inflexion se sont plus identifiables et l'enthalpie du système devient nulle : $\frac{d^2G}{dc^2} = 0$.

Le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ permet d'imager cette théorie à travers un diagramme binaire en % de Na_2O (% soda). En effet, la Figure I-20 comporte des régions I nommées Type « A » et



Type « C », et la région II nommée Type « B » [50]. Ces zones sont tracées grâce à l'immiscibilité et aux limites spinodales déterminées par Shelby [51]. En fonction de la composition du système, cela engendre des morphologies de verre différentes : une séparation de phases de type nucléation/croissance dans les régions A et C, ou une décomposition spinodale dans la région B.

Suite à cette théorie, des exemples illustrant l'intervention d'une séparation de phases peuvent être présentés. Les deux cas de figure sont possibles.

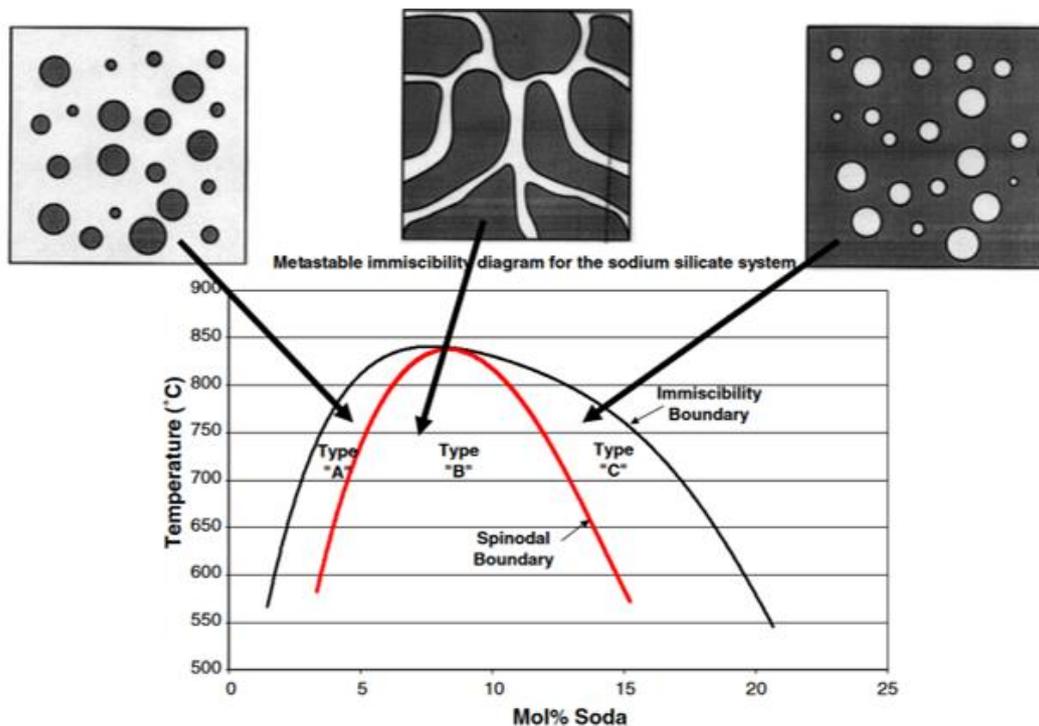


Figure I-20 : Diagramme binaire système silicate de sodium, représentant les limites d'immiscibilité en noir et les limites spinodales en rouge. Trois zones d'immiscibilité sont notées : Types « A » et « C » pour les verres présentant le phénomène de séparation de phases de type nucléation croissance et Type « B » pour la décomposition spinodale [50].

1^{er} cas : Séparation de phases initialement présente dans le verre parent

Le premier cas, où la séparation de phases est obtenue dès la coulée du verre, il s'agit là d'un héritage de l'état liquide.

Un premier exemple avec un verre de composition $80\text{GeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Ga}_2\text{O}_3$ (+2,5%mol Na_2O) [52] (Figure I-21-a), et le verre de composition $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ [53] (Figure I-21-b), les verres sont démixés (respectivement de type nucléation/croissance et spinodale) et composés de deux phases vitreuses après la coulée du verre.



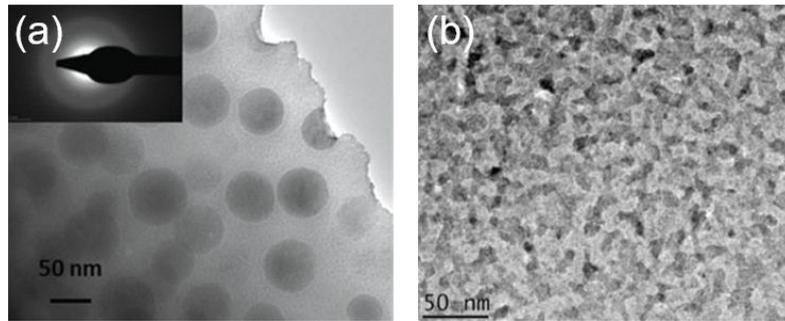


Figure I-21 : Clichés MET en champs clair, (a) d'une démixtion de type nucléation/croissance du verre de composition $80\text{GeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Ga}_2\text{O}_3$ (+2,5 Na_2O) (%mol) [52] , et (b) de type spinodale du verre de composition $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ [53].

Un second exemple, où avec un ajout de LaF_3 dans le système $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Bhattacharyya et *al.* ont montré, par microscopie électronique à transmission, que le verre présentant une séparation de phases (Figure I-22-a) (gouttelettes riche en La et Si (phases sombres) réparties de façon homogène dans une matrice amorphe riche en Si et Al (phase claire) [54]. Ensuite, après l'application d'un traitement thermique de 20h à 645°C , ils obtiennent une vitrocéramique comportant des cristaux de LaF_3 dont la taille est limitée par celle de la séparation de phases (Figure I-22-b,c). Ainsi, en contrôlant la taille de la séparation de phases, il est possible de contrôler la taille des cristaux formés.

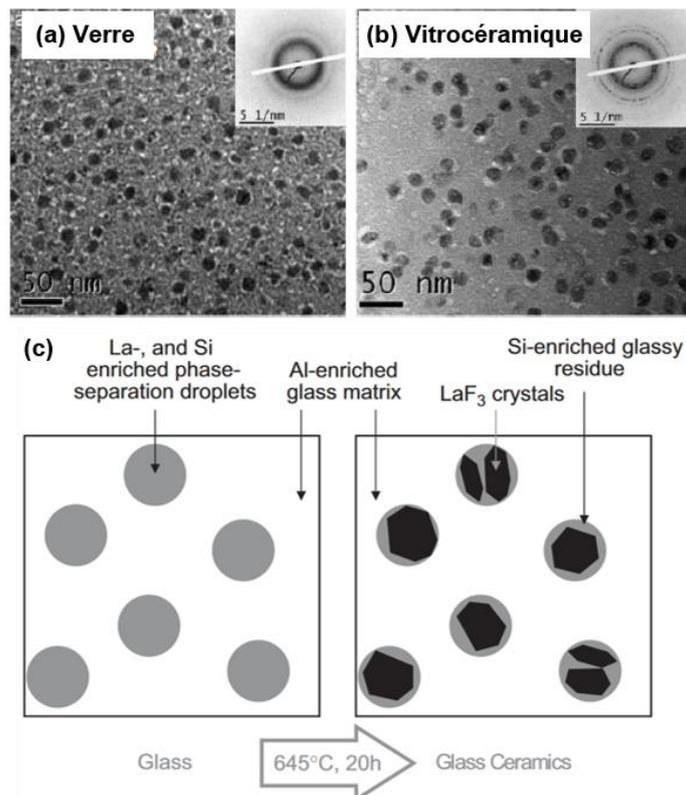


Figure I-22 : Images TEM avec clichés de diffraction associés en encart : (a) du verre du système $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-LaF}_3$, (b) d'une vitrocéramique du même système après 20h à 645°C . (c) Schéma du verre et de la vitrocéramique avec identification des éléments présents [54].

2^{ème} cas de figure : Séparation de phases après traitement thermique

Le second cas, où il est possible de provoquer une séparation de phases grâce à un traitement thermique d'un verre homogène, qui va ensuite conduire à la cristallisation partielle de l'échantillon et donc à l'obtention d'une vitrocéramique.

L'ajout de fluorure dans un verre d'oxydes peut conduire à une séparation de phases après traitement thermique et permettre une cristallisation contrôlée du verre. En effet, l'ajout de CaF_2 dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-NdF}_3$ (avec présence de Nd^{3+} pour une étude de luminescence), et de LaF_3 dans le système $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ont conduit à la fabrication de vitrocéramiques *via* une nucléation hétérogène combinée à un phénomène de séparation de phases [54]–[56]. Dans cet exemple, d'après Chen et *al.*, un traitement thermique engendre le passage d'un verre homogène de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-NdF}_3$ dopé par CaF_2 (Figure I-23-a) vers une vitrocéramique démixée et composée de nanocristaux de 10-15 nm de CaF_2 repartis dans une matrice amorphe (Figure I-23-b) [55]. La Figure I-23-c montre un cliché TEM haute résolution, du verre résiduel et de nanocristal obtenu après traitement thermique de 2h à 650°C.

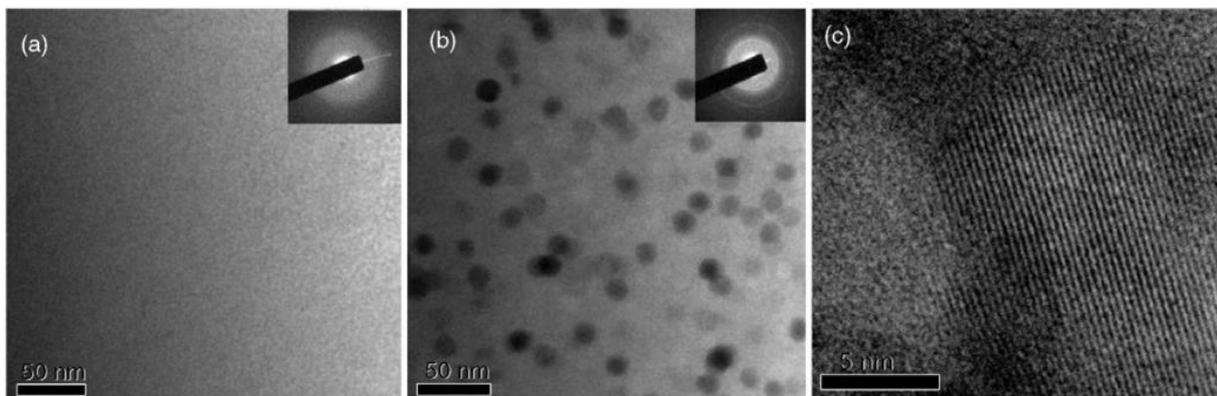


Figure I-23 : Images TEM de la composition $45\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{CaCO}_3\text{-}10\text{NaF}\text{-}15\text{CaF}_2\text{-}1\text{NdF}_3$: (a) du verre initial homogène, (b) de la vitrocéramique obtenue après traitement thermique 2h à 650°C. (c) Image HRTEM d'un nanocristal de CaF_2 montrant les plans atomiques [55].

L'obtention de vitrocéramiques, à partir d'un mécanisme de séparation de phases à l'état liquide et de l'application d'un traitement thermique sous air sur un verre massif, fonctionne seulement si les cristallisations en surface et en volume s'opèrent à la même température. Dans certains cas, les verres connaissent une cristallisation préférentielle de surface. L'élaboration de vitrocéramique par frittage de poudres de verre est alors une alternative envisageable pour lutter contre une cristallisation hétérogène entre le volume et la surface.

I.3.5. Elaboration de vitrocéramique par frittage de poudres de verre

Dans le cas des tellurites, la majorité des compositions chimiques vitreuses cristallisent préférentiellement en surface et conduisent très rapidement à des échantillons opaques. Çelikbilek et son équipe ont étudié la cinétique de cristallisation des verres $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ via la détermination des énergies d'activation E_A et de la constante d'Avrami, permettant ainsi d'anticiper la présence de cristallisation de surface [57]. Des observations en microscopie électronique à balayage des verres traités ont été réalisées en surface et en coupe. Elles montrent des cristallites dendritiques ressemblant à des feuilles orientées différemment en surface, et une structure amorphe typique sans aucune trace de cristallisation en coupe. Cela confirme bien la présence de cristallisation surfacique qui ne se diffuse pas dans le volume.

Un échantillon massif cristallisé et en même temps transparent est alors rarement obtenu à cause d'une nucléation hétérogène conduisant à cette cristallisation surfacique.

Alors le frittage non conventionnel SPS (Spark Plasma Sintering) peut être utilisé pour mettre en forme et densifier de la poudre de verre et cristalliser en volume. Pour ce faire, un verre doit être broyé pour produire de la poudre de verre, celle-ci est ensuite tamisée pour contrôler sa granulométrie, puis compactée par des techniques de mise en forme conventionnelles telles que le pressage, afin d'obtenir un matériau massif. Le traitement thermique ultérieur permet alors une cristallisation en surface de chaque grain de poudre, équivalente à celle obtenue par un procédé conventionnel de cristallisation en volume, comme le présente la voie « Sinter-cristallisation » de la Figure I-24 ci-dessous.



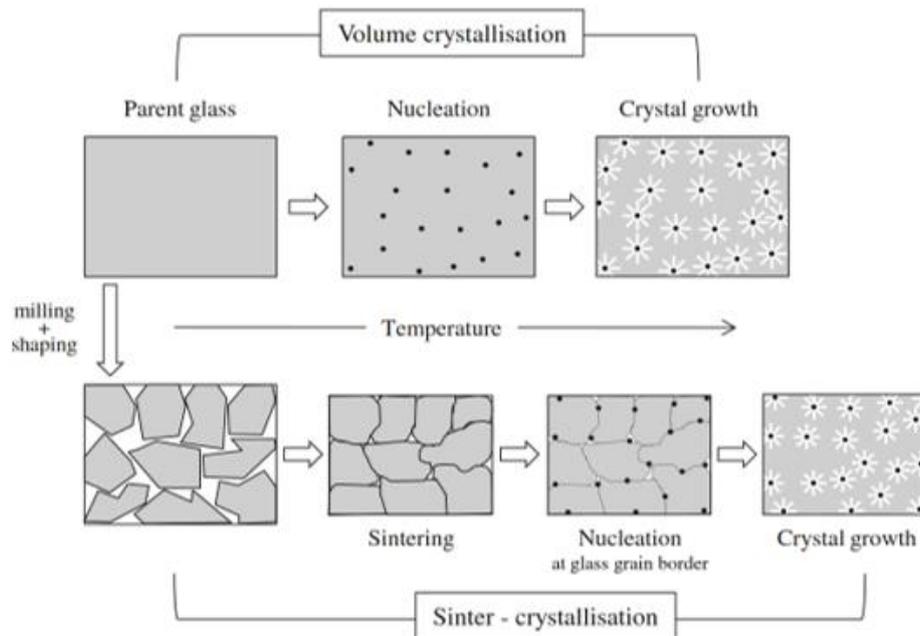


Figure I-24 : Schéma des différentes étapes de l'évolution de la microstructure du verre à la vitrocéramique *via* un mécanisme de cristallisation par frittage d'un compact de poudre de verre [58].

Les différentes étapes sont les suivantes : broyage du verre et mise en forme de la poudre de verre, densification de la poudre de verre, nucléation au niveau des interfaces de grains de verre, et croissance des cristaux répartis dans le volume intégral du matériau. La densification de la poudre s'effectue en flux visqueux, c'est-à-dire à des températures supérieures à celle de la transition vitreuse T_g , où l'écoulement de la poudre de verre se produit lorsque sa viscosité devient assez faible pour le permettre. Cette méthode de frittage de poudres de verre conduit de cette manière à une cristallisation en volume pour compenser la nucléation hétérogène. Le frittage en flux visqueux permet également de densifier des matériaux massifs. Cependant, la densification et la cristallisation se trouvent souvent en compétition, cette dernière pouvant aller jusqu'à entraver / bloquer la densification.

Voici maintenant quelques exemples de travaux de recherches permettant d'illustrer l'utilisation du frittage SPS pour la fabrication de vitrocéramiques.

Babu, et *al.* ont montré la possibilité d'obtenir des vitrocéramiques transparentes $\text{NaLuF}_4:\text{Er}^{3+}$ [59] et $\text{KLaF}_4:\text{Nd}^{3+}$ [60] en jouant sur la taille initiale des poudres de verre. Ainsi, les plus transparentes sont produites avec leur population de particules les plus larges ($63\mu\text{m} < \phi < 100\mu\text{m}$). La Figure I-25 illustre les vitrocéramiques obtenues à partir de pré-compacts, traités et ayant subi le même cycle de frittage SPS. Où ils annoncent que la coloration observable pour la pastille frittée avec la poudre la plus fine, est le résultat d'une contamination au carbone.



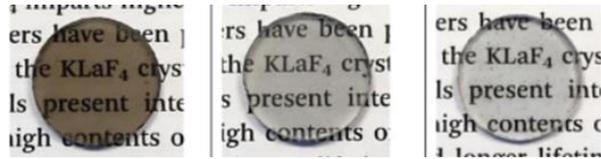


Figure I-25 : Photographies des vitrocéramiques de $\text{KLaF}_4:\text{Nd}^{3+}$ réalisées par frittage SPS de poudre de verre de tailles différentes $<40\mu\text{m}$, $<63\mu\text{m}$ et $100-63\mu\text{m}$ respectivement de gauche à droite [60].

Par ailleurs, au sein du laboratoire IRCER, des travaux ont montré que cette méthode de fabrication de vitrocéramique utilisant la cristallisation de surface de grains de poudre, pour générer une cristallisation volumique dans un massif était applicable sur des matériaux à base de d'oxyde de tellure [61], [62]. Par exemple Bertrand et *al.* ont réalisé des vitrocéramiques de $\text{TeO}_2-\alpha$ et $\text{TeO}_2-\gamma$ à partir de poudre de verre de composition chimique $85\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$ (Figure I-26). Dans cette étude, plusieurs essais SPS sont réalisés avec des paramètres différents associés à la poudre afin d'évaluer leur impact sur la transparence finale (granulométrie de la poudre, lavage, pré-frittage de la poudre...) [61].



Figure I-26 : Vitrocéramiques de TeO_2 obtenues par frittage SPS à partir d'une poudre de verre de composition $85\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$ (%mol). Essais réalisés sur une poudre grossière, compactée et pré-frittée à 350°C et avec utilisation d'une barrière thermique d'alumine lors du frittage [61].

I.3.6. Voies composites verre/cristaux

L'élaboration de vitrocéramiques par voie composite verre/cristaux, peut être réalisée via différentes méthodes, comme la dispersion de cristaux au sein d'une matrice liquide en fusion (dite Frozen Sorbet) ou l'assemblage et la densification de verre et de cristaux.

Dispersion de cristaux au sein d'une matrice liquide en fusion

La fabrication de vitrocéramiques par dispersion de cristaux au sein d'une matrice liquide en fusion, consiste à disperser des cristaux de morphologie (taille, forme) préalablement contrôlées dans une matrice vitreuse.

Kim et *al.* ont réalisé des matériaux tellurites transparents contenant des cristaux de LiNbO_3 avec un diamètre de 5 à $10\ \mu\text{m}$ via cette méthode d'incorporation des cristaux de LiNbO_3 dans le verre $80\text{TeO}_2-15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ [63]. Ils montrent qu'après fusion du mélange composé du verre $80\text{TeO}_2-15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ et de la céramique LiNbO_3 broyées (à des températures comprises dans l'intervalle $700-1000^\circ\text{C}$), ils sont capables d'obtenir un composite



vitrocéramique avec des cristaux de LiNbO_3 . Les massifs sont broyés et portés à fusion une seconde fois (950°C). La cristallinité et la transparence des massifs obtenus dépendent notamment de la durée de la fusion. Comme le montre la Figure I-27-a,b, plus la durée de la seconde fusion augmente, plus la proportion de cristaux diminue, et plus la transparence augmente jusqu'à se rapprocher de celle du verre parent. Une image de microscopie optique polarisée montre la présence des cristaux fortement agglomérés dans la matrice de la vitrocéramique obtenue après 1min30 de fusion (Figure I-27-c).

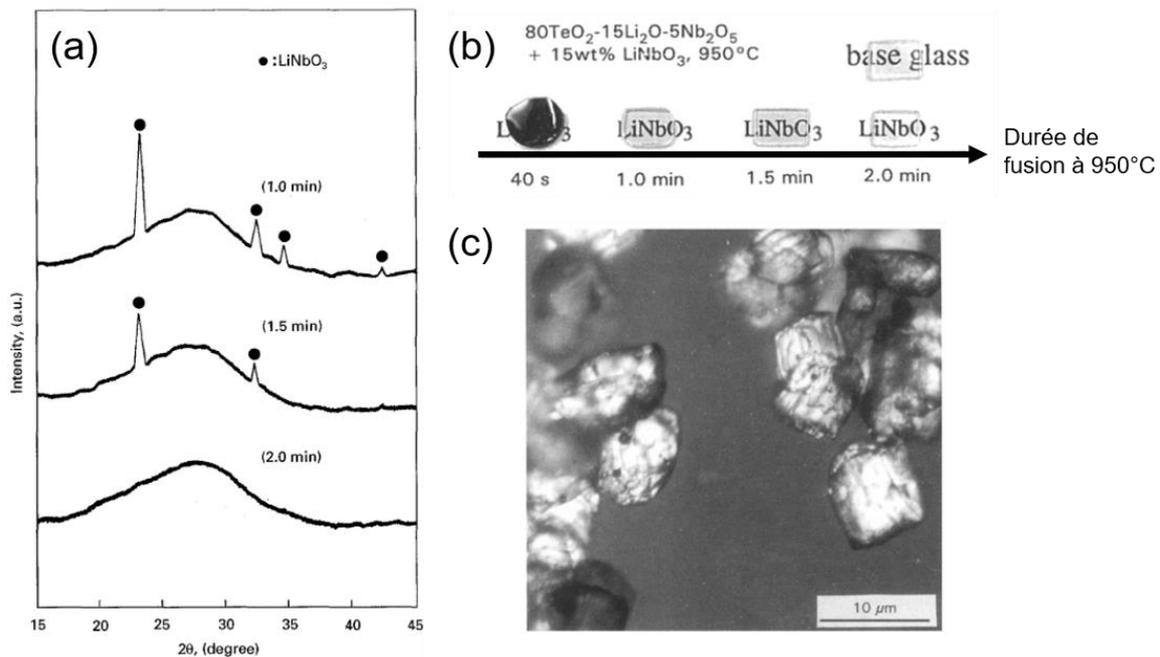


Figure I-27 : (a) Diffraction des rayons X des poudres de verres de $80\text{TeO}_2-15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ et des cristaux LiNbO_3 (15 %mol) porté à fusion à 950°C pendant plusieurs durées 1min, 1min30 et 2min. (b) Photographie des échantillons obtenus suivant la durée de la fusion à 950°C . (c) Image de microscopie optique polarisée montrant les cristaux de LiNbO_3 dans une matrice vitreuse [63].

Autre exemple toujours dans le même système, Bertrand et *al.* ont dispersé des cristaux de LiNbO_3 dans une matrice vitreuse de $62,07\text{TeO}_2-27\text{Li}_2\text{O}-10,83\text{Nb}_2\text{O}_5$, *via* un traitement de fusion du mélange de poudres à 900°C et réalisé une trempe du mélange fondu [64]. La vitrocéramique obtenue conserve la phase LiNbO_3 , néanmoins les cristaux sont répartis de manière hétérogène dans la matrice avec formation d'agrégats, comme le montre la Figure I-28. Les massifs présentent une diffusion de la lumière importante, souvent générée à cause de cristaux de taille trop importante avec une différence d'indice de réfraction entre les cristaux et la matrice vitreuse non négligeable.

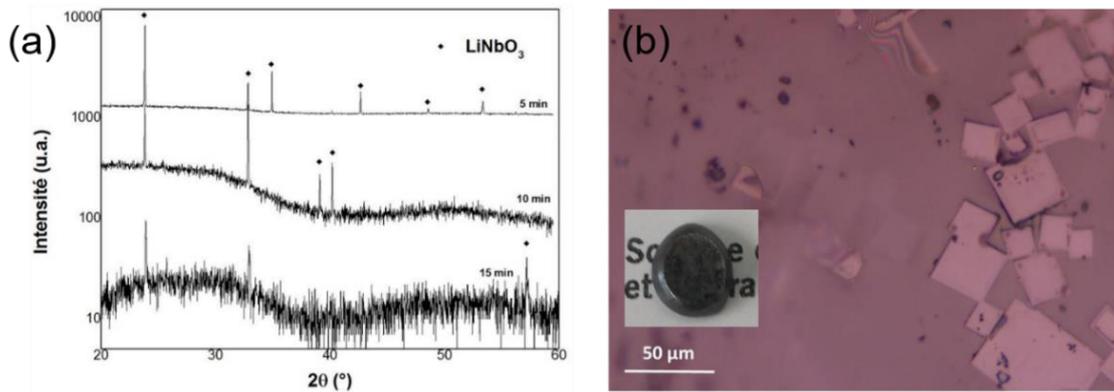


Figure I-28 : (a) Diffractogrammes des composites réalisés par fusion à 900°C pendant plusieurs durées (5, 10 et 15min). (b) Cliché de microscopie optique du composite obtenu après 5min de fusion avec photographie du massif [64].

Alors, la méthode de dispersion de cristaux dans une matrice liquide en fusion permet de fabriquer des composites vitrocéramiques. Néanmoins, il est difficile d'obtenir des composites homogènes et transparentes avec cette voie de synthèse. Si les cristaux sont conservés lors de la fusion, ils ont effectivement tendance à fortement s'agglomérer. Et si la fusion est « agressive », les cristaux se dissolvent alors rapidement dans le liquide, ce qui conduit à l'obtention d'un « simple » verre lors de la coulée. C'est pourquoi, cette méthode n'a pas été retenue dans notre étude.

Assemblage et densification de verre et de cristaux

La voie d'assemblage et de densification de verre et de cristaux par frittage SPS a été utilisée par Dolhen [62] et Dubernet [65].

D'une part, Dolhen a densifié par frittage SPS un mélange de poudre de verre de composition 55TeO₂-22,5BaO-22,5ZnO (%mol), et de cristaux de BaZnTe₂O₇. Dans cette étude, elle a cherché à minimiser la différence d'indice de réfraction entre les cristaux et la matrice vitreuse. Elle a alors montré la possibilité d'obtenir une vitrocéramique contenant des cristaux à hauteur de 0,5% massique en BaZnTe₂O₇, et dont la transmission optique est supérieure à 55% à 2750 nm puis chute fortement pour atteindre 0 vers 200 nm (Figure I-29).



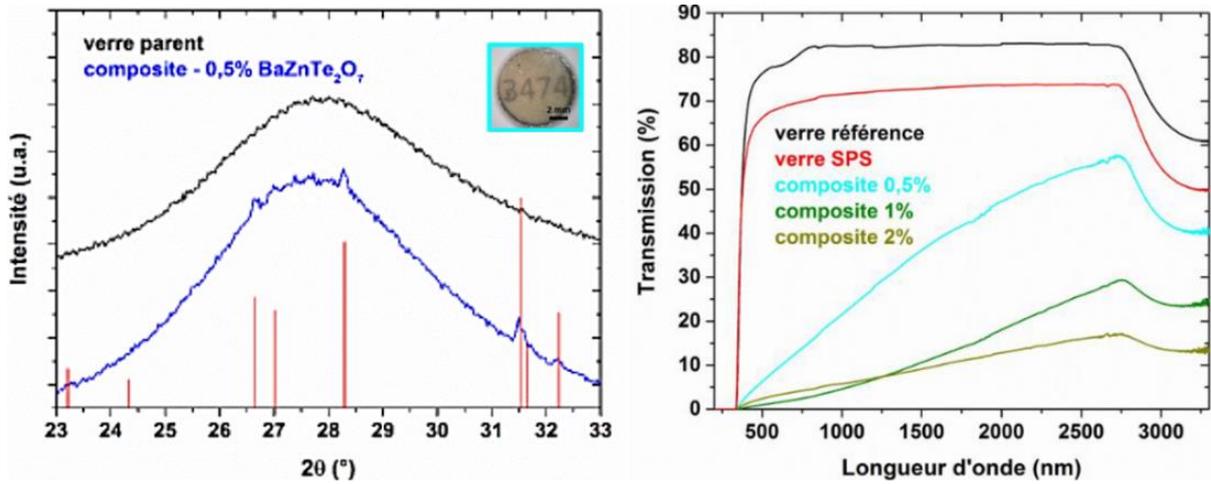


Figure I-29 : Diagrammes de diffraction des rayons X, photographie et courbes de transmission optique de la vitrocéramique de BaZnTe₂O₇ (bleu) obtenue par frittage SPS de poudre de verre de 55TeO₂-22,5BaO-22,5ZnO et de cristaux de BaZnTe₂O₇ présents selon différentes teneurs massiques [62].

D'autre part, Dubernet a réalisé un composite par frittage SPS d'une poudre de verre de SiO₂-B₂O₃-ZnO-Al₂O₃-Y₂O₃ et de particules cristallines de SrAl₂O₄:Eu,Dy (avec Eu³⁺ et Dy³⁺), pour former des vitrocéramiques dont la phase cristalline finale n'a pas pu être indexée. La propriété visée de mécanoluminescence fut toutefois obtenue (Figure I-30) [65].

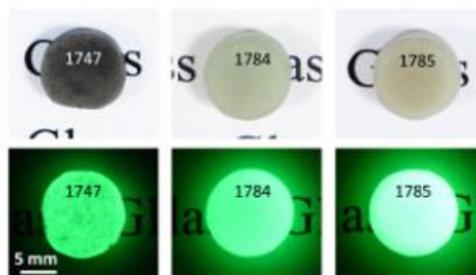


Figure I-30 : Photographies des vitrocéramiques fabriquées obtenues par assemblage/densification par frittage SPS d'une poudre de verre de SiO₂-B₂O₃-ZnO-Al₂O₃-Y₂O₃ et de particules de SrAl₂O₄:Eu,Dy, avant et après une exposition de quelques secondes sous UV, prouvant la présence de particules cristallines contenant les éléments luminescents Eu³⁺ et Dy³⁺ [65].

Technique de Frozen Sorbet

La technique Frozen Sorbet est une méthode de fabrication de vitrocéramique dite de voie composite, élaborée au début du 21^{ème} siècle par Nakanishi et *al.* [66]. Leur objectif est de synthétiser un composite verre/cristaux contenant des luminophores β-Ca₂SiO₄ et Ca₃Si₂O₇. Pour cela, ils se basent sur le domaine de coexistence entre une phase cristalline et une phase liquide, dans une gamme de composition chimique telle qu'elle permet difficilement d'obtenir un verre par refroidissement d'une masse fondue. Ils ont ainsi développé la

méthode Frozen Sorbet où une masse fondue complexe composée des phases liquides et cristallines est utilisée à la place d'une masse fondue « traditionnelle » (Figure I-31). De ce fait, les "vitrocéramiques" sont directement obtenues sans traitement thermique ultérieur du verre parent. Les cristaux de la phase cristalline germent et croissent dans le liquide de verre, établissant ainsi un composite verre/cristaux *via* une dévitrification partielle lors du refroidissement.

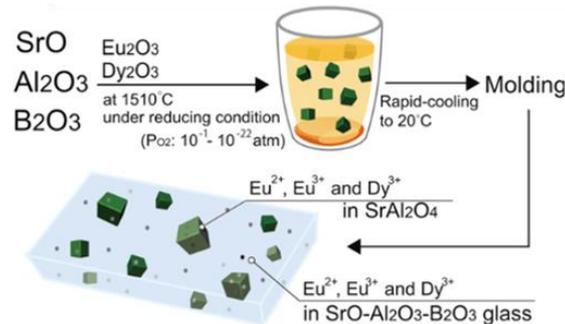


Figure I-31 : Représentation schématique de la méthode de Frozen Sorbet pour la fabrication de vitrocéramiques dans le cas de vitrocéramique de SrAl_2O_4 [67].

Cette voie composite est utilisée seulement dans le cas où la phase cristalline recherchée correspond aux cristaux incorporés dans la matrice vitreuse, ce qui n'est pas le cas des matériaux visés dans notre étude : cette voie n'est donc pas appropriée.

Dans notre étude, les vitrocéramiques seront fabriquées suivant les trois premières méthodes : voie classique de nucléation/croissance, mécanisme de séparation de phases et frittage de poudres de verre. Le système sélectionné correspond au système chimique ternaire de borotellurite de bismuth : $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Nous chercherons au sein de ce système à fabriquer en premier lieu des verres, puis des vitrocéramiques intégrant diverses phases cristallines, notamment des phases non-centrosymétriques présentant des propriétés en optique non linéaire d'ordre 2 (SHG).

I.3.7. Choix du système d'étude : le ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Le système binaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Depuis plusieurs siècles, les verres sont omniprésents dans notre quotidien. Les verres techniques, eux le sont depuis des décennies seulement, mais indispensables à notre quotidien et présents dans des domaines très variés. Les plus connus, les verres borosilicatés pour la verrerie de laboratoire (marque Pyrex par exemple), les contenants alimentaires, ou encore ceux utilisés dans l'industrie nucléaire pour le confinement des déchets radioactifs [68]. Ensuite, il y a les verres borophosphates, qui eux s'avèrent être de bons candidats pour des fibres optiques spécifiques et appliquées dans le domaine du bio médical [69]. Par ailleurs, les verres borotellurites ($\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) ont de nombreux avantages,



comme un relativement bas point de fusion (tout comme les borophosphates), un indice de réfraction linéaire élevé ou encore d'excellentes propriétés d'optique non linéaire d'ordre trois [1].

Ils semblent donc être des matériaux attrayants, pour lesquels de nombreuses études ont été réalisées sur le système binaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Effectivement, Patra et Annapurna [70], indiquent que les verres borotellurites ont largement été étudiés pour leurs propriétés de protection contre les rayonnements, en raison de leur faible changement de propriétés, notamment optiques, sous l'effet de l'irradiation γ . Par ailleurs, ils ont la capacité de subir une séparation de phases liquide-liquide qui conduirait, lors de la trempe thermique, à un verre démixé chimiquement. C'est notamment sur ce point que Kaschieva et Dimitriev ont apporté une contribution considérable, comme l'illustrent certains de leurs travaux [3], [4], [6], [47], [48]. D'une part, en 1975, où ils étudient l'influence de la quantité de TeO_2 sur l'élargissement de la taille des particules sphériques qui correspondent à des gouttelettes d'immiscibilité, caractéristiques de la séparation de phases [3]. La Figure I-32 illustre, avec des clichés de microscopies électroniques, l'augmentation de la taille des gouttelettes avec l'augmentation en TeO_2 , de 0,05 (a) à 4-5 μm (d).

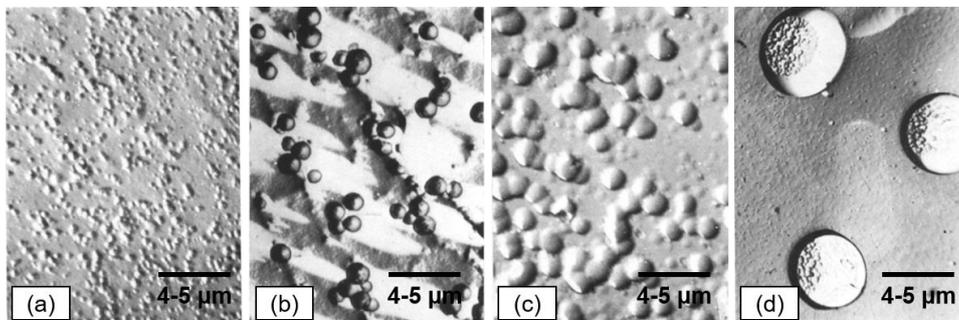


Figure I-32 : Clichés de microscopies ($\times 18\,000$) des verres de compositions chimiques différentes : (a) $96,5\text{TeO}_2\text{-}3,5\text{B}_2\text{O}_3$, (b) $94,3\text{TeO}_2\text{-}5,7\text{B}_2\text{O}_3$, (c) $88\text{TeO}_2\text{-}12\text{B}_2\text{O}_3$, (d) $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$ (en %mol) [3].

Plus tard en 1994 [47], ils réalisent une étude dans le but de suivre l'apparition et le développement d'hétérogénéités dans la structure des compositions lentement refroidies, dans la zone riche en bore du système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, *via* des observations en microscopie électronique à transmission (TEM) et une simulation informatique. Ils annoncent, qu'une micro-agrégation dans la zone riche en bore du système, serait favorisée par l'absence de cristallisation de B_2O_3 , et par la difficulté de connexion des réseaux de borates et d'oxydes de tellures entre eux (différents polyèdres : BO_3 , B_3O_6 , et TeO_3 (et non TeO_4 à cause de la faible concentration en TeO_2)). Ils poursuivent leurs recherches sur les types inhabituels d'agrégats de gouttelettes, montrant des cristaux de TeO_2 agglomérés (Figure I-33-a) ou bien plus dispersé et répartis dans une matrice amorphe (Figure I-33-b), pour des compositions riches en oxydes de tellure [4].



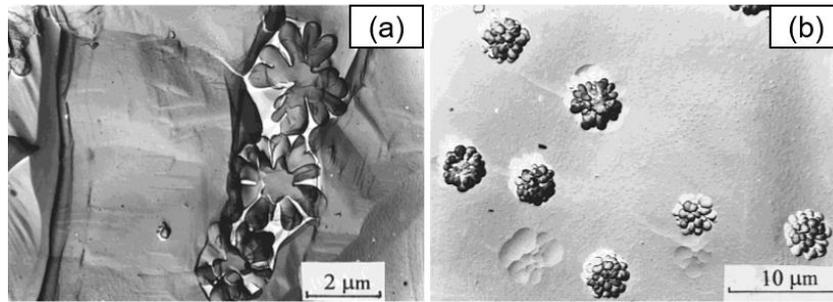


Figure I-33 : Observations par microscopie électronique d'agrégats d'un matériau de composition $95\text{TeO}_2-5\text{B}_2\text{O}_3$, (a) présents entre des cristaux de TeO_2 , (b) dispersés dans la matrice vitreuse [4].

Une autre équipe, celle de Kozhukharov et *al.* [2] étudient l'équilibre de phases, la vitrification, les propriétés et la structure des verres dans le système $\text{TeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, où ils ont notamment déterminé plusieurs sous-régions dans la GFR (gamme de formation de verre) de ce système binaire : a) de 88,2 à 73,6% de TeO_2 , b) de 80 à 75 % de TeO_2 , liquide homogène produisant du verre clair, c) verre et liquide à structure micro-hétérogène ; et régions : S) présence d'une forte tendance à l'immiscibilité, et G) pas de séparation de phases. Le diagramme binaire et ces régions sont présentés en Figure I-34-1. Selon la composition chimique, le système $\text{TeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ est alors propice au phénomène de séparation de phases/démixtion chimique. Effectivement, le verre de composition $60\text{TeO}_2-40\text{B}_2\text{O}_3$ obtenu par la méthode de refroidissement des masses fondues entre 15 et $150 \text{ K}\cdot\text{sec}^{-1}$ engendre bien un verre démixé, composé d'une phase riche en TeO_2 avec séparation de phases. La Figure I-34-2, est une observation par MEB de ce verre. La Figure I-34-3, est le diagramme binaire entre TeO_2 et B_2O_3 annoncé par Kaschieva et *al.*[3], comme étant de type eutectique. Celui-ci est très similaire de celui de Kozhukharov et *al.* De plus, un dôme d'immiscibilité est déterminé pour des compositions ayant entre 25,5 et 92%mol de B_2O_3 .

Ces microstructures typiques à séparation de phases pourraient alors présenter un intérêt particulier pour la fabrication ultérieure de vitrocéramiques à condition de pouvoir contrôler la taille de cette démixtion à l'échelle nanométrique pour garantir une haute transparence de la vitrocéramique. De nombreux systèmes binaires avec ajout d'un troisième oxyde modificateur de réseau ont été élaborés et étudiés [6], [71]–[76]. Dans notre étude, le ternaire $\text{TeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ a été retenu pour les raisons énoncées ci-après.



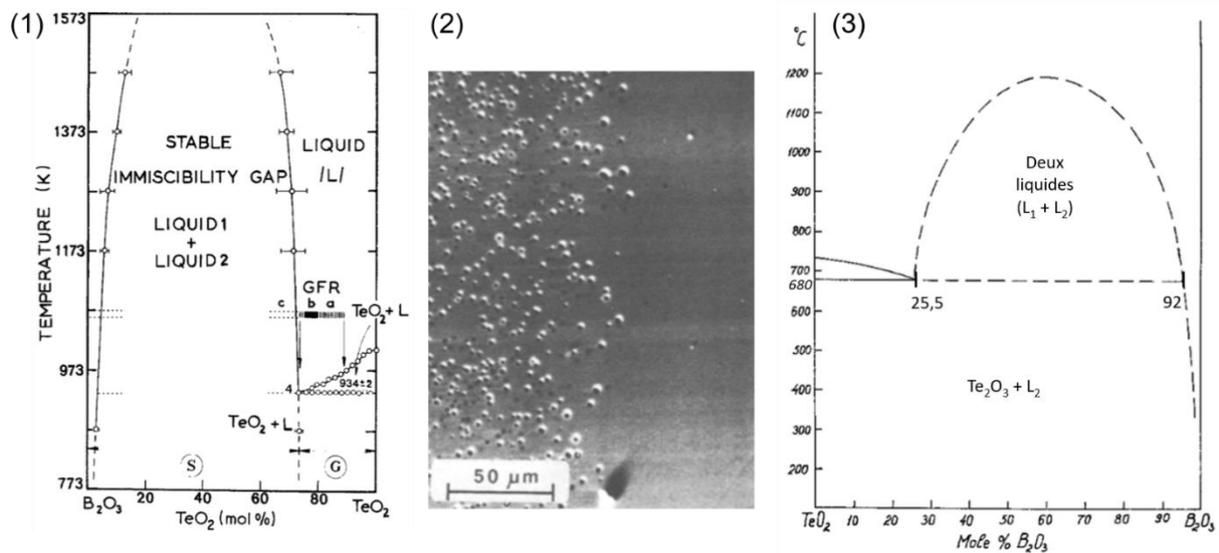


Figure I-34 : (1) Diagramme binaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, avec les différentes sous régions de GFR a, b et c, et les régions S et G respectivement d'une zone d'immiscibilité (liquide 1 + liquide 2) et de miscibilité [1].

(2) Image microscopique du verre $60\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3$ composé d'une phase riche en TeO_2 et de

séparation de phase [2]. (3) Diagramme binaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ avec la présence du dôme d'immiscibilité (L_1+L_2) et ses limites : 25,5 et 92%mol B_2O_3 [3].

Ajout de Bi_2O_3 au système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Parmi toute la littérature existante sur les verres et vitrocéramiques issus du système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, les travaux de Kaschieva et *al.* sur les systèmes $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, (où $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3$) font référence [6]. Pour les verres élaborés, ils ont principalement effectué des observations de la microstructure par microscopie électronique à transmission (MET) et une analyse structurale par spectroscopie infrarouge. En particulier, en fonction de la composition chimique, leurs données MET ont clairement révélées l'apparition d'une séparation de phases, caractérisée par la formation de gouttelettes immiscibles (qu'ils avaient déjà observée dans le binaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$). Pour la composition $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3$, ils annoncent qu'après la synthèse du verre par fusion traditionnelle dans un creuset en alumine (où seule la vitesse de refroidissement du liquide fondu est annoncée : $100^\circ\text{C}/\text{min}$), ils obtiennent un verre biphasé, composé de deux liquides non miscibles (Figure I-35). Ici, le procédé de séparation de phases correspondrait à une coexistence de deux liquides immiscibles, l'un riche en oxyde de tellure et l'autre riche en oxyde de bore. Or, si l'on se reporte aux proportions de TeO_2 et de B_2O_3 de cette composition, soit $77,8\text{TeO}_2\text{-}22,2\text{B}_2\text{O}_3$ (%mol), le ratio est hors du dôme d'immiscibilité du binaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (Figure I-35 et Figure I-34-c). Théoriquement, ils devraient alors obtenir un verre homogène, exempt de séparation de phases. Il y a donc ambiguïté entre la théorie et les résultats présents dans la littérature qui donc mérite une clarification. C'est pourquoi



l'étude du système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est d'autant plus intéressante afin de comprendre le mécanisme de séparation de phases opérant dans ce système, puis de l'utiliser ensuite pour la fabrication de vitrocéramiques transparentes. Dans cette thèse une étude systématique sera alors réalisée dans le système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, et nous nous concentrons dans un premier temps sur une composition chimique spécifique, où l'on s'attend à obtenir un verre homogène sur la base de ce qui a été publié dans [6] (Cf. Chapitre II).

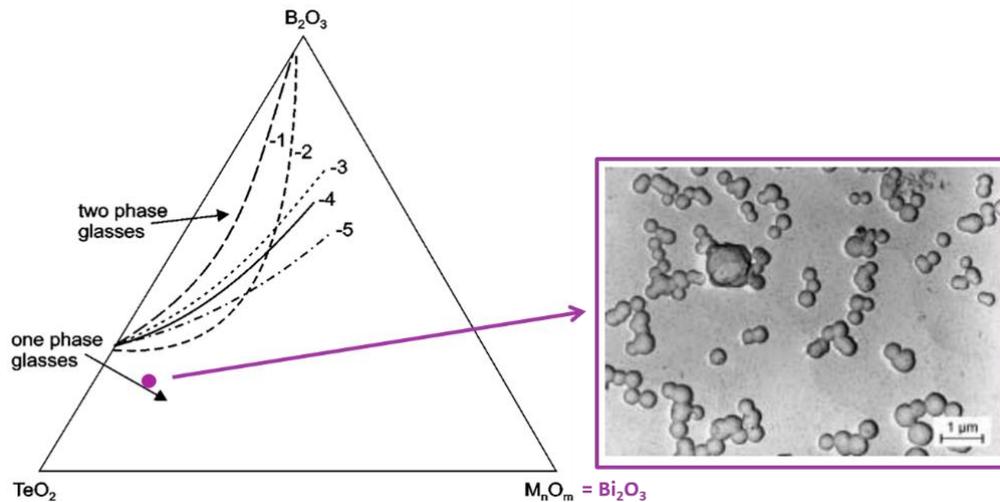


Figure I-35 : Diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_n\text{O}_m$ indiquant les zones de verres homogènes et démixés (ligne 5 pour Bi_2O_3), et la cliché TEM du verre $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%mol) (localisation de la composition représentée par le point violet) [6].

Zhao et *al.* ont eux établis le domaine de formation du verre dans le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, pour des concentrations de B_2O_3 inférieures à 40% mol. [76]. Ils se sont également intéressés à l'influence de la teneur en Bi_2O_3 sur la structure, sur la stabilité thermique du verre, ainsi que sur les propriétés optiques. Hasegawa a étudié le diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, où il a déterminé le domaine vitreux et des domaines avec séparation de phases/dévitrification (Figure I-36-a) [77]. Les verres obtenus sont denses et transparents comme le montre la Figure I-36-b, avec l'exemple de la transmission optique du verre de composition $27\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TeO}_2\text{-}55\text{B}_2\text{O}_3$. Il a également étudié les propriétés linéaires et non linéaires des verres du système, et a confirmé un haut indice de réfraction (1,98-2,12), une forte transmission dans le visible et le proche infrarouge (proche de 80%) et de fortes non linéaires d'ordre trois.



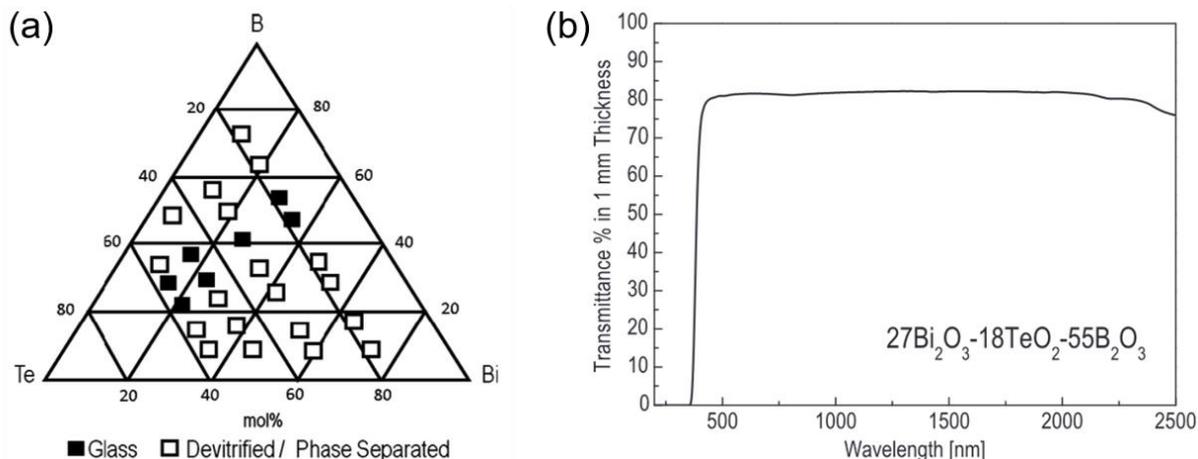


Figure I-36 : (a) Diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ avec des compositions amorphes (glass), et des compositions dévitrifiées, avec séparation de phases. (b) Exemple de transmission optique du verre de composition $27\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-18TeO}_2\text{-55B}_2\text{O}_3$ (%mol) (épaisseur de 1 mm) [77].

Kaur et *al.* ont élaboré des verres tellurites et borotellurites de bismuth de composition $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-yB}_2\text{O}_3\text{-(100-x-y)TeO}_2$ (où $x = 20\%$ mol et $y = 20, 25, 30, 35$ et 40% mol, i.e. $(80-y)\text{TeO}_2\text{-yB}_2\text{O}_3\text{-20Bi}_2\text{O}_3$), préparés par trempe à l'état fondu (conditions indiquées : fusion de 30 min à 850°C dans un creuset en platine), et ont étudié la structure par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par RMN-MAS du ^{11}B , et par spectroscopie Raman [72]. En particulier, ils ont rapporté une étude sur l'effet de l'incorporation de B_2O_3 dans le système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, qui conduit à une amélioration significative de l'aptitude à former un verre, et permet de fabriquer des verres massifs de borotellurites de bismuth clairs et transparents à des vitesses de trempes courantes. Les auteurs expliquent également qu'ils ont évité la formation de la phase cristalline de type anti-verre (matériau présentant un ordre cationique à longue distance mais avec un sous-réseau anionique très désordonné) $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [78]–[80]. Saddeek et *al.* ont étudié les propriétés structurales et élastiques, ainsi que les caractéristiques thermiques de différents verres fabriqués dans le système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ils ont montré qu'il était possible de transformer les unités structurales $[\text{TeO}_3]$ en $[\text{TeO}_4]$, et d'augmenter la compacité et la rigidité en augmentant la quantité d'oxyde de bismuth [81]. Récemment, Shaaban et *al.* ont produit par la méthode de fusion / trempe des échantillons de verre avec les compositions suivantes $(90-x)\text{TeO}_2\text{-10B}_2\text{O}_3\text{-xBi}_2\text{O}_3$, et où $40 \leq x \leq 80\%$ mol [82]. Par un traitement thermique contrôlé, ils ont préparé des vitrocéramiques avec la phase cristalline cubique nanométrique $\text{BiTe}_3\text{O}_{7,5}$, qui coexiste avec TeO_2 et Bi_2O_3 . Les microstructures finales des vitrocéramiques ont été observées par TEM et les auteurs ont montré que la taille des cristaux variait de 65 nm à 350 nm, en fonction de la composition. Des verres de borotellurites de bismuth dopés au Sm^{3+} ont également été synthétisés, et leurs propriétés de photoluminescence ont été étudiées par Lakshmi et *al.* [83]. Amat et *al.* ont eux étudié les caractéristiques spectroscopiques de compositions



vitreuses $[(\text{TeO}_2)_{0.7}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.3}]_{1-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$, (i.e. $(100-x)(70\text{TeO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3)-x\text{Bi}_2\text{O}_3$) avec l'influence de la teneur en Bi_2O_3 sur les propriétés structurales et optiques [84]. De plus, ils montrent que la distance moyenne bore-bore diminue lorsque la concentration en Bi_2O_3 augmente. D'autre part, Azuraida et *al.* ont étudié et comparé les systèmes $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ avec les mêmes quantités d'ajout d'oxydes de bismuth et de baryum [73]. Leurs résultats, montrent une augmentation de la densité des verres et une diminution de la bande interdite optique avec l'augmentation de la quantité des oxydes de bismuth et de baryum, et également avec le remplacement de l'oxyde de baryum par celui de bismuth.

Par ailleurs, il est à noter que des systèmes quaternaires à base de $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ existent. [85]–[92]. Parmi les travaux existants, on peut citer ceux de Zhou et *al.* sur les nouveaux verres obtenus dans le système $\text{TeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [85], ou encore de Sayyed, qui a publié sur la modification des propriétés de protection contre les radiations des verres de borotellurite de zinc avec l'ajout d'oxyde de bismuth [86].

Les vitrocéramiques du système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Dans cette thèse, nous nous intéresserons à la fabrication de nouvelles vitrocéramiques, obtenues par le procédé de séparation de phases, et contenant, entre autres, les phases non-centrosymétriques. Pour chacune des compositions étudiées, les observations de nanostructures et les analyses chimiques locales, nous permettront d'étudier la cristallisation partielle et de fournir des explications sur les mécanismes de démixtion chimique pouvant avoir lieu. Dans la littérature, seuls quelques articles traitent de la synthèse des vitrocéramiques dans ces systèmes [82], [91], [92], si l'on exclut l'obtention non contrôlée de la phase anti-verre $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [72], [85]. La phase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, est une phase cubique, appartenant au groupe d'espace (Fm-3m), de type fluorine, présentant un très fort désordre du sous-réseau anionique [78]–[80]. Finalement, plusieurs phases cristallines oxydes contenant les éléments chimiques, bismuth, bore et tellure sont rencontrées. Cependant, les trois ne se mélangent pas et ne permettent pas de former ensemble une phase cristalline. Ainsi, on rencontre souvent les phases cristallines suivantes, qui sont des oxydes de bismuth de tellure, ou des oxydes de bismuth et de bore :

- $\text{BiTe}_3\text{O}_{7,5}$, de structure cubique (Fm-3m) [82] ;
- $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, de structure orthorhombique (Pbcn) [93]–[95] ;
- Bi_2TeO_5 , de structure orthorhombique (Abm2) [96] ;
- BiB_3O_6 , de structure et monoclinique (C_2) [97].

Ces deux dernières phases cristallines, Bi_2TeO_5 et BiB_3O_6 , qualifiées de non-centrosymétriques sont susceptibles d'être rencontrées dans le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}$



Bi_2O_3 . Celles-ci ne contiennent donc pas de centre de symétrie, présentent des propriétés de non linéarités d'ordre 2 intéressantes, et confèrent ainsi la propriété de SHG. En 1998, Halasyamani et *al.* rédigent un article regroupant plus de 500 oxydes non centrosymétriques en indiquant leur propriété en fonction de leur symétrie et classe cristalline [98]. Ces matériaux non centrosymétriques présentent un intérêt particulier en raison de leurs propriétés spécifiques, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, et le comportement optique non linéaire de second ordre. C'est notamment cette dernière propriété qui est visée dans ces travaux de recherche.

Les cristaux non centrosymétriques, notés NCS, sont classés par symétrie selon Glazer *via* une représentation schématique illustrée en Figure I-37, où les propriétés d'énantiomorphisme, d'activité optique, de piézoélectricité et de pyroélectricité sont indiquées. Ce schéma permet d'identifier quelle(s) propriété(s) peut/peuvent découler de la symétrie des matériaux. Les phases cristallines Bi_2TeO_5 et BiB_3O_6 , possiblement au sein du ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, font donc partie de cette liste de plus de 500 oxydes.

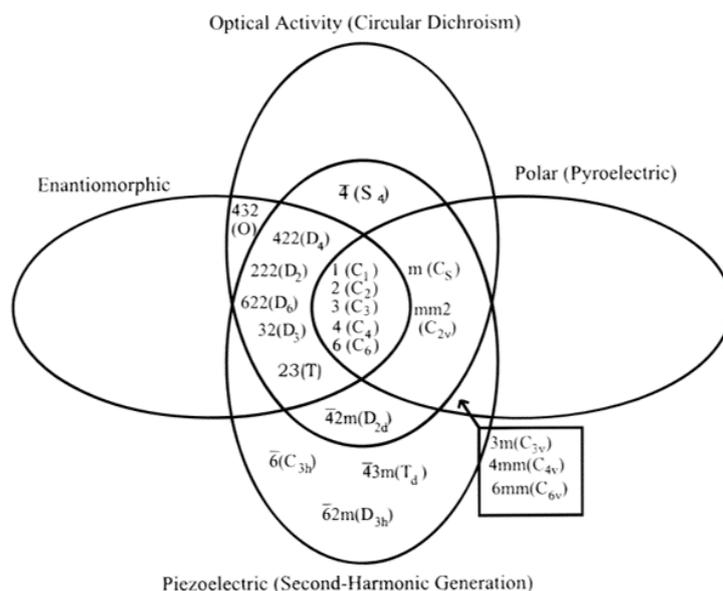


Figure I-37 : Inter-relations des classes de cristaux non-centrosymétriques (NCS) dans les symboles Hermann-Mauguin et Schoenflies. [98]

D'une part, Bi_2TeO_5 est une phase cristalline orthorhombique appartenant au groupe d'espace $\text{Abm}2$, soit le groupe ponctuel « $\text{mm}2$ » de la Figure I-37. Cette phase est alors propice aux propriétés de pyroélectricité, de piézoélectricité et de génération de seconde harmonique (SHG). En effet, plusieurs travaux ont été conduits, sur l'étude de la structure et de la non linéarité optique [96], [99]–[101]. Mercurio en 1983, a décrit la structure cristalline avec notamment la relation avec la structure fluorine de ce matériau piézoélectrique [96]. En 2001, Kang Min et *al.* [101] synthétisent un massif de Bi_2TeO_5 et caractérisent notamment l'amplitude de la non linéarité optique d'ordre deux, à l'aide d'un montage utilisant une



source laser de l'onde fondamentale à 1064 nm. Les mesures sont faites sur des échantillons pulvérulents, avec différentes tailles de particules après broyage et tamisage, et placées dans des capillaires (utilisation de la technique dite de « Kurtz – Perry » [102]). L'intégralité du rayonnement de la lumière verte (532 nm) émise par les poudres est finalement collectée. La susceptibilité d'optique non linéaire de Bi_2TeO_5 est évaluée à 9,56 pm/V, soit 300 fois plus élevée que celle du quartz (SiO_2).

D'autre part, le borate de bismuth BiB_3O_6 [97], est une phase cristalline monoclinique du groupe d'espace C_2 (au centre de la Figure I-37). Cette phase est donc propice à toutes les propriétés énoncées : pyroélectricité, piézoélectricité, énantiomorphisme... Les matériaux de cette catégorie sont chiraux, polaires, optiquement actifs et présentent des propriétés de SHG. En effet, plusieurs études ont montré la non linéarité optique de second ordre de BiB_3O_6 [103], [104]. C'est en 1982, que Liebertz a fait croître le premier cristal de BiB_3O_6 [105]. Pour cela, il a utilisé le système binaire Bi_2O_3 - B_2O_3 avec la fusion d'une composition comprenant entre 29,4 et 32,9% de B_2O_3 à 981 K. Ghotbi et *al.* dans les années 2000 [104], ont montré une génération efficace de deuxième harmonique dans toute la gamme de transparence de BiB_3O_6 , mais également une génération efficace d'impulsions femtosecondes à taux de répétition élevé accordables sur la gamme 375-430 nm dans le bleu, et ce à des puissances moyennes allant jusqu'à 830 mW et des efficacités supérieures à 50 %. Pour cela, ils ont utilisé un laser Ti Saphir avec des impulsions d'environ 130 fs à un taux de répétition de 76 MHz, une puissance moyenne allant jusqu'à 1,8 W sur une plage accordable de 750 à 950 nm. Les auteurs affirment aussi que BiB_3O_6 est un matériau non linéaire très attrayant pour la conversion de fréquence des impulsions femtosecondes dans le visible et l'UV.

L'objectif du Chapitre II est donc double. Dans un premier temps, il porte sur la fabrication de nouvelles vitrocéramiques dans le système TeO_2 - B_2O_3 - Bi_2O_3 . Dans un second temps, l'étude sera ciblée sur les phases non-centrosymétriques évoquées précédemment. Tout d'abord, le travail sera axé sur la recherche de la cristallisation de la phase Bi_2TeO_5 , puis pour d'autres plus riches en oxyde de bore, avec la recherche de la cristallisation de la phase BiB_3O_6 .

Jusqu'à cette partie, les deux types de matériaux transparents évoqués sont le verre et la vitrocéramique. Une vitrocéramique est composée d'une phase vitreuse (souvent qualifiée de matrice vitreuse) au sein de laquelle est disséminée une (ou plusieurs) phase(s) cristallisée(s). Elle peut être fabriquée à partir de verre selon plusieurs méthodes qui ont été évoquées précédemment. L'avantage des vitrocéramiques par rapport aux verres, est l'augmentation drastique des propriétés mécaniques. La présence d'une phase cristalline peut quant à elle introduire de nouvelles propriétés optiques. L'ensemble de ces avantages sur le verre, permet donc aux vitrocéramiques d'être préférées dans certains domaines



d'applications. Enfin, il existe un autre type de matériaux, totalement cristallisé et transparent : il s'agit des céramiques transparentes. Cette dernière famille de matériaux sera aussi d'intérêt dans le cadre de cette thèse et est présentée dans la partie suivante.

I.4. Céramiques transparentes

I.4.1. Définitions et propriétés

Les matériaux céramiques font partie du monde de l'Homme depuis des siècles. Depuis la confection de céramiques traditionnelles, comme des vases en argile dans l'Antiquité, jusqu'aux céramiques techniques allant des pièces aéronautiques aux matériaux biocompatibles comme, par exemple, les implants de sternum conçus et fabriqués à Limoges [106], les céramiques représentent aujourd'hui une grande diversité de matériaux et couvrent un large panel d'applications. Pour les céramiques transparentes, les applications les plus importantes sont : les systèmes laser, le blindage, la scintillation, ou encore le luxe [7]. Ces céramiques peuvent être classées en deux catégories, les céramiques transparentes dites « passives », présentent dans les applications de blindage ou de fenêtre ; et les céramiques transparentes dites « actives », utilisées en tant que scintillateur ou encore composant de systèmes lasers.

Une céramique est un matériau inorganique polycristallin composé d'une multitude de grains et de joints de grains. Une céramique transparente se caractérise par sa capacité à transmettre la lumière. La fabrication d'une céramique massive nécessite la compaction, puis consolidation et densification de poudres précurseurs. Dernière étape plus communément appelée : frittage. Une céramique contient toujours un certain pourcentage de porosité. La particularité d'une céramique transparente sera justement d'être totalement densifiée, de manière à supprimer la diffusion de la lumière et atteindre la transmission théorique du matériau.

Il est vrai que pour fabriquer des céramiques massives transparentes, le frittage d'une poudre cristalline est la technique la plus répandue. Néanmoins, il existe une voie de synthèse de céramique massive (non transposable ici) ne passant pas par la densification de poudres céramiques, mais par une cristallisation complète du verre. En effet, en 2012, Allix et *al.* ont montré pouvoir obtenir des céramiques transparentes BaAl_4O_7 par cristallisation complète d'un verre dense de même composition chimique [107], [108]. Cette voie a notamment été appliquée aux matériaux tellurites (Te^{4+}) et non aux tellurates (Te^{6+}) puisque ces derniers ne peuvent pas à être synthétisés à l'état vitreux. En effet, Bertrand et *al.* ont réalisé une céramique transparente, $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$, par cristallisation totale du verre de composition chimique $75\text{TeO}_2\text{-}12.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (NBT) [18]. La composition céramique



sélectionnée pour notre étude appartenant à la famille des tellurates, cette méthode ne pourra alors pas être utilisée ; les céramiques densifiées seront donc produites par frittage de poudres.

Les premiers travaux réalisés sur les céramiques transparentes datent des années 1950, avec notamment les premières céramiques transparentes d'alumine polycristallines présentées en 1959 [109]. Depuis, de nombreuses céramiques transparentes ont pu être répertoriées et classées dans différentes familles [7] : les oxydes simples (dont Al_2O_3 , ZrO_2 , les sesquioxides (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Lu_2O_3) et MgO) ; les oxydes complexes (grenat comme le YAG et spinelle comme MgAl_2O_4) ; les céramiques ferroélectriques électro-optique (ex : PLZT $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3)$) ; la mullite ; les oxydes avec une structure pyrochlore (ex : $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). De nombreuses études sont ici recensées, de manière non exhaustive : Al_2O_3 [109], [110], MgAl_2O_4 [111], ZnGa_2O_4 [112], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [113], KNbTeO_6 [114], $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [115].

La famille des grenats, est une des plus populaires dans le domaine de l'optique pour la fabrication de monocristaux et de céramiques transparentes, dont la structure cristalline cubique élimine les phénomènes de biréfringence et ne nécessite pas de contrôler de manière excessive la taille des grains. De plus, si les céramiques transparentes sont bien denses (i.e. exemptes de porosités) leur transmittance expérimentale peut se révéler extrêmement proche de celle mesurée dans le cas de monocristaux. Par ailleurs, les grenats ont de nombreuses propriétés intéressantes, telles que de nombreuses émissions de lumière (divers dopages par des ions de terres rares sont facilités par cette structure cristalline), d'excellentes conductivités thermiques, de bonnes résistances mécaniques, ou encore de faibles dilatations thermiques. Cet éventail de propriétés leur confère une bonne résistance aux chocs thermiques, ce qui est nécessaire aux matériaux utilisés dans le domaine de l'optique, et notamment des lasers, puisqu'ils sont fortement soumis à des variations de température. La formule générale d'un grenat est de type $\text{A}_3\text{B}_5(\text{CO}_6)_2$ (notée aussi : $\text{A}_3\text{B}_2(\text{CO}_4)_3$) où A, B et C sont des cations présentant des coordinences différentes, respectivement [8], [6], et [4].

La céramique transparente de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) est le grenat, de structure cubique, le plus connu et de nos jours le plus utilisé dans le domaine de la photonique, notamment pour les lasers solides, où le YAG dopé par des ions néodyme (Nd^{3+}) a été le premier milieu amplificateur céramique développé dans les années 1990 [116], [117]. D'un point de vue structural, les ions Y^{3+} et Al^{3+} sont respectivement en coordinence 12 et 6 (ou 4). Des fragments de la structure cristalline du YAG sont présentés en Figure I-38-a. En outre, ces deux cations peuvent être substitués par des ions actifs, comme le Ce^{3+} [118], Cr^{3+} , Yb^{3+} ou encore le Nd^{3+} , afin de conférer des propriétés de luminescence au grenat. Par ailleurs, il



existe deux autres phases composées d'yttrium et d'aluminium, qui sont l'oxyde d'yttrium et d'aluminium monoclinique noté YAM, et la pérovskite noté YAP. Leur obtention dépend de la stœchiométrie entre les deux oxydes mais également de la température, comme l'illustre le diagramme binaire en Figure I-38-b.

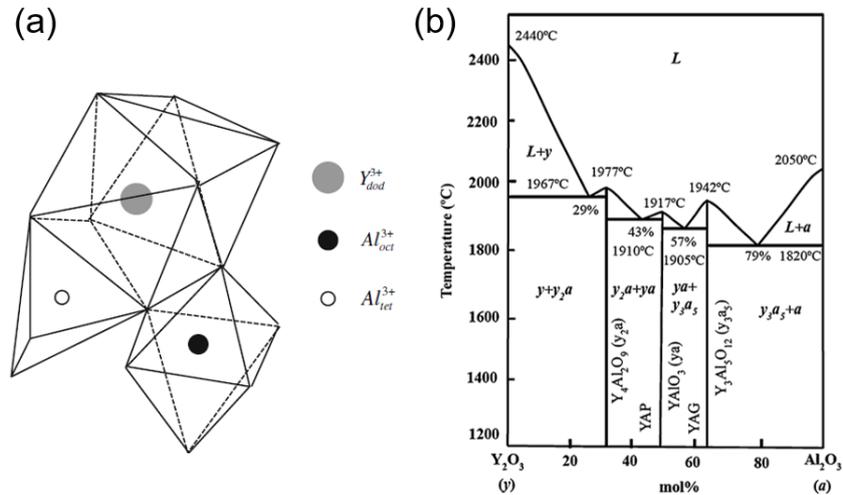


Figure I-38 : (a) Fragments de la structure cristalline du YAG avec l'atome Y³⁺ en symétrie dodécaèdre, et Al³⁺ en symétrie octaédrique et tétraédrique. (b) Diagramme de phase de Y₂O₃ et Al₂O₃ avec la formation de la phase YAG [7].

Dans la littérature, plusieurs grenats sont répertoriés. Une partie est listée dans le Tableau I-1 ci-dessous (avec dopage au Ce³⁺) en fonction de leur application [119]. On peut également citer : Tm₃Al₅O₁₂ [7], Cd₃Te₂Co₂ZnO₁₂, Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) [120], mais aussi Ca₃Zn₃Te₂O₁₂ et ses dérivés Ca₃Te₂Co₂ZnO₁₂, Cd₃Zn₃Te₂O₁₂ [121].

La structure grenat sélectionnée dans cette étude est le tellurate Ca₃Zn₃Te₂O₁₂ (celle-ci sera présentée plus loin).



Tableau I-1 : Liste non-exhaustive des céramiques de type grenat et de leurs applications orientées vers l'émission et la conversion de lumière [119].

| Application | Chemical composition | Application | Chemical composition |
|-----------------|---|---------------------|---|
| w-LED phosphors | $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $Y_3Al_4GaO_{12}:Ce^{3+}$ $Y_3Sb_2Al_3O_{12}:Ce^{3+}$ $Y_3Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x:Ce^{3+}$ ($x = 0.1$) $Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}:Ce^{3+}$ $CaLu_2Mg_2(Si,Ge)_3O_{12}:Ce^{3+}$ $CaLu_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$ $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}:Ce^{3+}$ $MgY_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$ | w-LED phosphors | $Lu_3(Al,Mg)_2(Al,Si)_3O_{12}:Ce^{3+}$ $Ca_2GdZr_2(AlO_4)_3:Ce^{3+}$ $Ca_2LaZr_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ $Ca_3Hf_2SiAl_2O_{12}:Ce^{3+}$ |
| | | Scintillators | $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $Tb_{2.2}Lu_{0.8}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$ $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ |
| | | Afterglow phosphors | $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ $Y_3Sc_2Ga_{3-x}Al_xO_{12}:Ce^{3+}$ $Mg_3Y_2(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{12}:Ce^{3+}$ |

I.4.2. Procédés de fabrication des céramiques transparentes

L'obtention d'une céramique transparente massive nécessite plusieurs étapes : la synthèse et l'optimisation de la poudre céramique, la mise en forme, le frittage et la finition de la pièce comme le montre la Figure I-39.

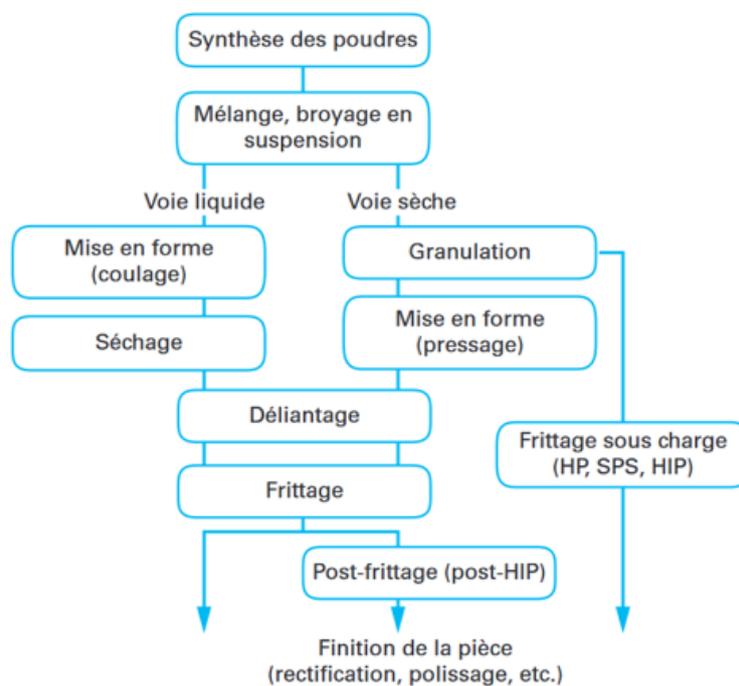


Figure I-39 : Schéma général décrivant les diverses étapes lors de la fabrication des céramiques [122].

Dans le cas des céramiques transparentes, il est primordial de limiter au maximum la formation de défauts microstructuraux. C'est pourquoi, il est nécessaire d'apporter une attention particulière à l'étape préalable de synthèse des poudres qui a un impact drastique sur les étapes ultérieures de mise en forme et de frittage. La composition chimique et la pureté de la poudre doivent alors être rigoureusement étudiées et contrôlées. Ensuite, la taille des particules doit être submicronique, voire idéalement nanométrique. Ainsi, plus la

taille diminuera, plus le taux de densification augmentera, ce qui limitera par la suite la présence de porosité. La distribution granulométrique de la poudre doit être monodisperse et exempt d'agglomérats afin d'avoir une densification homogène de l'échantillon. Pour finir, la morphologie des grains de poudre se doit d'être régulière, et de préférence sphérique.

Ci-dessous sont présentées les différentes méthodes de synthèse de poudres céramiques utilisant la voie solide ou liquide.

I.4.2.1. Synthèse de poudres : voie solide et voie liquide

Synthèse de poudre à travers la voie solide

La voie solide ou réaction à l'état solide (ou encore solide-solide), correspond au traitement thermique de poudres précurseurs. Les précurseurs employés sont majoritairement des carbonates, des oxydes, des hydroxydes ou encore des nitrates. Ce procédé de synthèse permet l'obtention de poudre pure et homogène et ce en grande quantité. Cependant, il nécessite l'utilisation de hautes températures, ce qui conduit à des poudres présentant souvent une granulométrie multi-micronique. Afin d'obtenir des poudres adaptées (c'est-à-dire pouvant être densifiées ultérieurement), il sera souvent nécessaire de réaliser des broyages intermédiaires des poudres (réduction granulométrique et homogénéisation). Outre le temps nécessaire pour ces broyages souvent multiples, ces derniers peuvent aussi conduire à l'introduction d'impuretés (liées aux billes et jarre de broyage par exemple), ce qui constituera alors de futures sources de diminution de la transparence. La voie solide reste malgré cela la plus utilisée à l'heure actuelle car son coût économique reste faible.

Synthèse de poudre à travers la voie liquide

Plusieurs voies chimiques en phase liquide ont permis de synthétiser des poudres précurseurs pour céramiques transparentes. Cette voie de synthèse est généralement plus coûteuse que la voie précédente, mais permet l'obtention de poudre submicronique sans étape de broyage après synthèse. Cette taille de poudre est un critère indispensable pour viser la transparence. Il s'agit donc d'une voie assez répandue, notamment pour la fabrication de YAG où les procédés les plus connus sont : la co-précipitation [118], [123], la voie sol-gel [124], le spray-pyrolyse [125], la combustion [126].

La co-précipitation utilise majoritairement des solutions de sels précurseurs comme des nitrates, carbonates, chlorures ou encore des sels d'ammonium. Ces derniers sont mis en solution, puis les conditions physico-chimiques sont modifiées, par exemple par modification du pH ou de la température de la solution, afin de former un précipité. Celui-ci est ensuite lavé, filtré et séché, et enfin calciné. La co-précipitation permet une meilleure homogénéité chimique grâce à la mise en solutions des cations, la production de poudre de haute pureté,



de granulométrie très fine et peu agglomérée. C'est pourquoi, cette méthode est particulièrement prisée pour synthétiser du YAG dopé par les ions terres rares pour des applications optiques [118], [123].

Par ailleurs, la voie sol-gel nécessite elle aussi des précurseurs liquides, souvent sous forme d'alkoxydes ou de nitrates. Les précurseurs réagissent ensemble en formant un réseau polymérique sous forme de gel. Ce gel est ensuite traité thermiquement pour pouvoir former la phase cristalline souhaitée. La poudre obtenue est généralement très pure mais assez agglomérée. La voie sol-gel a également été utilisée pour synthétiser du YAG [124].

Le procédé de spray pyrolyse débute par une étape d'atomisation d'une solution de précurseurs en fines gouttelettes par un nébuliseur ultrasonique. Ensuite, un gaz porteur transfère ces gouttelettes vers un four, un laser ou une flamme pour convertir thermiquement les précurseurs en nanoparticules pures, sphériques et sans agglomérat. Cette méthode d'élaboration de poudres céramiques a permis la fabrication de plusieurs céramiques transparentes, tels que les deux exemples suivants. La première céramique transparente fabriquée par cette voie est réalisée par LCR Thomson en 1974 et est obtenue par frittage naturel d'une pastille compactée de poudre de PLZT ($\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09}\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$) [127]. Plus récemment, cette voie a, entre autres, permis l'élaboration de céramique transparente de MgAl_2O_4 [125].

I.4.2.2. Mise en forme

Afin de limiter la porosité dans la céramique finale et de tendre vers une densification complète, il est nécessaire de commencer par produire un compact de poudre avec un empilement régulier et homogène avant l'étape de frittage. C'est là qu'intervient l'étape de mise en forme. Celle-ci peut être réalisée en voie sèche ou en voie liquide.

La voie sèche regroupe l'ensemble des méthodes de pressage, c'est-à-dire par application d'une force mécanique sur la poudre préalablement déposée dans un contenant de type matrice. Les différents pressages se distinguent par l'orientation de la pression :

- Le pressage uniaxial où une pression est appliquée sur deux pistons entre lesquels sera compactée la poudre qui se trouve dans une matrice métallique ;
- Le pressage isostatique où la poudre placée dans une gaine déformable et étanche subit une pression provoquée par un fluide dans les 3 directions de l'espace. La poudre peut être déposée telle quelle dans le contenant, ou bien sous forme de granules produits par atomisation.

La voie liquide concerne les différents types de coulage réalisés *via* une suspension dans le but de favoriser la mobilité des particules lors de la mise en forme. Contrairement à la voie



sèche, la taille et la forme des pièces souhaitées ne sont pas limitées par le matériel utilisé, et les pièces obtenues peuvent présenter des microstructures plus homogènes. Il s'agit donc de la voie la plus prisée pour la fabrication de céramiques transparentes. Plusieurs techniques de coulage existent dont les plus courantes sont :

- Le coulage sur moule poreux, le plus souvent sur plâtre, où la pression capillaire du moule engendre une force de succion et permet la formation d'une pièce crue sur le moule. Ce coulage est le plus répandu, notamment pour la fabrication de céramiques traditionnelles telles que la porcelaine (Figure I-40-a) ;
- Le coulage sous pression, où une pression est exercée sur la suspension afin de forcer le solvant à traverser une membrane poreuse. De la même manière que précédemment, une pièce crue est formée sur la membrane (Figure I-40-b) ;
- Le coulage en bandes, où des bandes crues sont faites sur un support par raclage de la suspension *via* une lame, puis séchées et assemblées par thermocompression pour former une pièce crue. Avec ce coulage, la taille des pièces n'est pas limitée et l'assemblage de bandes de compositions chimiques différentes peuvent permettre la fabrication de matériaux multi-compositions (Figure I-40-c) [128].

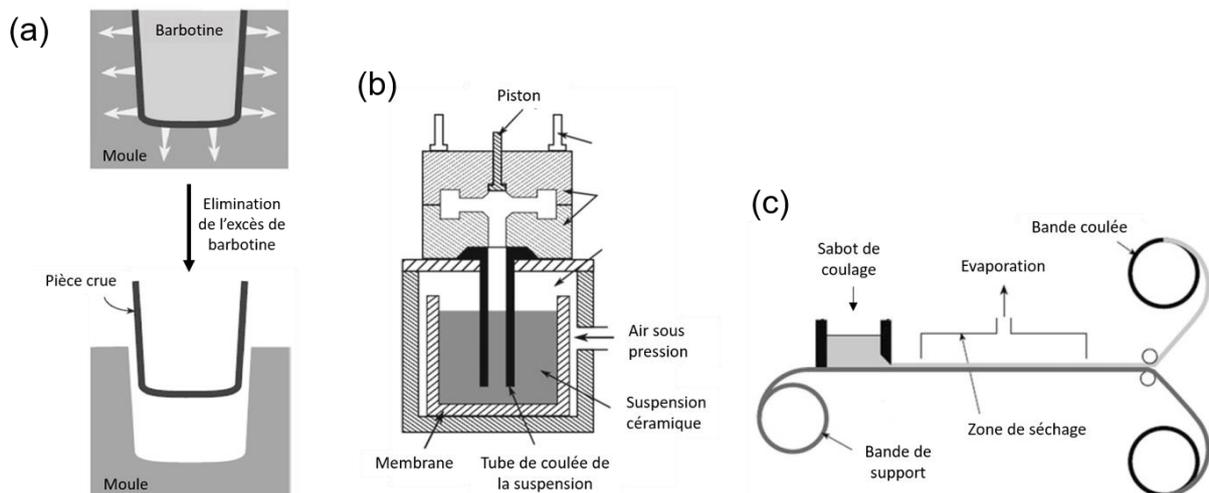


Figure I-40 : Représentations schématiques des procédés de : (a) coulage en moule poreux, (b) coulage sous pression et (c) coulage en bande [7].

I.4.2.3. Frittage d'une céramique transparente

Le frittage est un cycle thermique correspondant à la consolidation, d'un matériau pulvérulent ou sous forme de compact, dans le but de densifier le matériau en tendant vers une porosité nulle. Le frittage rassemble plusieurs phénomènes se produisant en parallèle et en concurrence les uns avec les autres : la consolidation, la densification, le grossissement granulaire et les réactions physico-chimiques. Ces phénomènes sont gouvernés par



l'intervention de mécanismes de frittage, et plus précisément des chemins de diffusion comme représenté en Figure I-41. Les mécanismes de frittage permettant la coalescence des grains et la réduction de la porosité sont numérotés de 1 à 6 et relient la surface, le volume des grains, et les joints de grains. Pour contrôler au mieux chacun d'entre eux, il est nécessaire d'adapter les conditions de frittage suivantes : la température, la pression appliquée, la durée et l'atmosphère de frittage.

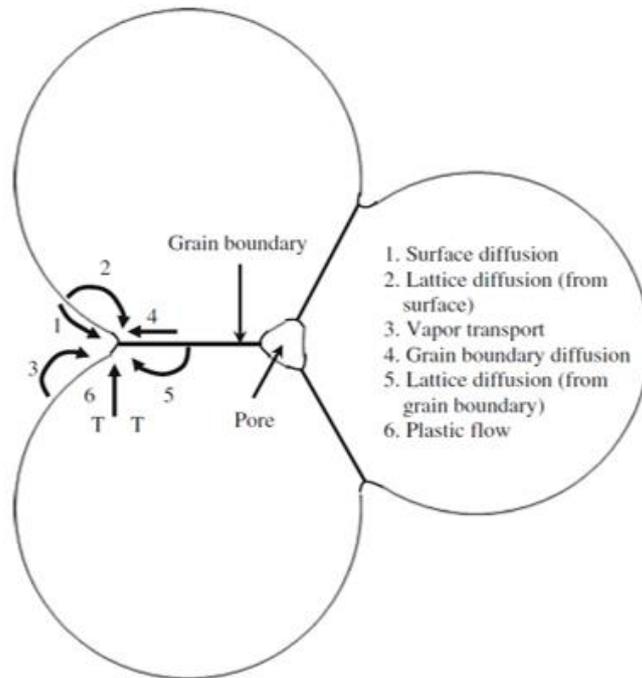


Figure I-41 : Représentation schématique des mécanismes permettant le frittage : 1- diffusion en surface à partir de la surface ; 2- diffusion en volume à partir de la surface ; 3- transport en phase vapeur depuis la surface ; 4- diffusion aux joints de grains ; 5- diffusion en volume à partir des joints de grains ; 6- écoulement plastique [7], [129].

Dans le cas des céramiques transparentes, la présence de porosité et/ou de joints de grains pas assez fins, engendrent une forte diffusion de la lumière, et altère drastiquement la transparence du matériau. Il est donc nécessaire de les limiter la porosité au maximum. Pour cela, deux techniques de frittage sont préconisées : le frittage naturel avec des conditions bien particulière (atmosphère de gaz contrôlée, sous vide), et le frittage sous pression.

Le frittage naturel se doit d'être réalisé sous atmosphère de gaz contrôlée, afin de limiter le transport de matière par diffusion et donc la création de porosité interne. Ce frittage est peu utilisé à cause de son coût assez important. Utiliser un gaz ou un vide poussé comme atmosphère, engendre une réduction de la pression du gaz présent dans les pores fermés. Par exemples, des céramiques de YAG et d'yttrine ont pu être densifiées sous atmosphère d'oxygène à des températures comprises entre 1500 et 1700°C pendant 3 à 8h [130], et des



céramiques de YAG totalement denses ont pu être fabriquées de 1600 à 1850°C, pendant 5h [113].

Le frittage sous pression est aussi une alternative intéressante pour l'élimination de la porosité, impliquant l'application d'une charge durant le traitement thermique, engendrant généralement une diminution de la température de frittage à cause d'une augmentation de la cinétique de densification. Il existe deux catégories de frittage sous pression : charge uniaxiale et charge isostatique.

D'une part, le frittage sous charge uniaxiale, où la pression est appliquée sur les pistons de la matrice (généralement en C, WC ou SiC) où se trouve la poudre. Il en existe plusieurs types dont :

- Le frittage Hot Pressing (HP), où la charge est appliquée à travers une presse hydraulique et le chauffage *via* des composants chauffants autour de la matrice ;
- Le frittage non conventionnel Spark Plasma Sintering (SPS), sa particularité est sa source de chaleur qui est produite par l'action d'un courant électrique traversant deux électrodes conductrices entre lesquelles se trouvent les pistons en graphite et l'échantillon. De plus, un chauffage par effet joule est généré *via* le moule qui correspond à une matrice en graphite. Le montage est présenté en Figure I-42. Plusieurs céramiques transparentes ont été obtenues par ce type de frittage comme par exemple : $Gd_2Zr_2O_7$ [131], $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) [132], $Yb, Ho : Y_2O_3$ [133], $ZnGa_2O_4$ [112], $Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4$ [134], et justement aussi un matériau tellurate : le $KNbTeO_6$ [114].

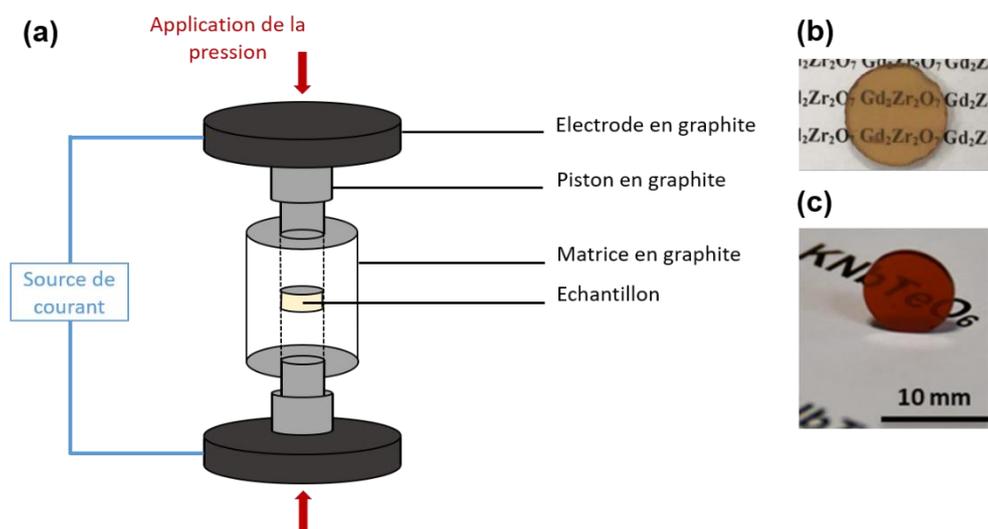


Figure I-42 : (a) Schéma du montage de frittage Spark Plasma Sintering, avec l'échantillon de poudre céramique contenu dans la matrice dont les pistons sont calés grâce à deux plaques cylindriques (électrodes) en graphite, où est appliquée la pression et à travers desquelles le courant électrique circule. Photographies (b) de la céramique $Gd_2Zr_2O_7$ [131] et (c) de la céramique $KNbTeO_6$ [114].

D'autre part, il y a aussi le frittage sous charge isostatique, où la pression est appliquée par la présence d'un gaz. Il s'agit du frittage Hot Isostatic Pressing (HIP), où une pièce céramique pré-frittée présentant de la porosité fermée (densité > 96%) est placée à l'intérieur de l'enceinte du HIP pour effectuer un traitement de densification supplémentaire à celui de pré-frittage, ce qui permet l'élimination de cette porosité fermée. Par exemple, une céramique transparente de Lu_2O_3 dopé Yb^{3+} a été obtenue par frittage HIP après un frittage sous vide sans pression [135]. En effet, l'application d'un frittage HIP après une densification au SPS permet d'améliorer la transparence comme le montre l'exemple de la céramique spinelle d'aluminate de magnésium polycristalline (PMAS) [136]. Ce post-frittage HIP permet concrètement de venir « fermer » et donc éliminer totalement (ou quasi-totalement) la porosité résiduelle.

Par ailleurs, le frittage micro-ondes est également un frittage non conventionnel qui fait intervenir une onde électromagnétique (fréquence = 2,45 GHz) interagissant avec une pièce crue. Cette pièce absorbe une partie ou la totalité des ondes et s'échauffe, ce qui permet de limiter le grossissement granulaire grâce à un frittage dont la montée en température peut aller jusqu'à 1000°C/min. Entre autres, ce frittage a été utilisé pour fabriquer des céramiques transparentes de YAG:Nd [137], de Y_2O_3 :Dy [138], mais également de MgAl_2O_4 [139].

Dans ce projet de thèse, le choix s'est porté sur l'utilisation du frittage non conventionnel SPS pour essayer de fabriquer une céramique grenat massive tellurate la plus transparente possible.

I.4.3. La structure grenat étudiée : la Yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$

Comme évoqué précédemment, la structure de type grenat présente de nombreux avantages pour les domaines d'applications optiques. Parmi la famille des oxydes de type grenat, certains restent de nos jours encore très peu étudiés. C'est le cas du composé $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, nommé Yafsoanite, qui fera l'objet d'étude du chapitre III. Par ailleurs, il est important de souligner qu'au sein de l'IRCER, nous sommes intéressés par les composés tellurites et tellurates : or, le composé $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ correspond justement à un grenat tellurate (constitué de Te^{6+}).

C'est en 1968, que le composé $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ est mentionné pour la première fois par Kasper et *al.* [121]. Dans cette étude, les auteurs décrivent plusieurs structures grenats tellurates de zinc, et évoquent brièvement leurs conditions de synthèse : 1h à 1050°C pour $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (poudre blanche, avec un paramètre de maille de 12,58 Å). Ensuite, en 1982, Kim et *al.* annoncent la découverte d'un minéral de formule chimique $(\text{Zn}_{1,38}\text{Ca}_{1,36}\text{Pb}_{0,26})_3\text{TeO}_6$, qu'ils nomment Yafsoanite [140]. En 1984, Rozdestvenskaja et *al.* ont étudié le matériau et déduit, entre autres, que le Pb était essentiellement concentré sur la



position du Ca, et plusieurs des caractéristiques de la détermination de la structure portaient à confusion. C'est pourquoi la structure cristalline a été réexaminée et expliquée par Jarosch et Zemmanen en 1989 [8]. D'un point de vue structural, chaque maille est composée de 8 motifs, et les cations présentent différentes coordinences : 8 pour Ca^{2+} (cube déformé), 4 pour Zn^{2+} (tétraèdre), 6 pour Te^{6+} (octaèdre), comme le montre la représentation de cette structure en Figure I-43.

D'un point de vue optique, l'indice de réfraction de ce grenat est annoncé à 1,8, soit équivalent à celui du YAG. Cette donnée est présente seulement dans un document de *Mineral Data Publishing* datant du début du 21^{ème} siècle, aucune précision n'est apportée sur la longueur d'onde de mesure [141]. Par ailleurs, il est intéressant de souligner que la densité de $5,095 \text{ g/cm}^3$ est supérieure à celle du YAG ($4,56 \text{ g/cm}^3$), ce qui est favorable dans le cadre de recherches futures pour des matrices adaptées pour la scintillation. En effet, un matériau scintillateur doit bien entendu convertir les rayonnements ionisants en lumière visible, mais aussi dans le même temps, arrêter ces derniers. Finalement, les caractéristiques principales du grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ annoncées par la fiche PDF 04-007-0234 sont présentées dans le Tableau I-2.

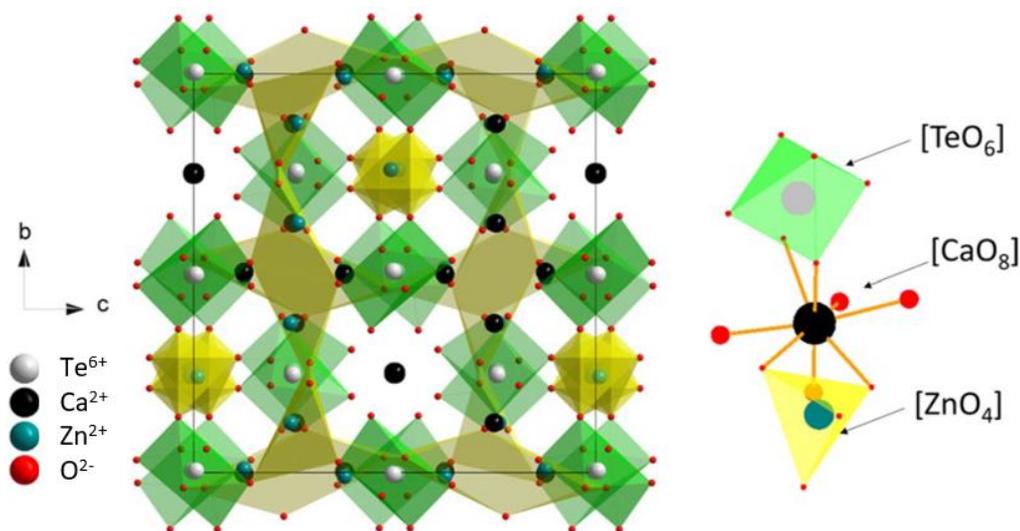


Figure I-43 : (Gauche) Représentation en 2D (projection le long de la direction *a*) de la structure cristalline du composé $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$; (Droite) Mise en évidence des diverses coordinences rencontrées pour chacun des cations [9].

Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques principales du composé $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ [142].

| | | | |
|--------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|
| Système cristallin | Cubique | $V_{\text{maille}} / \text{\AA}^3$ | 1990,87 |
| Groupe d'espace | Ia-3d | $d_{\text{calculée}} \text{ g/cm}^3$ | 5,095 |
| Paramètre de maille $a / \text{\AA}$ | 12,58 | Z : nombre | 8 |

| | | | |
|--|--|-----------------|--|
| | | d'atomes/maille | |
|--|--|-----------------|--|

Depuis, seule la forme pulvérulente Yafsoanite et dopée par des ions de terres rares fut étudiée. En effet, le dopage par des ions terres rares confère à la matrice cristalline des propriétés optiques intéressantes. Ces ions absorbent une certaine longueur d'onde caractéristique du rayonnement incident, puis émettent de la lumière avec une ou plusieurs longueurs d'ondes différentes (généralement à des énergies plus basses). Pour ce faire, les ions terres rares trivalents (Ce^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} ...) sont des dopants très populaires dans le domaine des lasers et des luminophores pour leurs propriétés d'émission de lumière [143]. A ce jour, seulement quatre travaux impliquant de tels dopages ont été publiés. Tout d'abord, Zhang et *al.* ont étudié la structure du composé et la luminescence aux longueurs d'onde du rouge à travers le dopage par des ions Eu^{3+} [10]. Plus récemment, les propriétés de photoluminescence activées par substitution de Ca^{2+} par Dy^{3+} [9] et Sm^{3+} [120] ont été étudiées avec un ajout d'oxyde de sodium : le cation Na^+ agit alors comme un compensateur de charge. Les luminophores synthétisés émettent respectivement dans le jaune et le rouge. Pour finir, un co-dopage d' Eu^{3+} et de Bi^{3+} est réalisé pour créer des luminophores allant du vert au jaune avec modification du taux d' Eu^{3+} , et une luminescence dans le rouge sous excitation à 314 nm (excitation de Eu^{3+} seul) [11].

Sur cette partie, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit traiteront dans un premier temps de la synthèse de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ par réaction à l'état solide, de l'optimisation de la granulométrie de la poudre céramique obtenue par étapes successives de broyage, puis de la mise en forme souhaitée, et de la densification par frittage SPS pour l'obtention d'une céramique massive transparente. Après présentation de cette étude et identification de ses limites, une brève étude évoquera les premiers travaux et les perspectives d'une synthèse par voie liquide. Dans un second temps, une étude sur le dopage du grenat par des ions de cérium (Ce^{3+}), pour créer un luminophore émettant aux longueurs d'onde du jaune-vert sera présentée (Chapitre III).



Chapitre II. Synthèse de verres et vitrocéramiques borotellurites transparents. Compréhension des mécanismes de cristallisation.

Ce second chapitre porte sur l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques transparentes dans le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Nous évoquerons la synthèse des verres, la fabrication de vitrocéramiques (par traitement thermique), et la compréhension des mécanismes de cristallisation. Deux objectifs constituent ce volet : l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques quelle que soit la phase cristalline ; et l'élaboration de vitrocéramiques transparentes contenant des cristaux de phases non-centrosymétriques, induisant des propriétés d'optiques à réponse non linéaire, avec un phénomène de génération de seconde harmonique [98]. Pour rappel, les phases non-centrosymétriques recherchées dans ce ternaire sont : Bi_2TeO_5 [96], [99]–[101] et BiB_3O_6 [97], [103], [104]. D'une part, le ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est composé de deux oxydes formateurs de réseau TeO_2 et B_2O_3 , ce qui rend le système propice au processus de séparation de phases. D'autre part, il est composé de Bi_2O_3 , connu pour faciliter la cristallisation volumique [144].

Tout d'abord, il a été nécessaire de déterminer l'extension du domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Pour cela, des synthèses par fusion/trempe ont été réalisées. Que les massifs obtenus soient transparents, opalescents ou opaques, ils ont été réduits en poudre et analysés en DRX afin de déterminer s'il s'agissait de verre (amorphe), ou de matériaux dévitrifiés (présence de pics de Bragg). Chaque composition menant à un matériau amorphe est ensuite intégrée au domaine vitreux. A l'inverse, chaque composition menant à un matériau non amorphe est exclue du domaine vitreux. A la fin de cette sélection, le domaine a été délimité en trois zones : zone riche en oxyde de tellure, zone centrale, et zone pauvre en oxyde de tellure (c'est-à-dire soit plus riche en oxyde de bore et/ou plus riche en oxyde de bismuth). Pour chacune d'entre elles, au moins une composition d'intérêt est étudiée de manière plus approfondie.

Dans un premier temps, plusieurs compositions d'intérêt sont sélectionnées, notamment une proche de celle présentée par l'équipe de Kashchieva et *al.* [6], pour comprendre et lever l'ambiguïté entre la théorie et l'expérience quant à l'existence d'une séparation de phases. C'est avec cette première composition $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$, que l'étude de la zone « riche en oxyde de tellure » débute.

Dans un second temps, la zone « centrale » est explorée, particulièrement avec la composition $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$, qui après traitement thermique de nucléation/croissance permet l'obtention de nouvelles vitrocéramiques contenant la phase cristalline $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ [93]–[95].



Dans un troisième temps, la zone « pauvre en oxyde de tellure », montre des compositions conduisant à des verres pouvant être démixés et dont la cristallisation en volume est difficilement atteignable. Une technique de frittage non conventionnelle (Spark Plasma Sintering) est alors utilisée pour cristalliser le verre de composition $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$, et permettre la fabrication de nouvelles vitrocéramiques transparentes contenant la phase cristalline non-centrosymétrique Bi_2TeO_5 .

Quelques autres compositions supplémentaires permettant l'avancement de cette étude seront brièvement présentées : compositions en bordure du domaine vitreux, ou encore compositions très riches en oxyde de bore au sein de la zone pauvre en oxyde de tellure.

II.1. Détermination du domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Tout commence avec l'étape de synthèse. Pour cela, les poudres TeO_2 (Todini, 99,9 %), H_3BO_3 (Strem Chemicals, 99,99 %) (formation de B_2O_3 avec dégagement de H_2O) et Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,99 %) sont pesées en proportions stoechiométriques et homogénéisées par broyage dans un mortier en agate. Ensuite, le mélange est porté à fusion dans un creuset en platine, à 850°C sous air, pendant 1h à 1h30 suivant la masse de poudre totale contenue dans le creuset (entre 2 et 4 g). Une agitation du creuset est faite toutes les 15 min afin de faciliter l'homogénéisation. Le liquide verrier est ensuite coulé ou bien refroidi dans le creuset sur une plaque chauffante. Les différentes étapes de synthèse sont présentées en Figure II-1.

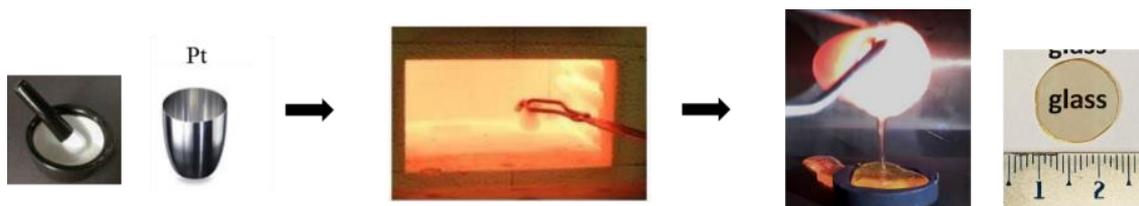


Figure II-1 : Etapes de synthèse des verres : homogénéisation des poudres, fusion dans un four électrique en creuset en platine, étape de coulée et photo d'un verre obtenu sans coulage et poli.

Plusieurs échantillons de compositions différentes sont produits et représentés dans le diagramme ternaire en Figure II-2, où les compositions d'intérêts sont notées avec des lettres et les compositions annexes avec des chiffres.

Un tableau en Annexe II-1 regroupe des informations sur chaque massif obtenu : visuel post synthèse (photo), températures caractéristiques obtenues par DSC (température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation (valeur onset) T_c , température de cristallisation maximale T_p), et information sur la cristallinité ou non post synthèse (analyse DRX), conditions de trempe (coulé ou non). Les températures caractéristiques des massifs sont déterminées par analyse thermique de calorimétrie différentielle à balayage

(DSC) avec l'appareil TA instrument AQ20, jusqu'à 550°C, et avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, sur des masses de poudre et de massif compris entre 6 et 10 mg. La nature cristalline ou amorphe des échantillons est évaluée par diffraction des rayons X (DRX), à l'aide du diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'un tube en cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$), avec possibilité de résidus $K\beta$ et tungstène (W) causé par le tube. Il s'agit d'un montage Bragg-Brentano (θ - θ : échantillon fixe) équipé de fentes de divergence et d'un couteau motorisés, ainsi que d'un détecteur avec discrimination en énergie. Les analyses par DRX peuvent se réaliser sur échantillon pulvérulent ou bien sur échantillon massif plan. L'analyse typique utilisée pour cette étude est réalisée avec un pas d'environ 0,0175°/sec, de 10 à 70° en 2θ . La diffraction permet d'identifier les phases cristallines du matériau analysé, ainsi que sa structure cristallographique *via* un affinement Rietveld utilisant JANA. Les affinements Rietveld, lorsqu'ils sont faits, sont menés au CEMHTI d'Orléans en collaboration avec Mathieu Allix. Par analyse en diffraction des rayons X sur poudre, il est éventuellement possible d'avoir accès à la nature des phases cristallisées, aux positions atomiques et aux distances interatomiques, aux proportions de phases vitreuse et cristallisée dans le cas des vitrocéramiques, ou encore à la taille des cristallites (équation de Scherrer).

Sans dopage par les ions de terres rares employés dans le cadre de cette thèse (Eu^{3+} , Er^{3+}), les verres synthétisés sont soit incolores, soit avec une coloration jaune. En effet, la présence de l'oxyde de bismuth est connue pour apporter une coloration jaune aux verres [77]. De plus, certains sont incolores, avec des zones blanchâtres causées par une inhomogénéité du verre (le blanc traduisant par exemple des zones riches en oxyde de bore). Ces échantillons inhomogènes, partiellement dévitrifiés et pouvant contenir un « voile » trouble en surface sont classés hors du domaine vitreux. Suite à cela, l'étendue du domaine vitreux a pu être schématisée par une zone grise sur la Figure II-2. Le domaine vitreux est composé des verres (points noirs), exclut les matériaux partiellement dévitrifiés (points verts). Les compositions d'intérêt sont nommées par des lettres, et les compositions annexes / supplémentaires sont numérotées. Quant à elles, les lignes roses représentent les compositions dont les ratios des éléments (i.e. Bi/Te ou Bi/B) peuvent permettre la cristallisation des composés connus de ce diagramme : $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, Bi_2TeO_5 et BiB_3O_6 . En orange, est représentée la composition étudié par Kaschieva et *al.* [6] : K&D.



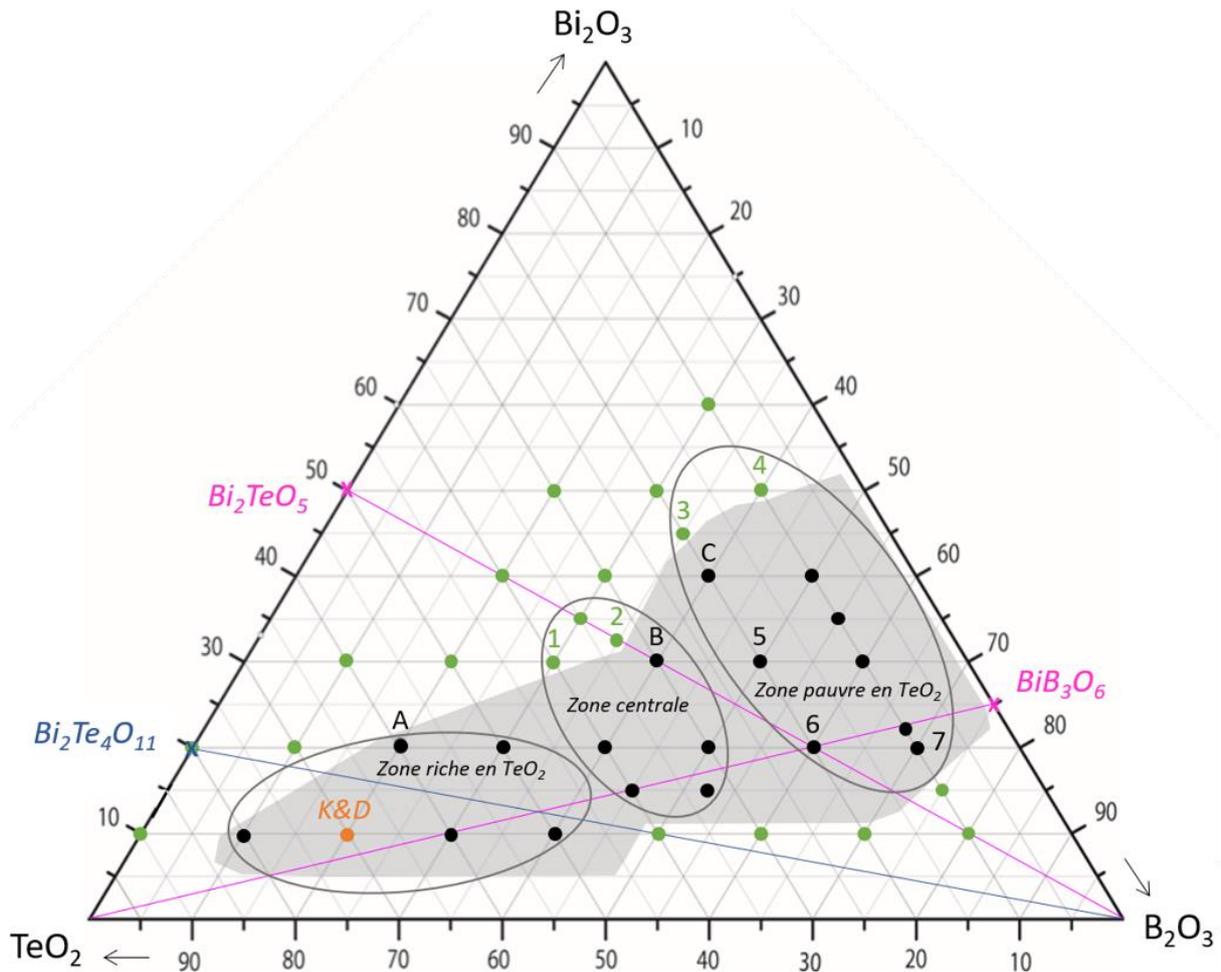


Figure II-2 : Diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (% molaire) des différentes compositions testées.

En noir les verres, en vert les matériaux partiellement dévitrifiés, permettant de délimiter le domaine vitreux qui est représenté en gris. Les trois zones du domaine sont entourées : zone riche en oxyde de tellure ; zone centrale ; pauvre en oxyde de tellure (TeO_2) et plus riche en oxyde de bismuth et/ou en oxyde de bore . En orange, la composition K&D présentée dans la littérature [6].

II.2. Etude du domaine vitreux : zone riche en TeO_2

II.2.1. Description brève de la zone riche en oxyde de Tellure

La zone nommée « riche en TeO_2 » comprend des compositions contenant entre 50 et 80 %molaire de TeO_2 , entre 10 et 20 %mol de Bi_2O_3 , et entre 10 et 40 %mol de B_2O_3 . Les T_g obtenues sont comprises entre 330 et 380°C. Cette zone est bordée par des compositions hors du domaine qui dévitrifient en formant des phases cristallines de type oxydes de bismuth et de tellure.

D'après la Figure II-2, certaines compositions vitreuses incluses dans cette zone sont stœchiométriquement susceptibles de pouvoir former $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ou encore BiB_3O_6 (de par leur ratios $\text{Bi/Te} = 0,5$ ou $\text{Bi/B} = 1/3$). Dans chacun des cas, pour des quantités d'oxyde de



bismuth égales, plus la proportion d'oxyde de tellure augmente (celle de l'oxyde de bore diminue), plus la T_g du verre augmente. Concernant les phénomènes de cristallisation, ceux-ci ne sont pas ou très peu présents aux températures inférieures à 550°C. Seule la composition 60TeO₂-20B₂O₃-20Bi₂O₃, notée A, montre en analyse DSC une cristallisation représentée par un signal exothermique fin sur une gamme de température bien inférieure à 550°C (voir plus loin). Il s'agit alors de la composition d'intérêt de la zone riche en TeO₂.

II.2.2. Composition d'intérêt A : 60TeO₂-20B₂O₃-20Bi₂O₃

En plus de montrer un phénomène exothermique très fin et unique sur la gamme de température étudiée (jusqu'à 550°C), la composition 60TeO₂-20B₂O₃-20Bi₂O₃ est en outre sélectionnée puisqu'elle est proche de celle annoncée par Dimitriev et *al.* (70TeO₂-20B₂O₃-10Bi₂O₃) [6]. Dans leur article, ces auteurs montrent l'obtention d'un verre biphasé suite à une séparation de phases entre les oxydes de tellure et de bore. L'étude de cette composition pourrait donc permettre de comprendre l'intervention du mécanisme de séparation de phases.

Afin de garantir une reproductibilité maximale des synthèses de verres, le liquide verrier n'est pas coulé, mais refroidi dans les creusets en platine utilisés pour la fusion. Pour éviter que les verres ne se cassent, à cause d'une trempe trop brutale, les creusets sont déposés sur une plaque chauffante préchauffée à 300°C. Cette température a pu être préalablement défini en respectant les conditions suivantes : assez élevée pour éviter que le verre ne casse, assez faible pour éviter la dévitrification partielle du verre. Les verres sont ensuite démoulés du creuset à température ambiante.

II.2.2.1. Détermination du traitement thermique de cristallisation

L'analyse thermique DSC du verre présentée en Figure II-3 montre : une transition vitreuse $T_g = 358^\circ\text{C}$, et un phénomène de cristallisation qui semble complètement équivalent entre la poudre et le massif $T_c = 400^\circ\text{C}$, $T_p = 411^\circ\text{C}$, c'est-à-dire traduisant une cristallisation volumique du matériau : ce cas de figure est idéal pour la réalisation de vitrocéramique transparente. Il peut être aussi noté que la T_g est proche de celle annoncée par Kaur et *al.* [72], 371°C, pour la même composition qu'il nomme 20Bi20BTe. Grâce à ces températures, un traitement thermique de recuit mécanique est réalisé à $T_g - 15^\circ\text{C}$ pendant 6h afin de libérer les contraintes résiduelles accumulées lors de la trempe. Ensuite, des tests de cristallisation sont réalisés *via* un traitement thermique unique de nucléation/croissance puisque la plage de stabilité du verre, soit l'écart de température entre T_g et T_c , est très faible ($\Delta T = 42^\circ\text{C}$). Deux traitements thermiques distincts de nucléation puis de croissance ne sont donc pas envisageables. Différentes températures sont testées de 380°C à 430°C pour accentuer la cristallisation et ainsi permettre de faciliter l'indexation de la phase cristalline. A



390°C les échantillons perdent en transparence dès 30 min de traitement. Ceci laisse une faible marge temporelle de travail pour effectuer un suivi progressif de la cristallisation partielle, ainsi que l'étude parallèle de l'évolution de la nano/microstructure et des propriétés de transmission optique des divers échantillons. La température retenue pour cette étude est finalement 380°C, ce qui permettra de moduler sur la durée du palier en température pour contrôler la transparence. Après un recuit mécanique, huit verres ont été traités suivant le même cycle thermique : montée en température de 10 °C/min depuis l'ambiante jusqu'à 380°C, puis des isothermes variables de 0 à 12h. Les échantillons obtenus sont photographiés et présentés en Figure II-4.

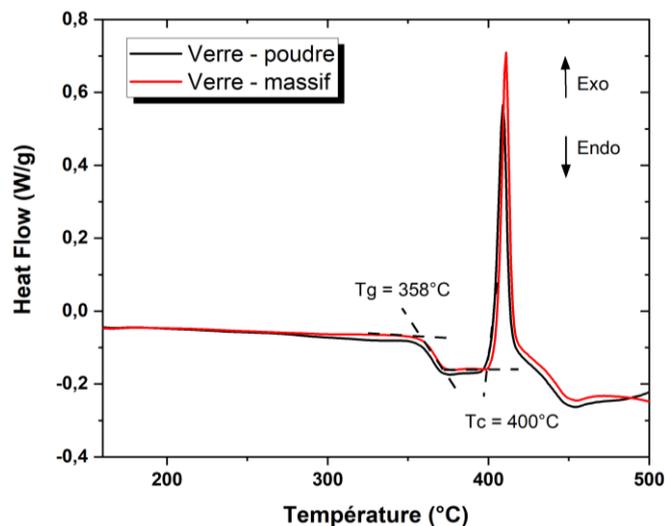


Figure II-3 : Analyse DSC sur poudre et massif du verre de composition $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$.

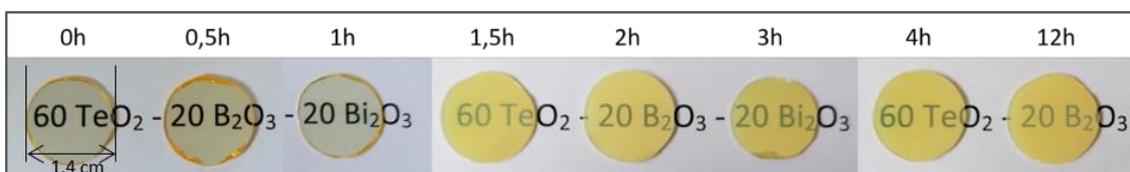


Figure II-4 : Photographies des échantillons traités à 380°C pour des durées variables de 0 à 12h, puis polis optiquement jusqu'à 1 mm d'épaisseur. Ces derniers sont tous posés directement sur un texte pour fournir une première information qualitative sur leur transparence optique.

II.2.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales

Diffraction des rayons X (DRX)

Une analyse DRX est faite sur chaque massif traité à 380°C et poli. Jusqu'à 30 min de traitement, les échantillons demeurent amorphes. Au bout d'une heure, un début de cristallisation est observé : cristallisation qui se développe et se stabilise avec l'allongement du palier en température. A première vue, la phase cristalline apparaît proche des composés cubiques $\text{BiTe}_3\text{O}_{7,5}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (Figure II-5-a). Finalement, un affinement Rietveld sur la



vitrocéramique obtenue après 12h à 380°C, montre que la phase obtenue s'ajuste avec le modèle de la phase cubique β - $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (Fiche JCPDS : PDF-00-052-0055). L'affinement est présenté en Figure II-5-d, et les paramètres structuraux dans le Tableau II-1.

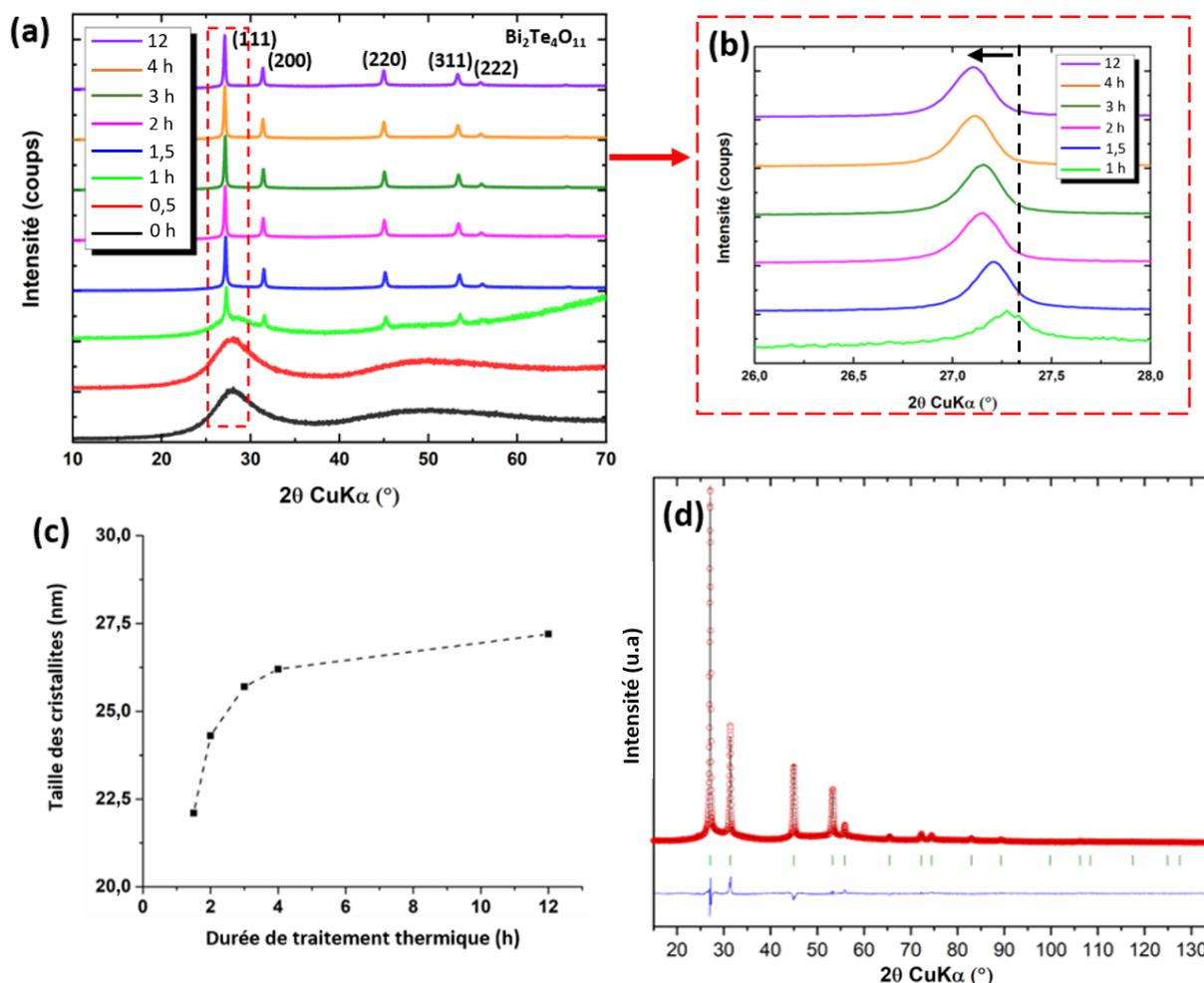


Figure II-5 : (a) Diffractogrammes DRX des échantillons traités à 380°C de 0 à 12h sous air. (b) Zoom sur les positions angulaires comprises entre 26 et 28 en 2θ du pic (111). La flèche noire pointant la gauche montre la présence du décalage des pics des échantillons analysés comparé à la position théorique du pic de la phase de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ représentée en pointillé rouge (PDF-00-052-0055). (c) Evolution de la taille des cristallites (en nm) estimée par la loi de Scherrer en fonction de la durée du traitement thermique à 380°C. (d) Affinement Rietveld avec les données expérimentales en rouge, la fiche PDF $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ en tirets verts, et l'écart entre les données expérimentales et la phase cubique $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ en bleu.

Tableau II-1 : Paramètres structuraux de Rietveld obtenus pour l'échantillon vitrocéramique 12h-380°C.

| Atomes | x | y | z | Occupation | Uiso×100 |
|--------|------|------|------|------------|----------|
| Bi/Te | 0 | 0 | 0 | 0,33/0,67 | 10,3(1) |
| O | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,92 | 10,3(1) |

Il s'agit d'une phase cristalline fortement désordonnée sur le sous-réseau anionique, pouvant être qualifiée comme à mi-chemin entre le verre et la vitrocéramique. Elle se nomme anti-verre, ou verre anionique. Ce concept de l'anti-verre, est présenté par Trömel dans les années 80 [145].

Un zoom angulaire autour de la réflexion de Bragg (111), permet d'observer un léger décalage angulaire vers les bas angles, qui s'accroît avec la durée de palier. Ce décalage traduit une augmentation du paramètre de maille. En effet, il est calculé à $5,6977 \text{ \AA}$ (Rietveld), et annoncé à $5,6436 \text{ \AA}$ (Fiche JCPDS PDF-00-052-0055). Seul l'échantillon traité pendant une heure présente une position du pic assez proche de celle attendue (Figure II-5-b). La taille des cristallites a pu être évaluée *via* l'extraction de l'évolution de la largeur intégrale des pics de diffraction pour les échantillons de 1,5h à 12h traités à 380°C , en utilisant l'équation de Scherrer [146]. Il est important de noter que pour le verre ayant été traité 1h à 380°C , la taille n'a pas pu être évaluée à cause d'une proportion de matrice vitreuse trop conséquente et donc d'une erreur commise trop importante. Les résultats sont présentés en fonction de la durée de l'isotherme à 380°C . La taille des cristallites augmente avec celle-ci, jusqu'à atteindre un palier et se stabiliser à $27,2 \text{ nm}$ ($\pm 0,3 \text{ nm}$) pour 12h (Figure II-5-c). Pour évaluer l'influence de la température de traitement sur cette taille, un verre est cristallisé 1h à 430°C . La taille des cristallites est alors estimée à $29,9 \text{ nm}$ ($\pm 0,3 \text{ nm}$), ce qui reste du même ordre de grandeur que précédemment. D'un point de vue structural, la phase cristalline est identique. Visuellement, ce dernier échantillon diffuse fortement la lumière.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui, grâce à l'envoi d'un faisceau lumineux monochromatique sur les échantillons, puis à l'analyse de la lumière diffusée par le matériau, permet d'observer et de caractériser les liaisons interatomiques et les polyèdres présents au sein du matériau étudié. Cette analyse non destructive donne accès aux différents modes vibrationnels. Dans cette étude, les mesures sont réalisées sur échantillons massifs polis miroirs grâce au spectrophotomètre InVia Reflex Renishaw Raman. Ici l'objectif x 100, et une longueur d'onde d'excitation de 532 nm avec une puissance de 4 mW sur échantillon, sont les paramètres utilisés pour les acquisitions spectrales.

Ainsi, le verre parent et tous les échantillons traités thermiquement sont analysés par spectroscopie Raman. Les données brutes collectées ont été normalisées sur l'intensité moyenne Raman, puis tracées en Figure II-6. Les spectres obtenus ne sont pas



fondamentalement différents, avec des modes de vibration qui demeurent larges, qu'il s'agisse du verre ou des échantillons cristallisés. C'est donc là aussi une signature spécifique et preuve de la cristallisation d'une phase de type anti-verre. Par ailleurs, il peut être intéressant de noter que le spectre du verre est similaire à celui obtenu par Kaur et *al.* [72]. Ensuite, les différentes bandes peuvent être indexées, en se basant sur des travaux antérieurs [72], [147] :

- $< 200 \text{ cm}^{-1}$: pic Boson et liaisons Bi-O-Bi vers 110 cm^{-1} ;
- Large bande de ~ 250 à 550 cm^{-1} : vibration d'élongation des liaisons Te-O symétriques et asymétriques dans les ponts Te-O-Te et Te-O-Bi (centré sur $385\text{-}395 \text{ cm}^{-1}$) ;
- $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation des liaisons Te-O_{eq} parmi les unités structurales TeO₄;
- $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$: mode d'élongation de Te-O dans les polyèdres [TeO₃]²⁻ (unités TeO₃).

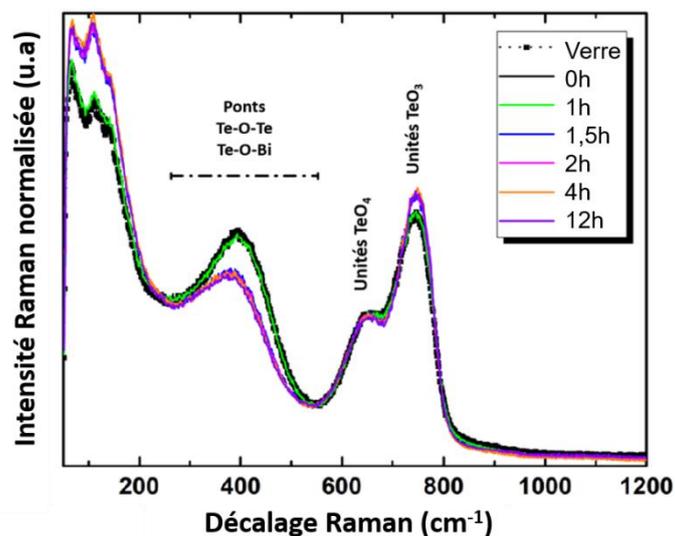


Figure II-6 : Spectres Raman du verre parent $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ et des échantillons traités thermiquement à 380°C de 0 à 12 h.

Deux populations sont visibles, la première composée du verre et des échantillons 0h, et 1h, et la seconde des échantillons de 1,5h à 12h. Il est possible de relier ces données spectrales aux analyses DRX. En effet, les échantillons 0h et 1h ne sont pas, ou alors sont peu cristallisés, contrairement à la seconde population dont les diffractogrammes présentent des pics de Bragg correspondant à la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. La modification des bandes caractéristiques du TeO_2 est donc provoquée par l'arrangement des atomes pendant le chauffage, menant à une cristallisation. La collecte des données est réalisée sur une durée d'acquisition très courte d'1 seconde. Cette durée ne permet pas la détection des vibrations caractéristiques de l'oxyde de bore, c'est-à-dire qu'il est impossible de mettre en évidence les liaisons B-O des unités BO_3 et BO_4 , à cause des intensités Raman très élevées des



liaisons Te-O et Bi-O (cas des verres d'oxydes de métaux lourds [148]). En effet, Kaur et *al.* [72] obtiennent le même type de spectre Raman pour des verres également du système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, où ils ne visualisent pas les liaisons B-O. Alors la réflexion spéculaire infrarouge est utilisée pour détecter l'information structurale liée aux liaisons borates. Pour cela, un accessoire à réflexion spéculaire (Harrick-ERA 12°) est monté sur un spectromètre Nicolet Is10FTIR. La réflexion spéculaire est une technique de mesure réalisée en surface d'échantillon plan et poli, qui est basée sur le principe de l'efficacité réflective. Il s'agit d'une mesure d'énergie réfléchiée par la surface de l'échantillon, liée à son indice de réfraction.

Les données brutes de réflectance sont transformées selon la relation de Kramers-Kronig [149], ce qui permet d'extraire les données d'absorbance normalisée et d'identifier tous les modes vibrationnels présents dans les spectres FTIR, y compris ceux relatifs aux liaisons B-O. Les données brutes et normalisées sont présentées en Figure II-7.

De la même manière que pour le Raman, chaque bande est indexée [150] :

- Autour de 420 cm^{-1} (non visible ici) : contributions des ponts Te-O-Te et Te-O-Bi, déjà mises en évidence au Raman ;
- Entre ~ 540 et 830 cm^{-1} : liaisons Te-O ;
- De ~ 850 à 1170 cm^{-1} : unités BO_4
 - Liaisons de vibration B-O-B des unités BO_4 (pic maximal à $\sim 937\text{ cm}^{-1}$) ;
 - Elongation de vibration B-O des unités BO_4 en groupes tri-, tetra- et pentaborate (large bande située entre ~ 1000 et $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$) ;
- De ~ 1170 à 1550 cm^{-1} : unités BO_3
 - Liaisons de vibration B-O des unités BO_3 des anneaux de boroxol (pic maximal à $\sim 1249\text{ cm}^{-1}$) ;
 - Elongation de vibration de B-O des unités BO_3 des groupes métaborate, pyroborate ou orthoborate (large bande répartie entre ~ 1285 and $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$).



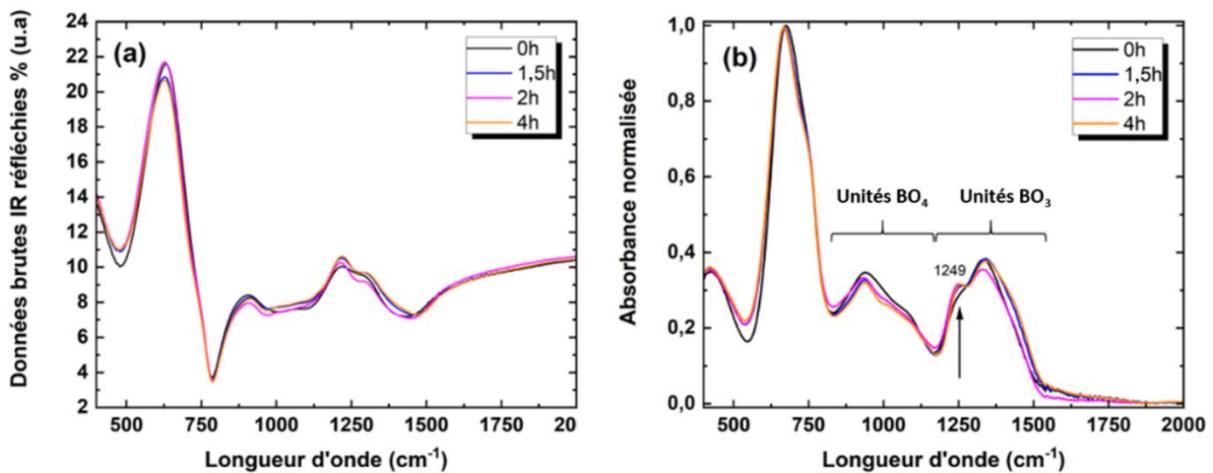


Figure II-7 : Données FTIR collectées en configuration de réflectance spéculaire pour quatre échantillons traités de 0 à 4 h à 380°C. (a) Données brutes. (b) Données en absorbance normalisées extraites après application de la transformation de Kramers-Kronig. La flèche pointe un mode de vibration des unités BO_3 qui semble plus affecté par le traitement thermique.

Comme le montrent les spectres normalisés, l'enveloppe du verre est légèrement différente de celles des échantillons traités 1,5h, 2h et 4h, qui eux sont identiques. L'effet de l'augmentation de la durée du traitement thermique se manifeste seulement par un léger « affinement » des modes de vibration, avec notamment l'apparition d'une contribution proche de 1250 cm^{-1} (Figure II-7-b).

Observations microscopiques et analyses chimiques associées

Afin d'étudier et de comprendre la microstructure, et le mécanisme de cristallisation, le verre parent et quelques vitrocéramiques (1h, 2h et 12h à 380°C), sont observées en microscopie électronique en transmission. Contrairement aux microscopes optiques, les microscopes électroniques (ME) utilisent des rayonnements électromagnétiques, ce qui leur confèrent un pouvoir de résolution bien supérieur. Il est donc possible d'observer des échantillons avec un grandissement allant jusqu'à 2 millions de fois. Il existe plusieurs types de ME dont les deux suivants : microscope électronique à balayage (MEB) et microscope électronique à transmission (MET).

Une observation en microscopie électronique à balayage renseigne sur l'état de surface d'un échantillon grâce aux interactions électrons-matière ; les électrons secondaires ou les électrons rétrodiffusés (avec contraste chimique) sont notamment utilisés pour effectuer de l'imagerie. Les échantillons observés en MEB sont généralement des échantillons pulvérulents ou bien des solides à faces parallèles, dont une des faces doit être polie miroir. Lorsqu'il s'agit d'entités de tailles nanométriques, il est nécessaire d'utiliser un MET. Sa résolution est généralement plus élevée que celle d'un MEB, et permet l'observation d'une



image de l'échantillon plus à cœur. Ici, une analyse morphologique, structurale et chimique des échantillons solides à l'échelle atomique est souhaitée. Le faisceau d'électrons illumine l'échantillon, les électrons le traversant sont transmis puis collectés afin de créer une image dont la résolution est inférieure à 0,1 nm. Ce type de microscopie nécessite une préparation d'échantillon plus poussée que le MEB, puisque l'échantillon doit être très fin (< 100 nm) afin de permettre aux électrons de traverser la matière. Dans cette étude, une découpe et un affinage d'une lame mince sont préalablement réalisés à l'IRCER au sein d'un MEB spécifique, le MEB-FIB (FIB (Focused Ion Beam), ZEISS Crossbeam 550). Il s'agit d'un microscope composé d'une colonne MEB et d'une colonne ionique (source d'ions gallium) permettant l'abrasion locale de la matière de manière très précise, pouvant aller à l'échelle nanométrique. Cette lame-mince est ensuite soudée sur une grille d'observation en cuivre, pour pouvoir être transférée dans un MET pour l'observation. D'autre part, à partir du cliché de diffraction, plus précisément des distances entre les anneaux de diffraction, il est possible de déterminer des paramètres cristallographiques de l'échantillon. Dans un premier temps, le MET utilisé est un JEOL 2100F configuré avec une tension d'accélération à 200 kV et avec utilisation d'un support refroidi à l'azote liquide à double inclinaison (porte-échantillon : PE). La résolution est de 0,19 nm. Des lames sont observées sous 200 kV en PE froid au laboratoire IRCER. Mais une mauvaise tenue sous le faisceau d'électrons est parfois observée. Les échantillons fluent, cristallisent, voire fondent au bout de quelques secondes d'observation sous le faisceau électronique.

Dans un second temps, des observations sont alors menées au CEMHTI d'Orléans, car ils disposent d'un MET avec une tension d'accélération plus basse de 80 kV. Il s'avère que les échantillons ont une bien meilleure tenue sous ce faisceau électronique. Le microscope utilisé est un JEOL ARM200F cold FEG équipé avec un double correcteur d'aberration sphérique et relié à un système de spectroscopie rayons X à énergie dispersive JEOL CENTURIO. De plus, le mode STEM est aussi utilisé, il s'agit d'un mode dont le principe de fonctionnement regroupe des aspects du MEB et du MET, où un faisceau d'électrons est focalisé et traverse l'échantillon. Le mode STEM comporte un système de lentilles magnétiques permettant au faisceau de balayer la surface de l'échantillon. Il existe plusieurs modes de STEM : STEM en BF (Bright Field) c'est-à-dire en observation champ clair (plus les éléments sont électroniquement lourds, plus le contraste est clair) ; STEM en DF (Dark Field) observation en champ sombre (contraste inverse au STEM-BF) ; STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) est un mode produisant une image en champ sombre formée par des électrons à très grand angle et diffusés de manière incohérente : une telle image est utilisée pour sa très grande résolution. Par ailleurs, des clichés de diffraction (SAED) peuvent être réalisés afin de donner accès à la structure du matériau, *via* la présence de



taches de diffraction, dont les distances depuis le centre du cliché sont caractéristiques de chaque structure.

Dans la majorité des cas, les microscopes MEB et MET sont couplés à une analyse chimique permettant d'évaluer la présence/quantité des éléments constitutifs de l'échantillon. L'analyse peut être réalisée par les analyses élémentaires chimiques suivantes : en spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS), et en spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Tout d'abord, pour l'analyse EDS, un détecteur parallèle mesure l'énergie des photons émis par l'échantillon après interaction avec le faisceau d'électrons. Cette énergie, caractéristique des atomes est représentée en fonction de la distribution des rayons X, et permet la quantification de chaque élément chimique. D'autre part, dans le cas de l'analyse EELS, c'est la perte d'énergie des électrons ayant subi une interaction inélastique avec l'échantillon qui est mesurée. Cette perte d'énergie donne des informations sur la composition élémentaire. Le bore est un élément léger, il est impossible de le doser par EDS, c'est alors pour cet élément que le EELS sera utilisé. Pour ces deux types d'analyse, des spectres en énergie et des cartographies chimiques permettent d'imager la présence ou l'absence des éléments. Dans le cas des vitrocéramiques borotellurites, l'EELS du bore apporte des informations complémentaires à l'EDS et au MET sur le mécanisme de cristallisation.

Les observations débutent par le verre, celui-ci est homogène et amorphe comme attendu d'après les diagrammes binaire ($\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) [2] et ternaire ($\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$) [76], [77], et contrairement aux observations faites sur la composition proche de celle rapportée par Dimitriev et *al.* [6] (Figure II-8-a). Ensuite, une vitrocéramique (1h-380°C) est observée et montre, la présence d'entités cristallisées, amas de polycristaux (Cf. Cliché de diffraction) distribués de manière homogène au sein d'une matrice amorphe (Figure II-8-b). En mode TEM, ces entités sont en contraste sombre, donc correspondant à des éléments plus lourds électroniquement. En mode STEM-HAADF (sensible au contraste chimique), les entités sont représentées en contraste clair, signature d'éléments plus lourds (i.e. Z élevé) par rapport aux autres (Figure II-8-c). Dans ce système, les éléments chimiques prépondérants sont le tellure (Te), le bismuth (Bi) et le bore (B), avec respectivement des valeurs de numéros atomiques de 83, 52 et 5. Plus ce numéro est élevé, plus la densité électronique de l'élément est forte, plus cela se traduira par un contraste clair dans le mode STEM-HAADF. Ici en mode STEM, les entités polycristallines sont en contraste clair, et identifiées comme proche de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (voir plus loin), donc correspondent aux éléments lourds : tellure et bismuth. La matrice est quant à elle plus sombre, alors contenant des éléments en moyenne plus légers : donc l'élément bore est localisé dans la matrice vitreuse.



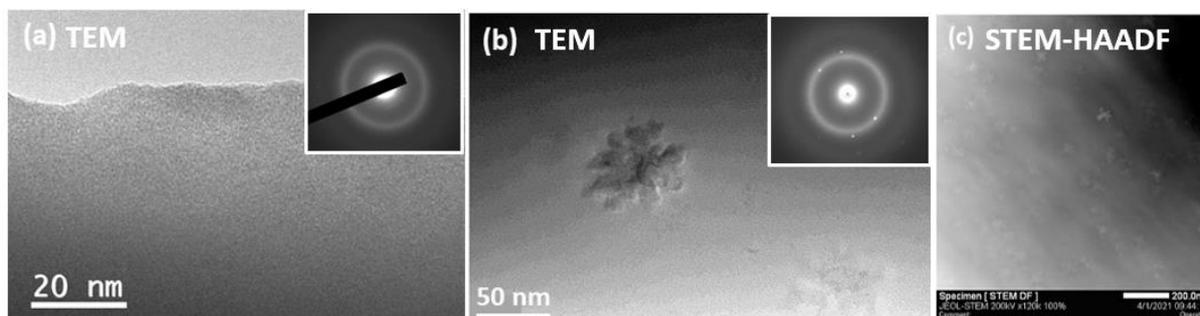


Figure II-8 : (a) Image TEM du verre du verre 60TeO₂-20B₂O₃-20Bi₂O₃ et son cliché de diffraction associé. (b) Cliché TEM de l'échantillon traité 1h à 380°C, montrant la matrice et les polycristaux, et leur cliché de diffraction. (c) Image STEM HAADF (1h) montrant une répartition homogène des polycristaux dans la matrice.

Ensuite, la vitrocéramique obtenue après un traitement de 2h à 380°C est aussi observée. En mode TEM et avec un cliché de diffraction associé, il est possible de voir une microstructure cette fois-ci hétérogène (Figure II-9-a). En effet, il est possible de distinguer deux types de zones : des zones sombres très majoritaires (zones grises), systématiquement entourées par des zones claires (gris très clair) dont les extensions se limitent à des « veinules » mesurant entre 5 et 15 nm (pointées par les flèches blanches). De plus, les amas de polycristaux déjà évoqués pour des temps de traitement thermique plus courts, sont bien entendu présents : ils sont entourés de cercles blancs en pointillés (Figure II-9-b). En mode STEM-HAADF, les contrastes sont inversés, les veinules sombres entourent cette fois-ci des zones de couleur gris clair, et les amas de cristaux ne sont plus visibles probablement à cause d'une question de contraste de Z (Figure II-9-c).

Cette nanostructure assez particulière reflète, comme nous allons le voir ci-après, l'intervention d'un mécanisme de séparation de phases, qui aurait lieu pour une durée de traitement thermique supérieure à 1h, et qui expliquerait pour partie la chute de la transparence optique observée à l'œil nu entre 1h et 1,5h (Cf. Figure II-4).



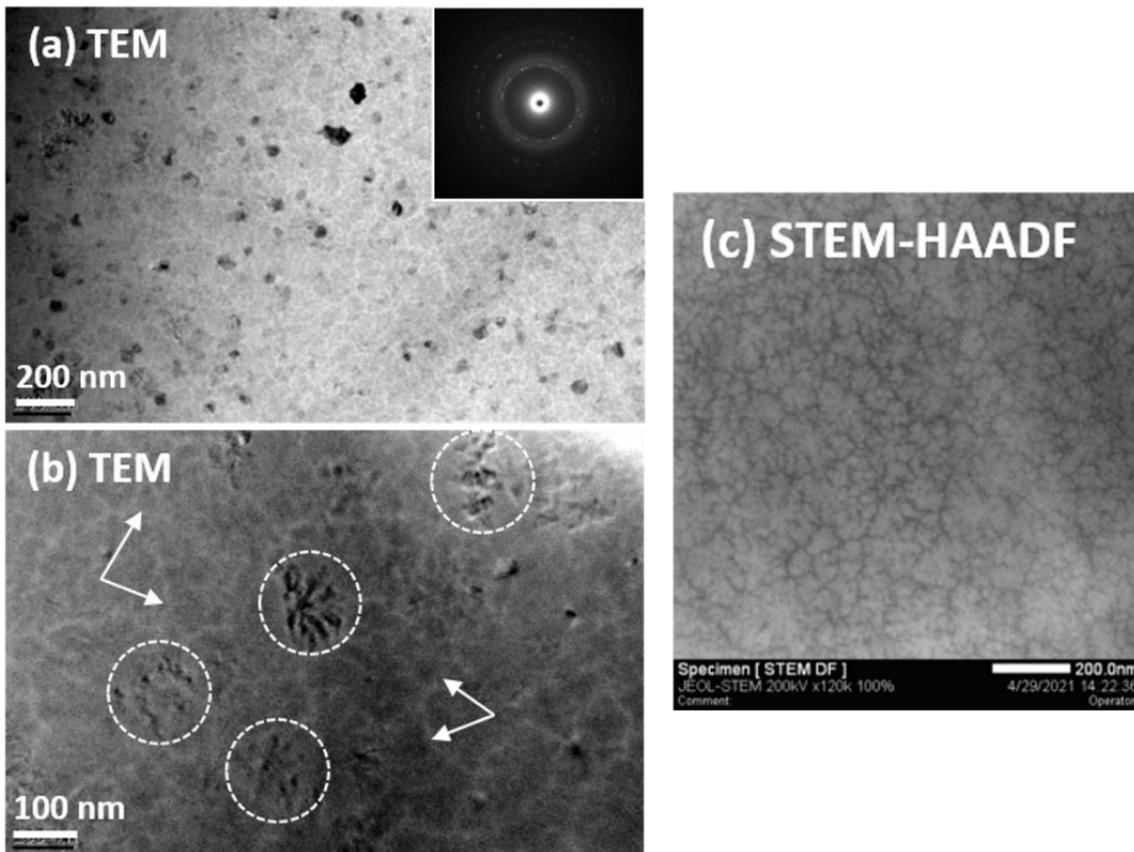


Figure II-9 : (a) Image TEM de l'échantillon obtenu après 2h de traitement thermique à 380°C et son cliché de diffraction associé. (b) Image TEM montrant des amas polycristallins entourés par des cercles en pointillés blancs, et des flèches blanches pointant les veinules plus claires qui entourent les zones grises. (c) Image STEM-HAADF enregistrée sur un autre endroit et « équivalente » aux images TEM précédentes.

Pour finir, la vitrocéramique obtenue après 12h de cristallisation à 380°C, présente la même microstructure qu'au bout de 2h, avec toujours les deux types de zones et les amas de polycristaux (Figure II-10-a). Un cliché de diffraction électronique est réalisé sur les amas de cristaux, il est composé de plusieurs tâches qui s'indexent avec la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (PDF 04-001-9944) préalablement identifiée en DRX, et d'anneaux diffus amorphes (Figure II-10-b). Un second cliché de diffraction électronique est acquis dans la matrice (zones grises entourées de veinules apparaissant plus claires) et confirme son état amorphe (Figure II-10-c).

Une analyse chimique EDS est faite en réalisant plusieurs pointés sur trois zones différentes : dans un amas de cristaux (TEM, cercle en pointillés, Figure II-10-a), dans la zone amorphe entourée par les veinules et finalement dans les veinules (STEM, pointés 006 et 005, Figure II-10-d).

NB : nous rappelons qu'en mode STEM, les contrastes sont inversés par rapport au mode TEM.



Les proportions des éléments Te et Bi sont évaluées. Les résultats obtenus, ainsi que les valeurs théoriques de la composition initiale du verre, sont présentés dans le Tableau II-2. Les zones sont comparées *via* le rapport relatif des quantités de tellure et de bismuth (ratio Te/Bi).

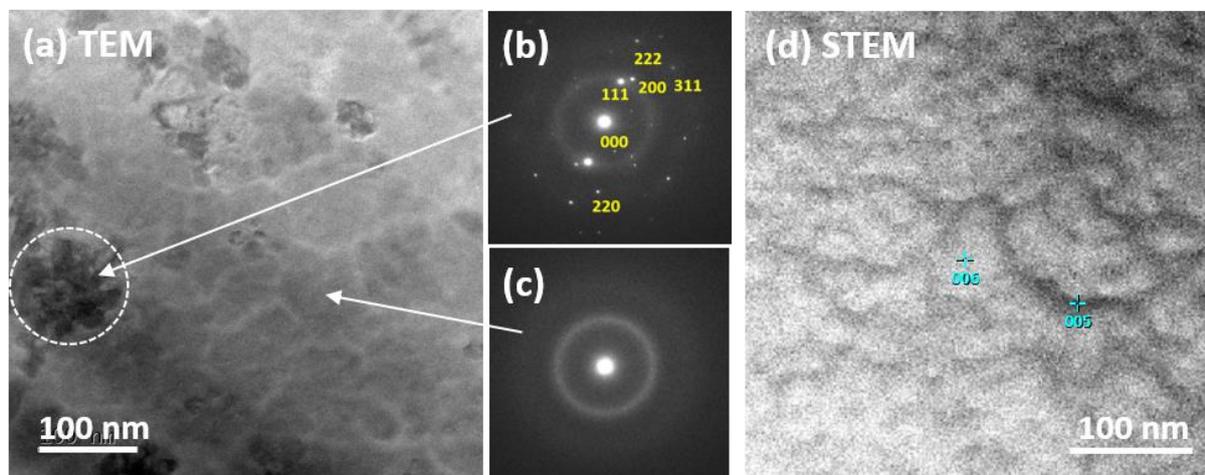


Figure II-10 : (a) Image TEM de la vitrocéramique obtenue après 12h de traitement thermique à 380°C. (b) Cliché de diffraction associé de l'amas de cristaux, indexé avec la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. (c) Cliché de diffraction de la matrice résiduelle (zone grise) montrant la signature typique d'un amorphe. (d) Image STEM sur laquelle ont été réalisés les pointés EDS dans la zone grise (006) et dans les veinules (005). Les contrastes sont inversés par rapport au mode TEM.

Tableau II-2 : Proportions des éléments tellure (Te) et bismuth (Bi) théoriques dans la composition initiale du verre, et expérimentales évaluées par pointés EDS.

| Analyses EDS (%) / ratio | Composition théorique | Verre parent | Amas de cristaux | Zone grise amorphe | Veinules |
|--------------------------|-----------------------|--------------|------------------|--------------------|----------|
| Te | 60 | 59,6 | 67,5 | 62,4 | 52 |
| Bi | 40 | 40,4 | 31 | 37,6 | 48 |
| Te/Bi | 1,5 | 1,48 | 2,18 | 1,66 | 1,08 |

Tout d'abord, les ratio Te/Bi sont différents suivant les zones analysées. Théoriquement, la composition $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ a un ratio Te/Bi de 1,5, valeur qui a été vérifiée par analyse EDS du verre parent. La phase cristalline identifiée, $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, présente quant à elle un ratio Te/Bi égal à 2. Le ratio Te/Bi mesuré dans les amas de polycristaux est de 2,18, soit très proche de 2 (ratio de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), ce qui est en corrélation avec les données DRX. Un ratio Te/Bi plus élevé que la composition initiale du verre parent traduit une quantité d'oxyde de tellure plus élevée, et/ou une quantité d'oxyde de bismuth plus faible. Ce qui signifie qu'une certaine quantité d'oxyde de bismuth se concentre ailleurs que dans les polycristaux.



En effet, les analyses EDS présentées dans le Tableau II-2, indiquent un ratio Te/Bi de la zone amorphe inférieur à celui des polycristaux ($1,66 < 2,18$), cette zone semble donc plus riche en oxyde de bismuth. C'est d'autant plus le cas pour les veinules où le ratio Te/Bi est de 1,08. Les veinules sont très enrichies en oxyde de bismuth, et doivent donc être impérativement enrichie en oxyde de bore pour pouvoir expliquer les contrastes observés (effet de moyenne entre le Bi électroniquement lourd ($Z_{\text{Bi}}=83$: contraste clair) et le B électroniquement léger ($Z_{\text{B}}=5$: contraste sombre)). En effet, elles devraient être en contraste clair, ce qui n'est pas le cas. Alors la seule explication plausible est l'intervention de l'oxyde de bore.

L'hypothèse est donc la suivante : une démixtion chimique a eu lieu entre les oxydes de Te et de B dans la matrice amorphe au-delà de 1h de traitement thermique à 380°C, ce qui a permis de former les deux types de zones (zones grises et veinules), et de concentrer l'oxyde de B dans les veinules. En mode STEM, les veinules apparaissent donc plus sombres que les zones grises qui sont majoritairement composées d'oxydes de Bi et de Te.

Pour finir, les ratios Te/Bi des amas de cristaux et de la zone grise amorphe, sont différents, mais reste relativement proches, ce qui pourrait expliquer que les amas ne soient pas visibles en mode STEM à cause d'un contraste chimique trop similaire.

La réalisation de cartographies chimiques des éléments Te et Bi, et par cartographie STEM-EELS pour l'élément B, permettraient d'appuyer l'explication précédente sur les différences de concentrations suivant les zones (polycristaux, grise amorphe, veinules). Mais les échantillons sont malheureusement trop sensibles et se détériorent rapidement sous le faisceau électronique. Des observations MET et STEM conduites sur de courtes durées semblent les plus fiables, en ne modifiant pas l'échantillon, ce qui n'est pas le cas des cartographies où la zone analysée est totalement détériorée à la fin de l'acquisition. La répartition chimique des éléments peut donc seulement être semi-quantitativement expliquée par l'évolution observée de la microstructure avec l'augmentation de la durée du traitement thermique (contraste de gris) et les pointés EDS.

II.2.2.3. Caractérisations des propriétés optiques

La totalité des informations collectées montre que la composition A conduit à la cristallisation de la phase proche de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, qui est qualifiée d'anti-verre. Afin d'évaluer l'impact de la cristallisation d'une phase de type anti-verre sur les propriétés optiques, une étude de photoluminescence est faite sur des échantillons dopés à 0,5 %mol d' Eu_2O_3 . Avant cela, la transmission optique des massifs est mesurée afin de caractériser leur transparence optique dans le visible et le proche infrarouge.



Transmission optique

Le principe de la transmission optique repose, sur l'envoi d'un faisceau lumineux rendu monochromatique sur un échantillon massif poli optiquement aux surfaces parallèles et d'épaisseur connue, très souvent proche de 1 mm dans nos mesures. Après avoir traversé l'échantillon, la lumière n'ayant subi aucun changement de direction, est collectée et donne accès à la valeur de la transmission (le niveau de transparence) du matériau étudié en fonction du domaine de longueur d'onde. Pour cela, le spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 5000 (Varian) qui fonctionne en configuration double faisceau sous incidence normale est utilisé pour mesurer la transmission dans l'UV-Visible proche infrarouge. Les acquisitions sont réalisées sur une surface circulaire dont le diamètre fait 3,5 mm, sur une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 2500 nm.

Dans cette étude, les échantillons ont été polis optiquement avec des papiers SiC et finition suspension d'alumine à 1 μm , jusqu'à atteindre une épaisseur de 1 mm.

Dans un premier temps, il est possible de remarquer que tous les échantillons sont hautement transparents, notamment dans la proche infrarouge où très peu de différences existent entre les verres et les vitrocéramiques : ~ 79 % au-delà de 700 nm (Figure II-11). Mis à part l'échantillon traité 12h qui semble montrer une transmission optique légèrement inférieure. Cette valeur de transmission optique est très proche de 80 %, ce qui est en accord avec les résultats communément rencontrés sur la transparence des verres tellurites [77].

Dans un second temps, il est possible de distinguer deux populations d'échantillons : la première pour les échantillons de 0 à 1h, où ils restent très transparents dans le visible ; et la deuxième de 1,5h à 12h où la transparence est plus faible dans le domaine du visible. Effectivement, cette chute de transparence est bien visible sur la photographie des échantillons.

La différence de transparence (augmentation de la diffusion) entre les deux populations évoquées précédemment peut s'expliquer. L'échantillon traité thermiquement pendant 1h à 380°C (limite de la première population) correspond à une vitrocéramique caractérisée par la présence d'une faible densité volumique d'entités polycristallines de type $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ isolées, et ayant une composition chimique différente de la matrice vitreuse. Ainsi, même si ces amas ont vraisemblablement une valeur d'indice de réfraction différente de celle de la matrice vitreuse, leur concentration limitée explique les effets de biréfringence. Pour les traitements thermiques plus longs, en plus de l'augmentation progressive de la concentration (densité et/ou taille) des amas polycristallins, l'intervention d'un mécanisme de démixtion chimique, qui conduit à la nanostructure avec des zones de compositions chimiques



différentes, se traduit certainement par des effets de biréfringence. Nous pensons donc que les entités polycristallines et la démixtion chimique sont à l'origine de la diminution légère de la transparence optique. Néanmoins, ces effets de diffusion de la lumière restent modérés car l'extension spatiale des veinules (jusqu'à ~ 5 - 15 nm de largeur) est contenue, et que la concentration en amas polycristallins ne semble pas trop évoluer au-delà de 2h de traitement thermique.

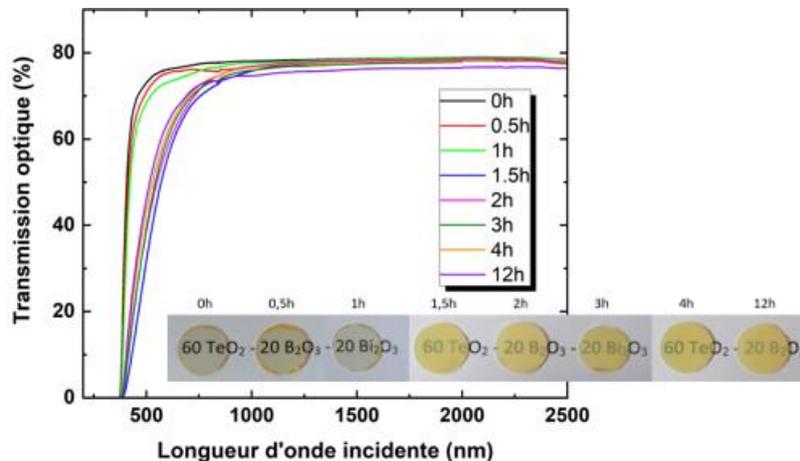


Figure II-11 : Evolution de la transmission optique dans l'UV-visible-NIR des massifs non dopés $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ jusqu'à 12 h de traitement thermique à 380°C , avec une photographie de la série d'échantillons (Épaisseur ~ 1 mm).

Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation optique qui consiste à exciter un échantillon avec une lampe dont l'émission a été monochromatée. Pour ce faire, les matériaux sont dopés par des ions photoluminescents (ions de transition, ions terres rares comme par exemple Eu^{3+} [151]) dont la longueur d'onde d'excitation est bien connue. C'est avec un faisceau lumineux de cette longueur d'onde que les échantillons sont excités et répondent par une émission. Dans cette étude, les spectres d'excitation et d'émission sont mesurés, ainsi qu'une courbe qualifiée de courbe de durée de vie de l'état excité. Cette dernière renseigne sur la vitesse avec laquelle l'état excité se désexcite pour retourner vers un état de plus basse énergie (souvent l'état fondamental) en émettant un ou plusieurs photons. Finalement, cela revient à mesurer le déclin de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps. Pour cela, l'appareil de mesure est le spectrofluorimètre Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog 3, opérant en géométrie de réflexion.

Des mesures en spectroscopie de photoluminescence sont réalisées sur des échantillons dopés à l'euporium (Eu^{3+}) afin d'étudier comment l'émission de la terre rare est impactée par la cristallisation. L'émission de fluorescence est collectée de 570 à 670 nm afin de couvrir partiellement les transitions électroniques $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_j$ de l'ions Eu^{3+} . Le pas de mesure a été fixé



à 0,5 nm, avec une taille de fente d'émission de 0,4 nm. La longueur d'onde d'excitation de Eu^{3+} est d'environ 393 nm (pour une émission dans le rouge) qui est la longueur d'onde d'excitation directe des ions Eu^{3+} *via* une transition 4f-4f [151], [152].

Dans un premier temps, des spectres d'excitation et d'émission sont réalisés avec les longueurs d'onde d'excitation et d'émission théorique d'une émission dans le rouge par l' Eu^{3+} . Tout d'abord, le spectre d'excitation, celui-ci est réalisé en fixant les paramètres suivants : temps d'intégration = 0,5 s ; bornes du spectre 340-410 nm ; incrément = 0,5 nm ; ouverture des fentes = 16,5 nm (émission) et 0,3 nm (excitation) ; longueur d'onde d'émission 615 nm. La longueur d'onde associée à la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ d'intensité maximale variant en effet autour de 615 nm suivant les composés dans lesquels il est incorporé, il a donc été décidé de réaliser le spectre d'excitation pour une longueur d'onde d'émission calée à 615 nm [153], [154]. Le spectre obtenu indique un maximum d'intensité pour une longueur d'excitation de 393,5 nm (Figure II-12-a). Cette longueur d'onde est ensuite utilisée comme longueur d'onde d'excitation, pour enregistrer le spectre d'émission, avec les paramètres d'acquisition suivants : temps d'intégration = 0,5 s ; bornes du spectre 570-670 nm ; incrément = 0,5 nm ; ouverture des fentes = 5 nm (excitation) et 0,4 nm (émission). La longueur d'onde d'émission correspondant au maximum d'intensité de la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ est évaluée à 612 nm (Figure II-12-b).

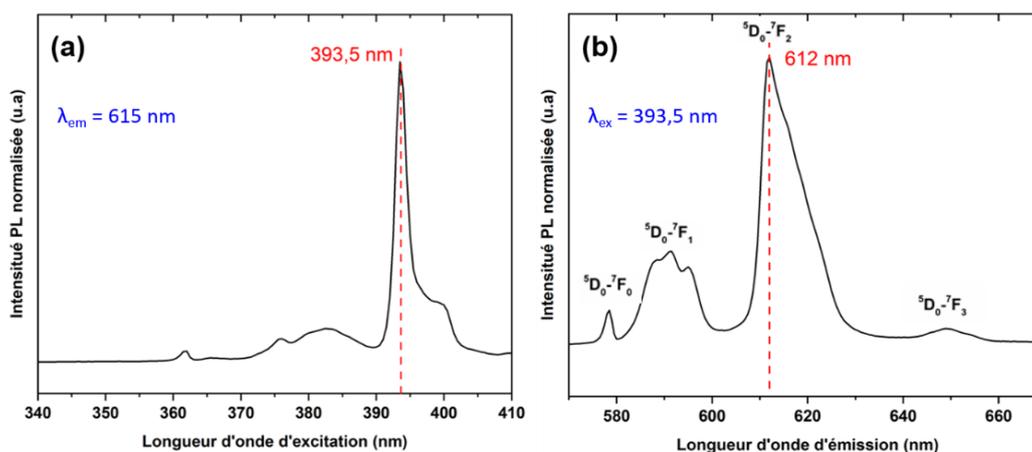


Figure II-12 : Exemples de spectres de photoluminescence de la composition A dopée à l' Eu^{3+} , enregistrés sur le verre. (a) Spectre d'excitation réalisé avec une émission de 615 nm. (b) Spectre d'émission réalisé sous une excitation à 393,5 nm.

Ensuite les spectres d'émission sont mesurés pour plusieurs échantillons de la série : 0h, 1h, 2h, 4h et 12h (Figure II-13-a). Ils ont été normalisés à l'amplitude maximale de la transition magnétique dipolaire ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$, qui est pour les ions lanthanides connue pour être quasiment indépendante de l'environnement de l'ion [155]. Les spectres obtenus sont très similaires, où un seul changement entre 612 et 625 nm est visible, sur la transition électronique ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$, ceci correspond à une diminution de l'enveloppe spectrale (de l'aire sous la courbe) avec



l'augmentation de la durée du traitement thermique. L'environnement de la terre rare est donc très légèrement impacté par la cristallisation. Néanmoins, un rapport d'asymétrie R , défini comme le rapport d'intensité entre les transitions ${}^5D_0-{}^7F_2$ et ${}^5D_0-{}^7F_1$, a pu être calculé pour suivre l'évolution de l'environnement moyen des ions Eu^{3+} . En effet, le rapport d'asymétrie peut être considéré comme indicateur de l'asymétrie du polyèdre de coordination autour de l'ion Eu^{3+} , plus R augmente plus l'environnement autour des ions de terres rares est déformé [155]. La Figure II-13-b (courbe bleue), montre une diminution de R avec l'augmentation de la durée du traitement thermique de 2,73 (0 h) à 2,48 (12 h), soit une variation relative de - 9,16%. L'environnement des ions Eu^{3+} est alors de moins en moins déformé, ce qui est en accord avec son insertion dans les cristaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ qui se forment avec l'augmentation de la durée du traitement. Cependant l'évolution de R est faible puisque $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ est connue comme une phase cristalline de type anti-verre, avec comme nous l'avons déjà dit, un fort désordre sur le sous-réseau anionique [78]. Les premiers voisins des ions Eu^{3+} étant des atomes d'oxygène, avec la cristallisation de la phase de type $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, les positions de ces derniers demeurent fortement désordonnées, ce qui explique que le changement structural perçu par les ions Eu^{3+} demeure léger mais bien réel.

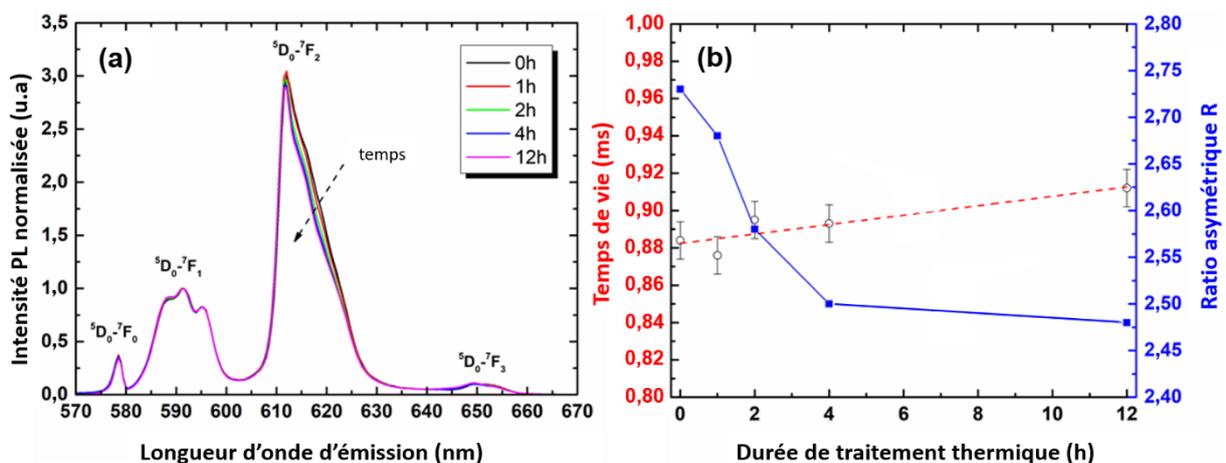


Figure II-13 : (a) Intensité de photoluminescence normalisée (transitions ${}^5D_0-{}^7F_j$) collectées pour cinq échantillons allant de 0 à 12 h de traitement thermique sous air à 380°C. (b) Evolution du temps de vie et du ratio d'asymétrie R calculés et correspondants aux mesures de temps de vie de la luminescence. La ligne rouge en pointillés n'est pas une courbe de tendance, mais seulement un appui visuel pour observer l'évolution du temps de vie en fonction de la durée du traitement thermique à 380°C.

Par ailleurs, les courbes de décroissance en fluorescence, ont également été mesurées après une excitation brève, en fixant un délai initial de 50 μs , afin d'éliminer complètement toute lumière parasite résiduelle provenant de l'impulsion d'excitation. Le temps de retard maximum a été fixé à 10 ms, et le pas de mesure est de 20 μs , avec une fenêtre d'échantillonnage égale à 1 ms. Les données correspondantes, sont quasiment parfaitement

ajustées avec l'utilisation d'une seule fonction exponentielle décroissante (qualité de fit décrit par la valeur de $r^2 > 0,9995$). Celles-ci ont permis d'extraire la valeur de durée de vie de la terre rare dans chaque échantillon, c'est-à-dire la durée écoulée depuis le moment où l'émission est à son maximum jusqu'à celui où elle devient nulle. Cette mesure est faite suivant le principe de la phosphorescence, suite à une excitation brève. La Figure II-14 expose une courbe typique de mesure de phosphorescence (déclin de la photoluminescence), avec ici l'exemple de la vitrocéramique obtenue après 12h à 380°C (courbe en pointillés noirs). Une modélisation des données expérimentale (fit) avec une représentation de type exponentielle décroissante a pu être réalisée sur cette courbe pour en générer une seconde représentée en rouge. L'équation de cette courbe est $y = A1 \cdot \exp(-x/\tau1) + y0$, avec y et $y0$ des valeurs d'intensité ($y0$: intensité correspondante au bruit de fond électronique du détecteur), $A1$ l'ordonnée à l'origine, x le temps de mesure et $\tau1$ est assimilé au temps de vie de cette décroissance (ici 0,91 ms).

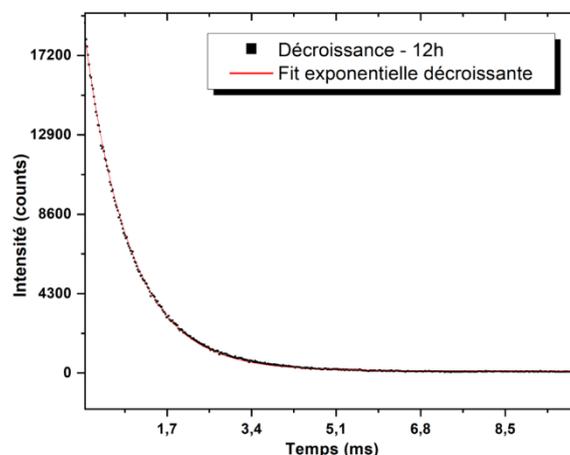


Figure II-14 : Exemple de courbe de décroissance de phosphorescence pour la vitrocéramique obtenue après 12 h de traitement thermique à 380°C pour la composition $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ dopée avec un ajout de 1%mol d' EuO_2 . Une modélisation des données avec une fonction exponentielle décroissante (rouge) est appliquée aux points expérimentaux (noir).

La valeur R de ce fit est de 0,9995, soit très proche de 1, le modèle est donc fiable à 99,95 %. Ce fit est alors appliqué sur l'ensemble des échantillons. Ensuite, l'évolution de la durée de vie en fonction du palier à 380°C est présentée en Figure II-13-b (en noir), et montre une légère augmentation de 0,88 à 0,91 ms entre 0 et 12h de traitement thermique à 380°C. Alors d'un point de vue temporel, aucune évolution significative n'est observable, mais sa légère augmentation peut avoir une explication double ou nuancée :

- L'environnement des ions Eu^{3+} légèrement moins déformé à 12h, alors qu'une certaine quantité s'insère dans les cristaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$;



- L'environnement des ions Eu^{3+} reste déformé (à cause du caractère anti-verre de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$) mais avec une modification très faible.

II.2.2.4. Mécanisme proposé et conclusion sur la composition A : $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$

La composition $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$, a mené à la fabrication d'une série de nouvelles vitrocéramiques borotellurites transparentes incorporant la phase cristalline désordonnée $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, à partir d'un traitement thermique unique de nucléation/croissance à 380°C . Contrairement à la composition de Dimitriev et *al.* [6] ($70\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3$), le verre parent de $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ s'est montré totalement homogène en MET, avec par contre l'apparition d'un phénomène de démixtion chimique suite au traitement thermique de cristallisation employé. Au bout d'une heure, la phase cristalline $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ a pu être identifiée dans des entités isolées. Au-delà d'une heure, les entités continuent de croître lentement, avec une diffusion de l'oxyde de tellure présent dans la matrice vitreuse vers la phase cristalline, et à l'opposé une expulsion de l'oxyde de bore, traduisant justement ce phénomène de séparation de phases. Finalement, après 2h, des amas de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ sont dispersés dans une matrice résiduelle amorphe (zone grise + veinules), appauvrie en oxyde de tellure et enrichie en oxydes de bismuth et de bore. L'étude de cette composition a confirmé l'hypothèse de la présence d'un mécanisme de séparation de phases entre TeO_2 et B_2O_3 , permettant la fabrication de vitrocéramique dans le système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Néanmoins, la concentration en bore dans la phase amorphe n'a pas pu être prouvée, c'est pourquoi l'étude de compositions plus riches en B_2O_3 (ou plus pauvres en TeO_2) s'avère intéressante, pour comprendre la cristallisation de ces systèmes, mais également pour la fabrication de vitrocéramiques transparentes présentant d'autres phases cristallines.

II.3. Poursuite de l'étude du domaine vitreux : zone centrale du ternaire

Les compositions réalisées dans cette zone contiennent 30 ou 40 % molaire de TeO_2 , entre 10 et 30 %mol de Bi_2O_3 , et entre 40 et 55 %mol de B_2O_3 comme illustré sur la Figure II-2. Les T_g obtenues sont comprises entre 395 et 415°C . Seule une composition sur cinq présente un phénomène de cristallisation observable par DSC. Il s'agit de la composition d'intérêt de cette zone $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$: composition B.

II.3.1. Compositions annexes en limite de domaine vitreux

Au préalable, deux compositions ont permis de définir la délimitation du domaine vitreux. Il s'agit des compositions $40\text{TeO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $32,5\text{TeO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}32,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (+0,5 %mol d' Er_2O_3) respectivement notées 1 et 2 dans le diagramme de la Figure II-2. La première a été



exclue du domaine vitreux car le matériau synthétisé présentait un voile trouble en surface après la coulée (Figure II-15-a). Elle a donc été synthétisée une seconde fois sans être coulée, avec une étape de refroidissement dans le creuset. Les deux massifs sont polis et observés au microscope optique (Figure II-15). En effet, des objets en grand nombre sont présents dans le volume des deux échantillons, et répartis de manière homogène pour celui non coulé. Ceci confirme que de laisser refroidir les liquides surfondus dans le creuset plutôt que de réaliser une coulée, permet d'obtenir un massif homogène. Les objets ont visiblement la même morphologie entre les deux techniques de refroidissement, seule leur taille semble différente, entre 80 et 90 μm après coulage (Figure II-15-ab) et entre 45 et 55 μm après refroidissement dans le creuset (Figure II-15-cd). Afin de vérifier optiquement leur éventuelle cristallinité, une analyse en lumière polarisée est réalisée : l'échantillon est alors placé entre analyseur et polariseur croisés. Le fait que les objets « s'allument » sur un champ sombre témoigne d'effets de biréfringence. Si les objets avaient le même indice de réfraction que la matrice, la propagation de la lumière suivrait la même direction, l'image serait alors totalement sombre. Ce n'est pas le cas ici (Figure II-15-ef), et sous-entend donc que ces objets sont cristallins et que le matériau trempé est partiellement dévitrifié.

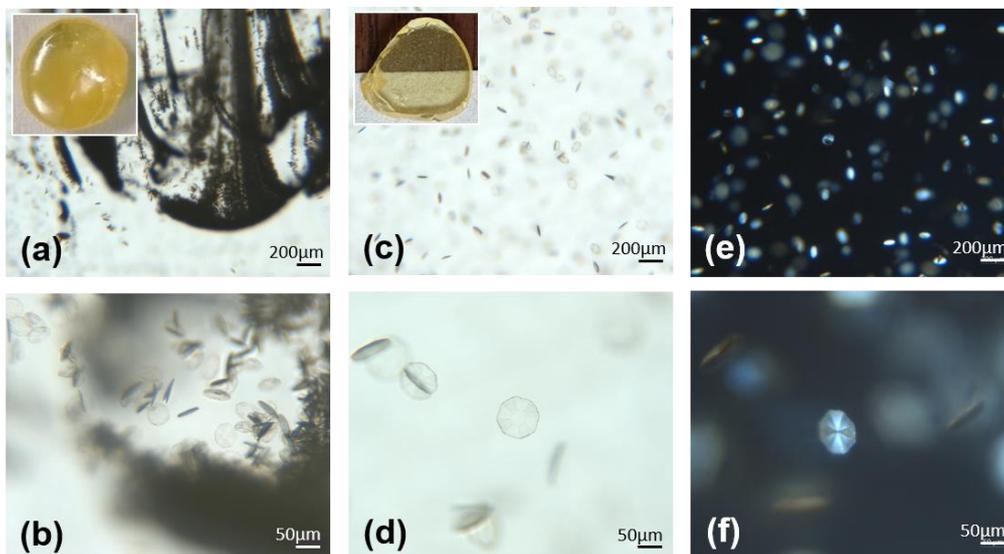


Figure II-15 : Photographies de l'échantillon ($40\text{TeO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenu après coulée) non poli en encart, et images réalisées au microscope optique après polissage avec deux grossissements différents (a) et (b). Photographie de l'échantillon (obtenu après refroidissement dans le creuset) après polissage en encart, et images réalisées au microscope optique avec deux grossissements différents (c) et (d). Les images (e) et (f) correspondent à des images de microscopie optique polarisée réalisées en configuration polariseur / analyseur croisés.

Concernant l'analyse DRX, avec un temps de comptage de routine, le diffractogramme ne présente aucun pic de Bragg réellement distinguable du bruit de fond. Compte tenu des données de microscopie optique, une seconde analyse est faite toujours un pas de $0,0175^\circ$,



mais avec un temps par pas beaucoup plus long, pour une durée d'acquisition totale d'environ 24h. Avec une telle acquisition, le rapport signal/bruit est fortement amélioré, et il est possible de distinguer 4 pics de Bragg (flèches roses en Figure II-16). La proportion de phase amorphe est très importante, les pics sont de très faible intensité, ce qui ne permet pas d'indexer la phase cristalline de façon certaine. Néanmoins, leur position est proche des phases à base d'oxyde de bismuth et de tellure, notamment Bi_2TeO_5 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, ou encore des dérivés de Bi_2O_3 (ex : $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Un test rapide de présence de phases cristallines non centrosymétriques peut-être réalisé à l'aide d'un faisceau laser infrarouge ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Si l'échantillon contient une éventuelle phase non centrosymétrique, alors l'interaction du faisceau laser avec l'échantillon doit alors faire apparaître une petite tâche verte, qui correspondra à la manifestation des effets d'optique non linéaire d'ordre 2 (à savoir la SHG). Ceci démontre en effet la capacité de l'échantillon à pouvoir diviser la longueur d'onde par deux ($\lambda = 532 \text{ nm}$) ou à générer une nouvelle fréquence deux fois plus grande (doublage de la fréquence). Ce test rapide a été fait pour cet échantillon composé de cristaux, et aucun signal SHG n'a pu être détecté : il ne s'agit donc pas de la phase Bi_2TeO_5 .

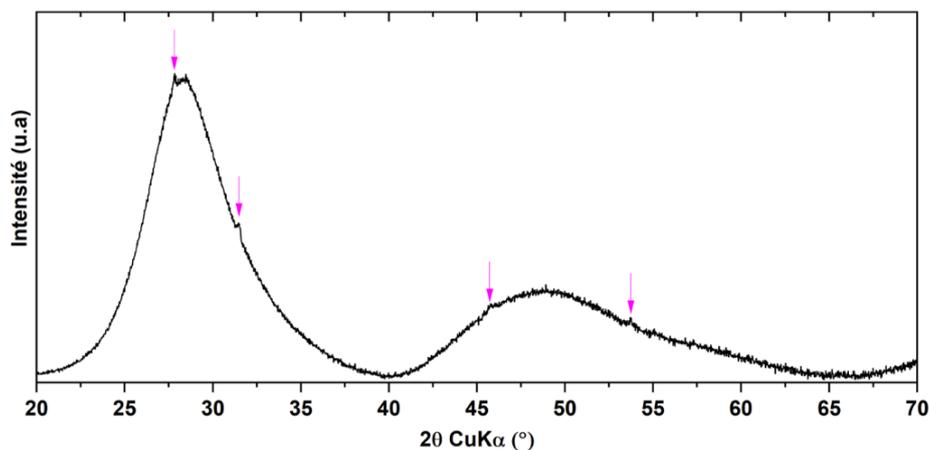


Figure II-16 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu après fusion de la composition $40\text{TeO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ et refroidissement dans le creuset en platine. Les flèches roses indiquent la présence de pic de Bragg. Un temps de pose suffisamment long (voir corps du texte) a été nécessaire afin de faire ressortir les pics de Bragg.

La seconde composition en bordure de domaine vitreux (composition 2 : $32,5\text{TeO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}32,5\text{Bi}_2\text{O}_3$), engendre également un massif avec un voile trouble en surface, mais aucun objet visible à l'œil nu, ni au microscope optique. Ce voile pourrait traduire une dévitrification partielle du verre, ou encore la présence de démixtion chimique. Nous ne sommes pas en mesure de préciser ce point à l'heure actuelle. Néanmoins, ce voile permet de délimiter la zone du domaine vitreux, puisque sa présence sous-entend une hétérogénéité du verre.

Comme énoncé précédemment, c'est la composition $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ qui est définie comme composition d'intérêt B. En plus de montrer un phénomène de cristallisation



observable en DSC, celle-ci comporte un ratio Bi/Te (60/30) égale à deux, ce qui laisse théoriquement envisager que la cristallisation de la phase Bi_2TeO_5 recherchée pourrait être possible.

II.3.2. Composition d'intérêt B : $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$

La composition $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$, notée B (Figure II-2), fut retenue pour deux raisons. La première étant sa composition initiale (Bi/Te=2), et la seconde, les caractéristiques thermiques du verre. La DSC du verre synthétisé, annonce une T_g à 395°C , et une cristallisation sur poudre ayant lieu avant la cristallisation sur massif, respectivement aux températures suivantes : 464°C et 524°C . Pour réaliser une étude de photoluminescence, il est décidé d'ajouter 1% molaire d'ions de terre rare à la composition du verre de base. L'oxyde d'erbium, Er_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%) est sélectionné. La composition du verre devient $29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$. Les températures caractéristiques du verre dopé sont légèrement modifiées : $T_g = 400^\circ\text{C}$, $T_{c \text{ poudre}} = 475^\circ\text{C}$, et $T_{c \text{ massif}} = 526^\circ\text{C}$. L'analyse DSC correspondante est présentée en Figure II-17. De plus, les pics de cristallisation, sont légèrement affinés et le maximum est visible pour les données sur massif, ce qui n'était pas le cas sans dopage : $T_{p \text{ poudre}} = 509^\circ\text{C}$ (501°C sans dopage) et $T_{p \text{ massif}} = 544^\circ\text{C}$. L'ajout de l'oxyde d'erbium semble donc avoir une légère influence.

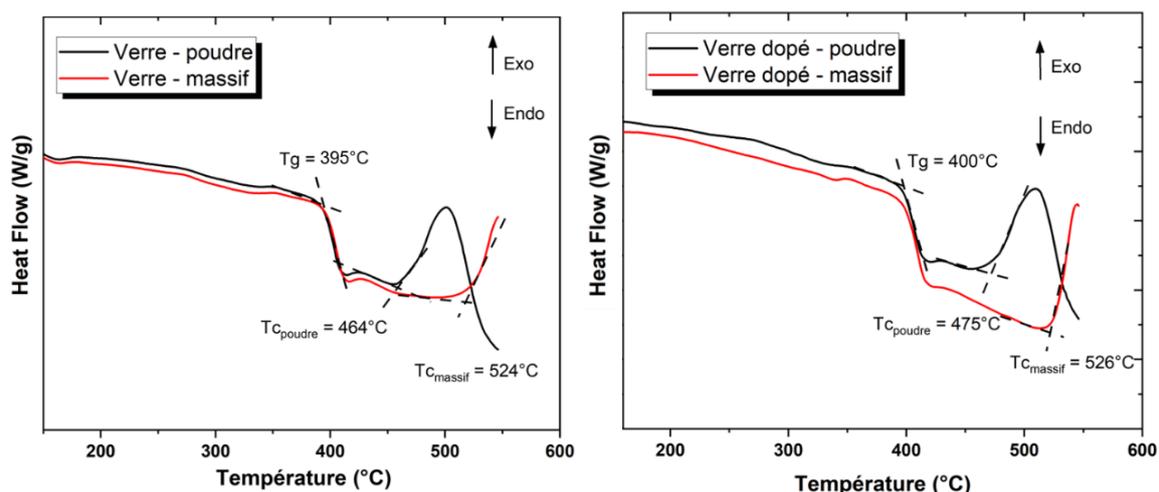


Figure II-17 : Analyses DSC sur poudre et massif, des verres non dopé ($30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$) et dopé ($29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$) de la composition B.

Dans un premier temps, plusieurs essais de cristallisation sont réalisés à 500°C , pour assurer la cristallisation et déterminer quelle phase cristalline apparaît. Les échantillons sont opaques, et réduits en poudre pour être analysés en DRX. Pour chacun des cas, la phase cristalline obtenue est identique et semble être très proche de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (PDF 04-011-4809). La Figure II-18, présente le diffractogramme d'un de ces tests : verre dopé traité 5 min à 500°C .

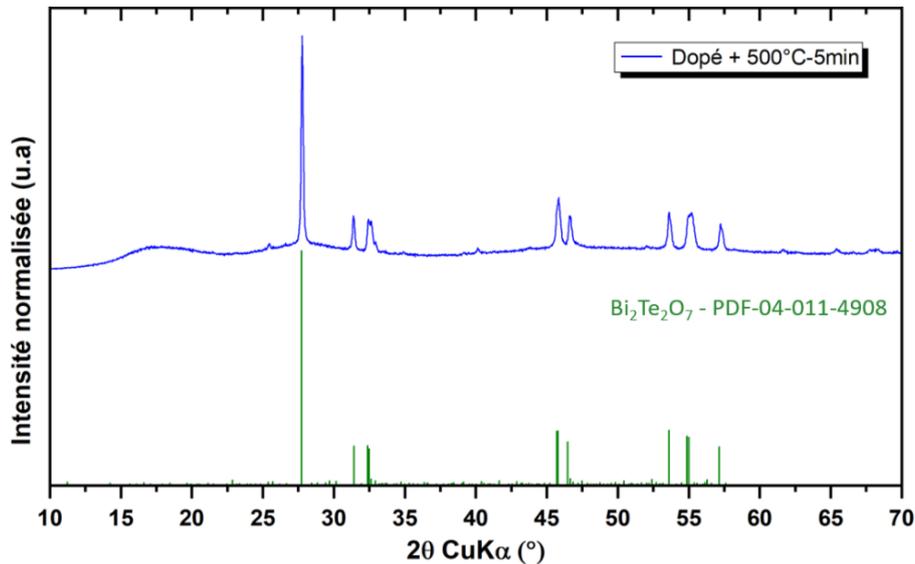


Figure II-18 : Diffractogramme des rayons X d'un essai de traitement thermique conduit sur verre dopé à 500°C pendant 5min.

Plusieurs équipes ont déjà étudié cette phase borotellurite, notamment au laboratoire IRCER par l'équipe de Frit et Mercurio *et al.* [93], [94], et par celle de Szaller et Kovah *et al.* [95]. Dans leurs travaux, les divers auteurs déterminent la structure, s'intéressent aux décalages de maille, ou encore conduisent une étude par absorption IR. Dans notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement au mécanisme de cristallisation de cette phase. Il fût alors nécessaire de déterminer un traitement thermique adéquat permettant d'obtenir des vitrocéramiques les plus transparentes possibles.

Pour cela, d'autres essais à des températures plus faibles que 500°C ont été réalisés, mais il est difficile de contrôler leur transparence qui est très vite limitée. Un traitement unique de nucléation/croissance, comme c'était le cas pour la composition A, ne semble donc pas être appliqué à une telle composition (Cf. II-1). Pour obtenir des vitrocéramiques transparentes, il est donc envisagé de réaliser deux traitements thermiques distincts : un de nucléation et un de croissance à une température plus élevée que la précédente.

II.3.2.1. Déterminations des traitements thermiques de nucléation et de croissance, et caractérisations associées (DSC, DRX, affinement Rietveld)

Détermination du traitement thermique de nucléation

Dans un second temps, le traitement de nucléation est réalisé. Les paramètres optimaux de nucléation, température et temps, doivent être déterminés. Plusieurs études montrent des méthodes d'obtention de ces paramètres à travers une étude par DSC [156]–[159]. Pour cette étude, la méthode de Kissinger est utilisée à travers des analyses DSC sur des massifs du même verre parent et de masses équivalentes [159]. L'étude débute avec l'évaluation de

la température optimale de nucléation. Pour ce faire, plusieurs essais, avec des isothermes de 30 min et à des températures différentes par paliers successifs de 5°C, et comprises entre 390 et 450°C sont conduits (vitesse de chauffe = 10°C/min). Pour chaque analyse DSC, la température correspondant au maximum du pic de cristallisation T_p est relevée. La valeur inverse de ces températures est tracée en fonction des températures des isothermes correspondantes, ce qui permet d'obtenir une courbe avec un maximum qui indique la température optimale de nucléation (T_{opt}). Ensuite, des analyses DSC sont faites avec des isothermes à T_{opt} pour des durées variables allant de 0 à 120 min. De la même manière, les T_p de chaque analyse sont relevées et leur valeur inverse est tracée en fonction de la durée de l'isotherme correspondant. La courbe obtenue doit être croissante jusqu'à atteindre un certain palier et se stabiliser, la durée de début de palier est définie comme étant la durée optimale de nucléation (t_{opt}). Les courbes obtenues indiquent une température optimale de nucléation $T_{opt} = 405^\circ\text{C}$ (Figure II-19-a), et une durée optimale de nucléation $t_{opt} = 2\text{h}$ (Figure II-19-b) (début du palier vers 80min, mais un choix de 120 min permet d'assurer un temps suffisant, nécessaire à la nucléation).

Un traitement thermique de nucléation sous air, est réalisé sur un verre dopé avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, et un palier de 2 h à 405°C. L'analyse DSC de cet échantillon nucléé est différente du verre dopé de base, les phénomènes de cristallisation de surface et de volume sont maintenant équivalents, et ce avec un pic de cristallisation affiné et pour une température T_p plus faible ($T_c = 481^\circ\text{C}$, $T_{p\text{ poudre}} = 491^\circ\text{C}$, $T_{p\text{ massif}} = 495^\circ\text{C}$) (Figure II-20-a). La température de transition vitreuse reste elle inchangée. Le phénomène de nucléation a donc bien eu lieu au sein de l'échantillon. De plus, une analyse DRX avec absence de pic de Bragg permet de valider une nucléation sans croissance cristalline (Figure II-20-b).

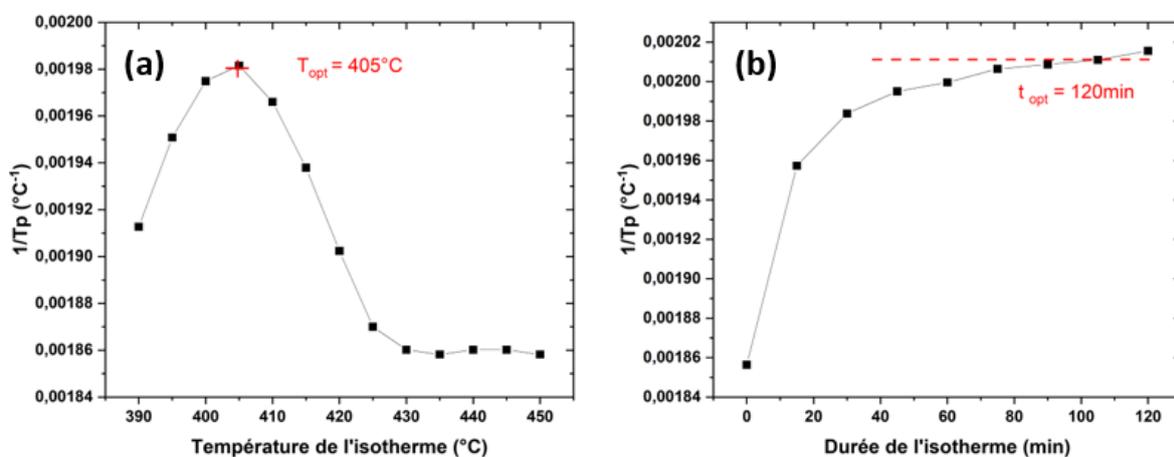


Figure II-19 : Détermination de paramètres optimaux de nucléation de la composition $29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, (a) la température T_{opt} et (b) la durée t_{opt} correspondante.

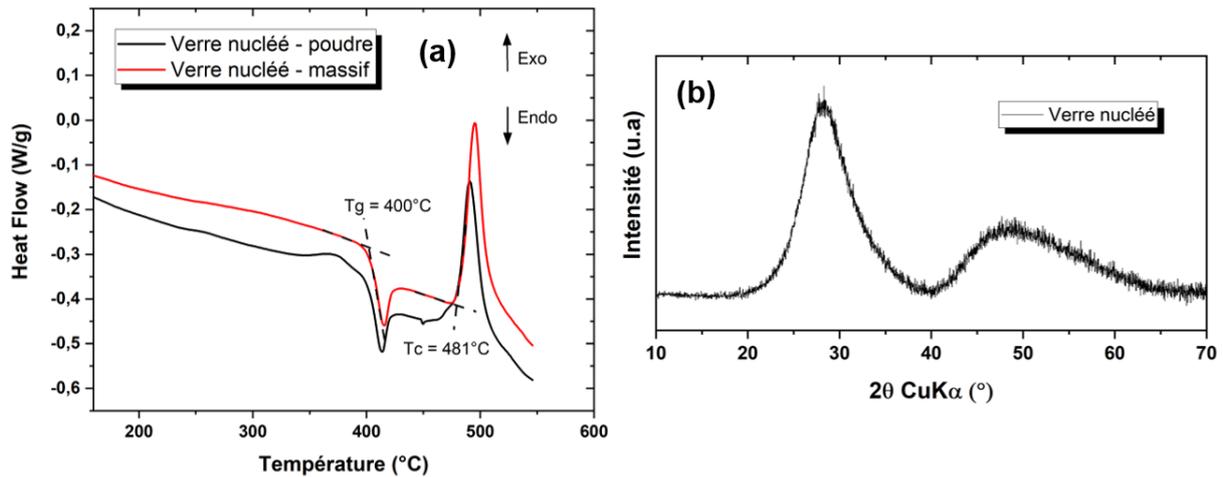


Figure II-20 : (a) Analyse DSC (poudre et massif) du verre $29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, nucléé pendant 2h à 405°C sous air. (b) Diffractogramme des rayons X du verre nucléé.

Détermination du traitement thermique de croissance et étude de la structure

Dans un troisième temps, une étude du traitement thermique de croissance est nécessaire pour déterminer la température la plus adéquate pour concilier cristallisation et transparence. Pour cela, plusieurs températures sont étudiées : 481°C (T_c), 491°C (T_p poudre), et des températures avoisinantes du phénomène de cristallisation soit $T_c - 30^\circ\text{C} = 450^\circ\text{C}$ et $T_p + 30^\circ\text{C} = 520^\circ\text{C}$. Plus la température de croissance est élevée, plus les cristaux croissent, et plus la transparence est affectée. Les massifs obtenus pour différentes durées arbitraires, sont polis optiquement, photographiés, et analysés en DRX pour ces quatre températures présélectionnées. Chaque température conduit à la fabrication de vitrocéramique, à partir de 45 min à 450°C , de 10 min à 481°C , de 9 min à 491°C , et de 6 min à 520°C . Toutes correspondent à une cristallisation de la même phase cristalline : $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (PDF 04-011-4809), avec parfois une modification des rapports d'intensité des pics de cristallisation. Parmi les diverses températures mentionnées ci-dessus, c'est la température de 450°C qui est sélectionnée pour le traitement thermique de croissance : cela nous permettra d'avoir plus de latitude de travail vis-à-vis de la durée du traitement et aussi d'avoir un meilleur contrôle de la transparence. Les différents échantillons traités de 30 min à 2h sont analysés en DRX. La Figure II-21, présentent les diffractogrammes associés et une photographie des échantillons polis. Le ratio théorique Bi/Te de la phase cristalline $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ est de 1. Or la composition initiale ne comporte pas une quantité égale de ces deux éléments chimiques, car il y a deux fois plus de Bi que de Te. Ceci implique que seulement une partie de l'oxyde de bismuth présent dans le matériau intervient dans cette cristallisation, et qu'une partie reste donc au sein de la matrice vitreuse. Ces discussions seront abordées plus loin dans la partie sur l'étude par microscopie électronique à transmission.



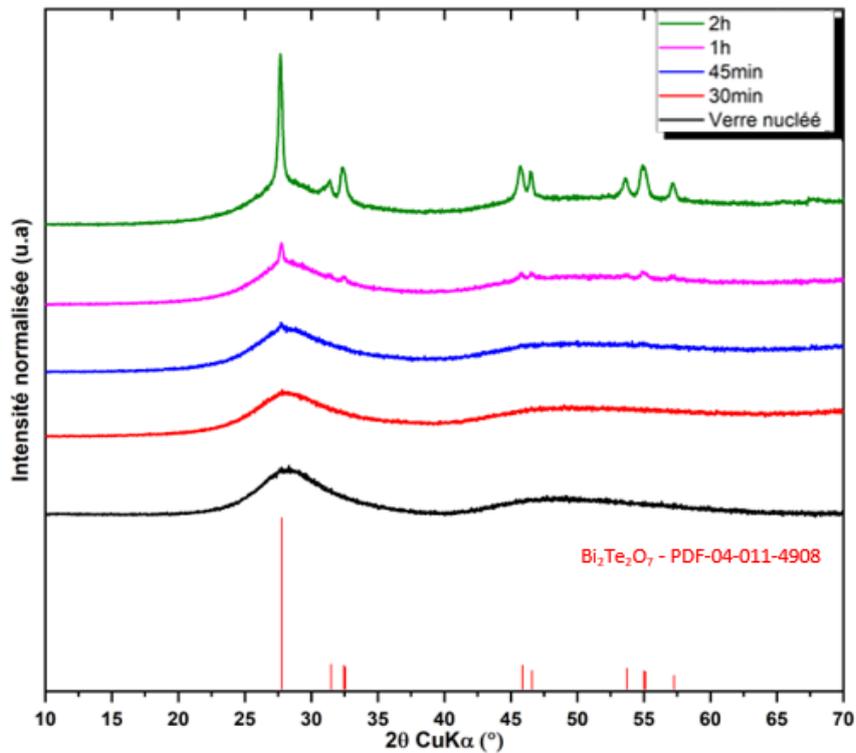


Figure II-21 : Diffractogramme du verre nucléé (noir) et échantillons nucléés puis traités thermiquement à 450°C jusqu'à 2h. La fiche JCPDS de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (PDF 04-011-4809) permet d'indexer les échantillons cristallisés.

Par ailleurs, afin de vérifier l'impact de l'étape de nucléation, un verre non nucléé est traité à 450°C pendant 1h. Celui est comparé au verre nucléé puis traité 1h à 450°C. Effectivement, comme le montre la Figure II-22, sans nucléation la croissance n'a pas lieu, et visuellement il est important de souligner que l'échantillon correspondant n'a d'ailleurs pas du tout perdu en transparence. L'étape de nucléation est donc nécessaire pour cristalliser en volume et à cette température de croissance de 450°C.

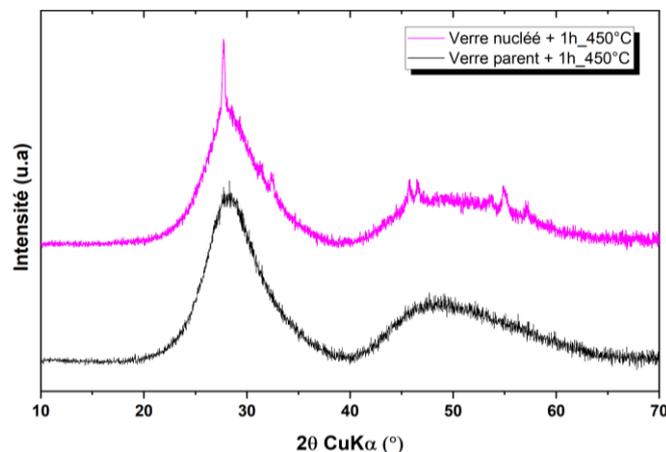


Figure II-22 : Diffractogrammes de deux verres traités à 450°C pendant 1h, avec (rose) et sans nucléation (noir).

D'autre part, un affinement Rietveld est réalisé sur le verre nucléé et traité 2h à 450°C (Figure II-23). Les paramètres de maille expérimentaux ont été calculés. Les valeurs obtenues restent proches mais différentes des valeurs théoriques présentes dans la fiche JCPDS 04-011-4809 de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ utilisée pour l'indexation en DRX, qui sont les suivantes : structure orthorhombique, $a = 22,79400 \text{ \AA}$; $b = 5,52600 \text{ \AA}$; $c = 22,06500 \text{ \AA}$; groupe d'espace $\text{Pbcn}(60)$. Le pourcentage d'erreur maximal est évalué à 0,22 %. Cette différence s'explique par la difficulté de calcul du taux d'occupation des sites cristallographiques en raison des différents éléments chimiques. En effet, la littérature annonce 4 positions différentes pour le bismuth et le tellure, et 14 pour l'oxygène [94]. De plus, cette différence peut s'expliquer par une légère distorsion de la maille avec une variation des taux d'occupation des sites de tellure et/ou de bismuth, impliquant une stœchiométrie proche, mais non stricte de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$. L'explication relative à la composition des entités cristallines sera présentée à l'aide de l'analyse chimique.

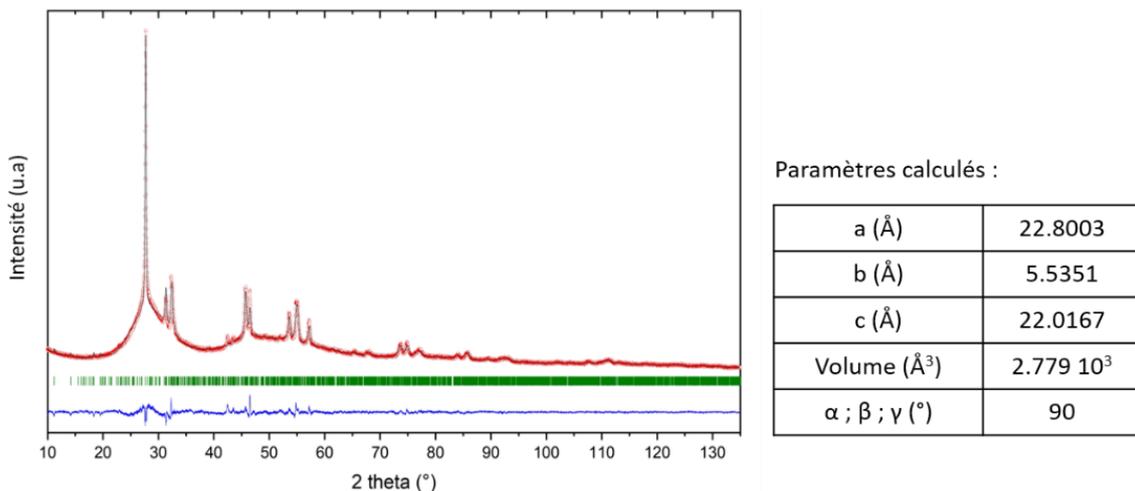


Figure II-23 : Affinement Rietveld, et paramètres obtenus par calculs sur la vitrocéramique fabriquée à partir d'un verre nucléé 2h à 405°C, puis traité 2h à 450°C.

Par ailleurs, les échantillons sont soumis à d'autres techniques de caractérisation : transmission optique (UV-Visible, FTIR), spectroscopie Raman, photoluminescence, observations par microscopie électronique (MET), et analyse chimique (EDS, EELS), afin d'étudier au mieux le mécanisme de cristallisation de cette composition B.

II.3.2.2. Mesures optiques : indice de réfraction non linéaire et transmission optique

Les mesures de transmission optique sont réalisées sur des échantillons polis à 0,70 mm ($\pm 0,05$) d'épaisseur, avec le même spectromètre que la composition A pour la gamme de longueur d'onde UV-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-NIR Cary 5000 (Varian)) de 200 à 3300 nm. Celles-ci sont complétées par des mesures avec le spectromètre infrarouge Nicolet Is10 FTIR. En parallèle, l'indice de réfraction du verre est mesuré. Il s'agit d'une



technique non destructive, qui est utilisée pour mesurer l'indice de réfraction d'un matériau. Le principe est basé sur l'étude de la réflexion d'une lumière polarisée sur la surface d'un matériau, afin d'étudier le changement d'état de polarisation de cette lumière. Pour cela, la face supérieure doit être polie miroir, et l'autre dépolie afin d'éviter toute réflexion supplémentaire (parasite) sur la face arrière de l'échantillon.

La dispersion chromatique de l'indice de réfraction, représentée en Figure II-24, est ainsi modélisée suivant une loi de dispersion de type Sellmeier. Ainsi, l'application de cette loi de dispersion ($r^2 = 0,997$) a permis d'obtenir les valeurs des coefficients A, B, C et D permettant de « coller » au mieux aux données expérimentales $n(\lambda)$. Dans le cas de ce verre, l'indice de réfraction mesuré est $1,991 \pm 0,005$, pour λ qui tend vers l'infini.

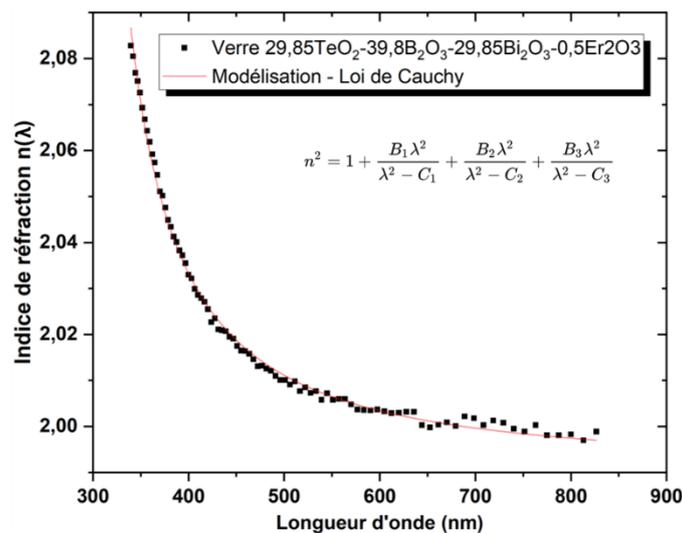


Figure II-24 : Mesure de la dispersion chromatique de l'indice de réfraction du verre 29,85TeO₂-39,8B₂O₃-29,85Bi₂O₃-0,5Er₂O₃, avec la courbe de modélisation suivant la loi de Sellmeier.

A l'aide de la relation simplifiée utilisant seulement cet indice (Equation I-8 - Chapitre I), il est possible d'avoir un ordre d'idée de la transmission optique maximale que pourrait atteindre un verre de cette composition. Avec $n = 1,991$, la transmission maximale est évaluée à 80,2%.

Cette valeur de transmission optimale est alors reportée sur la Figure II-25 des transmissions optiques mesurées sur les échantillons nucléés sans et avec traitements thermiques à 450°C.

Comme le montre la Figure II-25, plus la durée du traitement de croissance augmente, plus la transparence diminue, notamment dans la zone visible de 400 à 800 nm. L'augmentation de la quantité et/ou de la taille des cristaux au sein des vitrocéramiques ayant un indice de réfraction différent de celui de la matrice vitreuse, justifie cette diminution de transparence. Plusieurs bandes d'absorption sont présentes. Jusqu'à 2000 nm elles sont caractéristiques



de l'absorption des ions erbium (Er^{3+}). Celles de 2730 à 3320 nm correspondent aux absorptions des groupements -OH. Pour le verre nucléé, l'intégralité des bandes notées ci-dessus sont observables. Ensuite, plus la cristallisation progresse, moins les bandes sont distinguables, jusqu'à ne plus l'être, excepté pour celle représentant l'absorption des groupements -OH. Physiquement, ces absorptions sont toujours présentes, mais ici il s'agit de valeurs relatives, ce qui donne cet effet d'atténuation. Il peut être noté que la valeur maximale de la transparence du verre dans le proche infrarouge, entre 1000 et 2350 nm (~80%), est équivalente à celle mesurée pour la composition A de la zone riche en tellure (~79% de 700 à 2500 nm) et également en accord avec les travaux de Hasegawa et *al.* menés dans le même système ternaire [77]. Aussi, la valeur de la transmission optique est extrêmement proche de la transmission optimale déduite par l'intermédiaire de la mesure de l'indice de réfraction du verre (courbe en pointillés verts).

Par ailleurs, la coupure multiphonons se trouve vers 3,5 μm , contre 6 - 7 μm pour les verres tellurites, comme évoqué dans le Chapitre I. Ceci est causé par la présence d'oxyde de bore. En effet, les énergies de phonon des borates ne sont pas basses, de l'ordre de 900-1500 cm^{-1} . Alors, cette coupure à une longueur d'onde plus basse était effectivement prévisible.

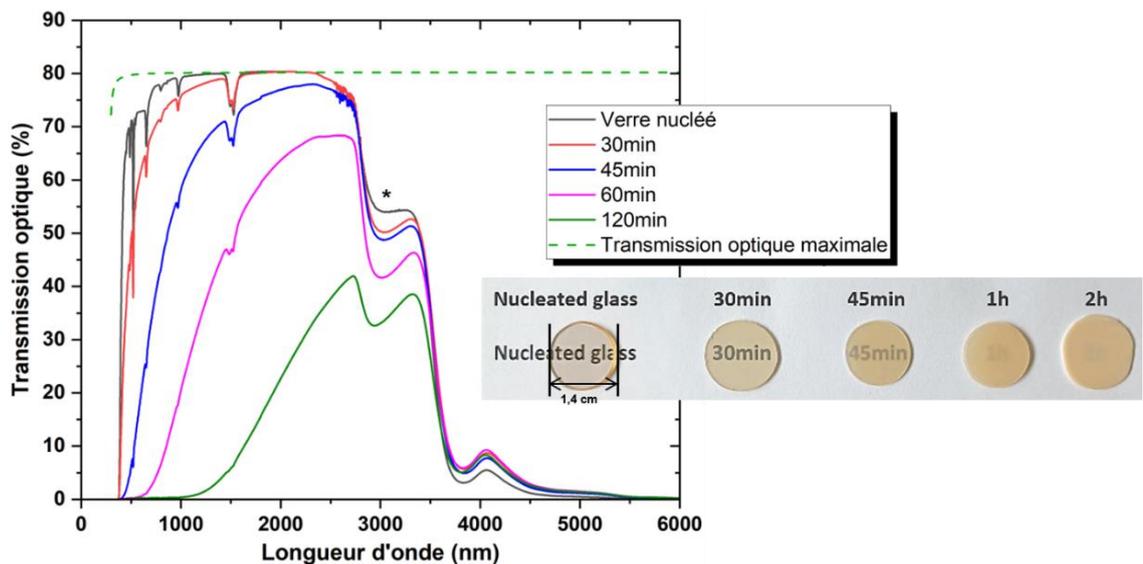


Figure II-25 : Transmission optique et photographie : des verres nucléés sans et avec traitement thermique à 450°C de 30 à 120 min et polis à une épaisseur de $0,7 \pm 0,05$ mm. Entre les traits verticaux est représentée la zone du visible comprise entre 400 et 800 nm. Différentes absorptions sont identifiées : celles liées à l'oxyde d'erbium et celle liées aux groupements -OH (*).

II.3.2.3. Observations par microscopies électroniques en transmission (TEM-STEM), et à balayage (MEB), et analyses chimiques associées (EDS, EELS)

Observations MET-STEM, couplées aux analyses EDS et EELS



Tout comme pour l'étude de la composition A présentée dans la partie précédente, des lames minces FIB sont préparées pour être observées en microscopie électronique à transmission (MET). Les tentatives d'observations faites à l'IRCER en PE froid, sous un faisceau électronique avec une tension d'accélération de 200 kV, peuvent dégrader les lames minces. D'autres observations sont alors menées au CEMTHI d'Orléans sous une tension d'accélération de 80 kV, où les échantillons résistent dans ces conditions mieux adaptées.

Tout d'abord, le verre nucléé pendant 2h à 405°C est observé. Des images en mode MET et un cliché de diffraction électronique montrent que l'échantillon est homogène et bien amorphe (Figure II-26-ab). Ceci est en accord avec l'analyse DRX qui ne montrait aucun signal cristallin. Toutefois, le cliché (b) (échelle de 50 nm), présente des petites taches noires, de taille de l'ordre du nanomètre, réparties dans l'intégralité de la lame. S'agit-il des traces de nucléation ? De la signature d'un verre présentant déjà une démixtion chimique ? Ceci n'est pas évident à clarifier et une perspective simple de ce travail sera déjà d'observer le verre parent non nucléé.

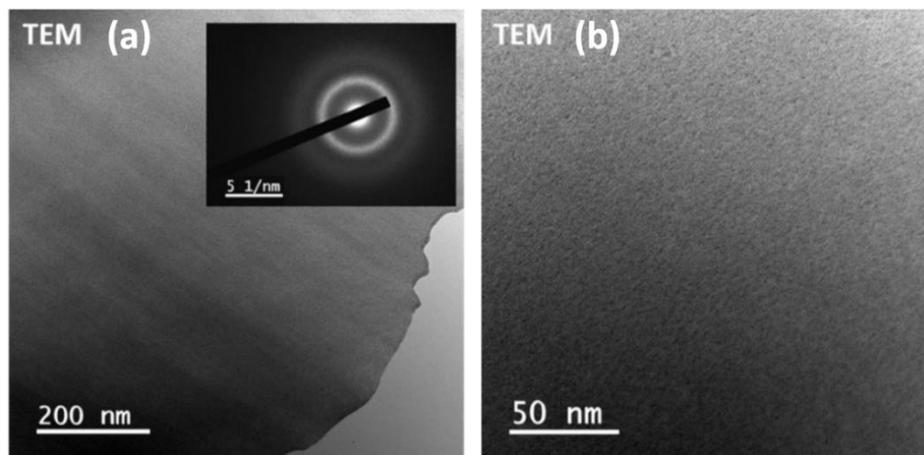


Figure II-26 : Clichés MET du verre $29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, nucléé pendant 2h à 405°C sous air. Observations réalisées au CEMHTI sous 80 kV.

Pour essayer de répondre à ces interrogations, la vitrocéramique produite après nucléation et traitement de croissance à 450°C pendant 1h est également observée au MET. De nombreuses entités sous forme de dendrites (extension spatiale de l'ordre de $\sim 0,8 - 1 \mu\text{m}$), sont présentes dans une matrice homogène. Un premier cliché de diffraction électronique de ces entités confirme leur caractère cristallin (Figure II-27-ac). Il n'y a pas de formation d'anneau cristallin, mais présence de beaucoup de tâches de diffraction. Il ne s'agit donc pas d'entités mono, mais polycristallines qui sont indexables avec la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (PDF 04-011-4809), déjà identifiée en DRX. Un second cliché de diffraction électronique est fait sur une zone de la matrice homogène, et confirme son caractère amorphe (Figure II-27-d). La



vitrocéramique comporte alors de tels polycristaux répartis au sein d'une matrice résiduelle homogène amorphe.

En mode MET (champ clair), les polycristaux apparaissent en contraste sombre dans une matrice claire, ce qui correspond à un contraste de densité électronique moyenne plus forte. A l'inverse, en mode STEM, ils sont représentés par un contraste clair dans une matrice plus sombre, il s'agit donc clairement d'un contraste d'origine chimique (Figure II-27-b). Pour rappel, en mode STEM, plus le contraste est clair, plus cela traduit la présence d'éléments lourds (numéro atomique Z élevé). Les numéros atomiques des éléments présents sont : $Z_{\text{Bi}} = 83$, $Z_{\text{Te}} = 52$ et $Z_{\text{B}} = 5$. L'erbium ($Z_{\text{Er}} = 68$), est quant à lui négligé car il est présent en concentration beaucoup trop faible pour pouvoir être détecté et jouer un rôle sur le contraste chimique.

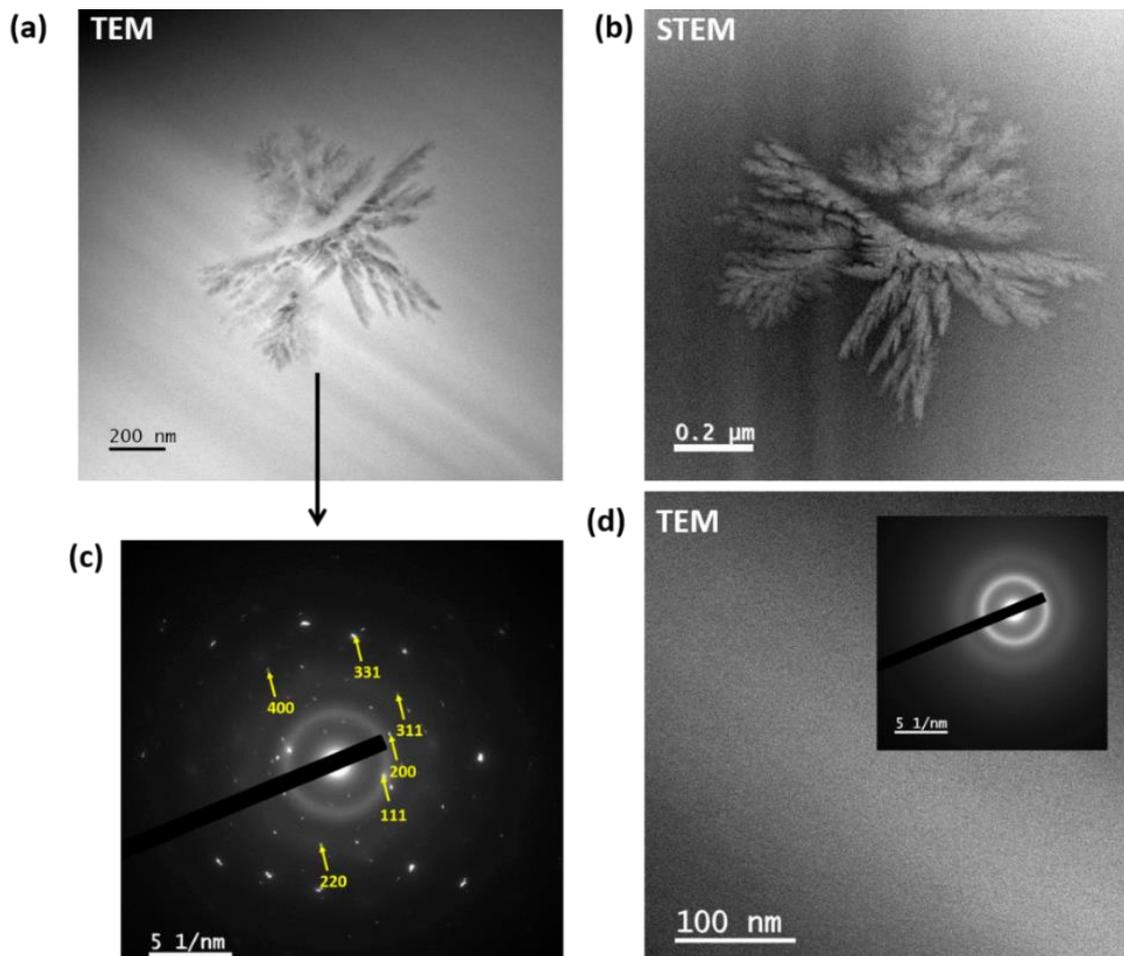


Figure II-27 : Observations par microscopie de la vitrocéramique obtenue après 1h à 450°C. (a)(b) Polycristaux observés en mode MET (aussi noté TEM) (a) et STEM (b), et le cliché de diffraction associé et indexé avec les différents plans atomiques de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (PDF 04-011-4809 (c)). (d) Image de la matrice amorphe contenant les polycristaux et son cliché de diffraction.

Les zones entre les dendrites semblent plus sombres que la matrice aux alentours de ces dendrites (Figure II-28-zones pointées par des flèches blanches). Il pourrait donc y avoir une



diffusion d'éléments lourds (Bi et/ou Te) depuis la matrice vitreuse vers les cristaux, en lien avec la cristallisation de ces entités oxydes riches en Bi et en Te, comme suggéré par l'analyse DRX (phase de type $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$). Ceci entraînerait une plus forte concentration en éléments plus légers (notamment le B) entre les dendrites des polycristaux, et donc une matrice vitreuse qui serait composée d'oxyde de bore et d'une partie de l'oxyde de bismuth « restant », et qui n'aurait donc pas servi à cristalliser la phase de type $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (Cf. commentaire juste avant la Figure II-21). En outre, il est évident que la matrice vitreuse peut encore contenir un peu d'oxyde de Te. Tout ceci permet ainsi de justifier la différence observée de contraste moyen entre les zones proches et plus éloignées des polycristaux. Des mécanismes similaires ont déjà pu être observés dans des systèmes différents, notamment dans les silicates [53].

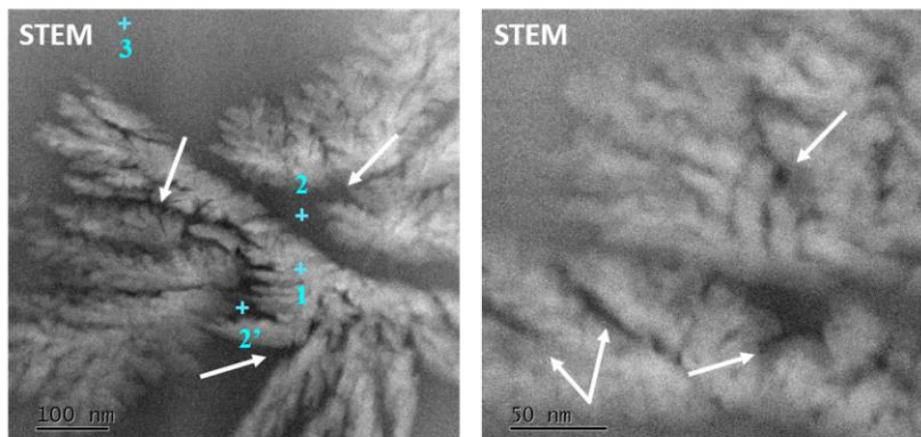


Figure II-28 : Images STEM montrant les zones de contraste plus sombre aux limites polycristaux/matrice, pointées par des flèches blanches, ainsi que les positions des pointés EDS réalisés et matérialisés par des croix bleues.

Des pointés EDS locaux sont réalisés sur trois zones distinctes : les polycristaux (1), entre les dendrites (2 et 2' : limite polycristaux/matrice), et dans la matrice résiduelle amorphe un peu plus loin des polycristaux (3) (Figure II-28). Cette analyse EDS ne permet bien évidemment pas de doser l'élément B, mais seulement les éléments lourds, ici le Te et le Bi. Les moyennes des résultats sont regroupées dans le Tableau II-3, avec les compositions mesurées et le ratio Bi/Te permettant d'étudier l'évolution de la composition $29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$. Pour rappel, la quantité initiale d'oxyde de Bi est deux fois plus élevée que celle d'oxyde de Te, le ratio Bi/Te de la composition globale est donc de 2 ($59,7/29,85$). Afin d'apporter un facteur correctif aux mesures de MET-EDS (ces dernières sont réalisées en utilisant les raies L des éléments Bi et Te), nous avons dans un premier temps réalisé un étalonnage grâce à une analyse MEB-EDS (IT300) conduite sur un échantillon de verre nucléé. Cette mesure est faite sur une zone large (carré de $365\ \mu\text{m}$ de côté), et est répétée deux fois pour extraire une valeur moyenne du rapport Bi/Te. La



composition moyenne calculée engendre un ratio Bi/Te de 2,086 (au lieu du rapport nominal de 2). Ensuite, une analyse MET-EDS est effectuée sur une lame FIB issue de l'échantillon de verre nucléé, et le résultat obtenu indique un rapport Bi/Te qui est 1,564, soit une déviation de 25% entre les deux mesures. Chaque ratio Bi/Te évalué *via* les mesures au MET doit donc être d'abord multiplié par un facteur correctif de 1,334 pour pouvoir être ensuite exploité.

NB : Rigoureusement, il faudra dans le futur chercher à vérifier encore plus précisément nos jeux de données (notamment savoir si les K-facteurs pour les raies L sont corrects) à l'aide d'un standard.

Tableau II-3 : Analyse chimique EDS réalisée par pointé, sur différentes zones de la vitrocéramique produite après 1h à 450°C, donnant accès à la composition nominale de chaque zone ainsi que le ratio Bi/Te. Le ratio a ensuite été corrigé par le facteur 1,334 pour donner le « ratio Bi/Te corrigé » à partir d'une analyse étalon MEB-EDS effectuées sur deux larges zones du verre nucléé.

| Zone sondée | Composition mesurée %at | Ratio Bi/Te | Ratio Bi/Te corrigé, après étalonnage |
|--|-------------------------|-------------|---------------------------------------|
| Polycristaux (1) | 53 Te - 47 Bi | 0,88 | 1,18 |
| Matrice amorphe (3) | 43,7 Te - 56,3 Bi | 1,30 | 1,73 |
| Zone sombre (2-2') | 34,5 Te - 65,5 Bi | 1,89 | 2,52 |
| Composition nominale : 29,85TeO ₂ -39,8B ₂ O ₃ -29,85Bi ₂ O ₃ -0,5Er ₂ O ₃ soit un ratio Bi/Te = 29,85/59,7 = 2 | | | |

Tout d'abord, le ratio Bi/Te est évalué à 1,18 pour les polycristaux, donc modérément éloigné de celui de Bi₂Te₂O₇ qui est de 1, ce qui est cohérent avec l'analyse DRX. Ensuite, celui de la matrice est estimé à 1,73, s'approchant de 2 (valeur de la composition globale). Pour finir, le ratio Bi/Te proche des polycristaux est de 2,52, ce qui traduirait une plus grande quantité d'élément Bi que d'élément Te, et donc un contraste clair, ce qui ne correspond pas à ce qui est observé.

Pour comprendre les contrastes chimiques, il est nécessaire de sonder l'élément bore en plus des éléments bismuth et tellure. Pour cela, une analyse EELS est faite : elle est présentée en Figure II-29. Le graphique (a) représente les énergies d'ionisation au seuil de l'élément B, et ce, pour les trois zones d'intérêt (polycristaux, matrice résiduelle amorphe, et zone sombre proche des polycristaux). La présence des pics entre 192 et 205 eV, montre bien la présence de l'élément bore dans la matrice amorphe et la zone sombre, mais son absence totale dans les polycristaux. Ceci est vérifié par cartographie (d) *via* la présence de pixels rouges indiquant des zones sombres (en STEM) qui sont très concentrées en élément B. Cette forte concentration en élément bore permet alors d'expliquer ce contraste plus sombre entre les « bras dendritiques », observé en mode STEM.



La répartition des éléments Bi et Te est elle aussi examinée (Figure II-30), par cartographie EDS, en se focalisant sur le même polycristal que celui représenté en Figure II-29. D'une part, la cartographie de l'élément Te indique une plus forte concentration au sein des polycristaux, comparativement aux zones sombres où ce dernier est très peu présent, voire absent. La cartographie associée à l'élément Bi indique également une très légère surconcentration de ce dernier dans les polycristaux, comparativement aux zones sombres. Cette dernière information, couplée avec un ratio Bi/Te supérieur à 1 pour les polycristaux, justifierait une stœchiométrie qui se décale légèrement de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, c'est-à-dire une stœchiométrie plutôt du type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_2\text{O}_{7+3x/2}$ ou encore $\text{Bi}_2\text{Te}_{2-y}\text{O}_{7-2y}$.

L'application d'un traitement thermique à 450°C sur des verres préalablement nucléés engendre une certaine viscosité du système. Cette viscosité, qui n'a pas pu être mesurée, permet de conférer une mobilité suffisante aux éléments. La diffusion des éléments est alors gouvernée par un phénomène de séparation de phases entre TeO_2 et Bi_2O_3 , qui a clairement pu être mise en évidence expérimentalement lors des observations microscopiques et analyses chimiques associées (EDS, EELS) pour l'échantillon traité 1h. Une « expulsion » de l'élément Te depuis la matrice vers les polycristaux provoquerait la cristallisation de la phase tellurite de bismuth, plutôt du type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_2\text{O}_{7+3x/2}$. En effet, les pointés EDS et cartographies chimiques montrent que l'élément Te est plus concentré dans les polycristaux. L'élément bismuth est quant à lui présent dans l'intégralité de l'échantillon, mais de manière légèrement plus concentrée dans les polycristaux. Et à l'inverse, nous savons maintenant grâce à la spectroscopie EELS, que l'élément B est lui concentré dans la matrice vitreuse résiduelle et surtout dans les zones sombres qui contournent les polycristaux.



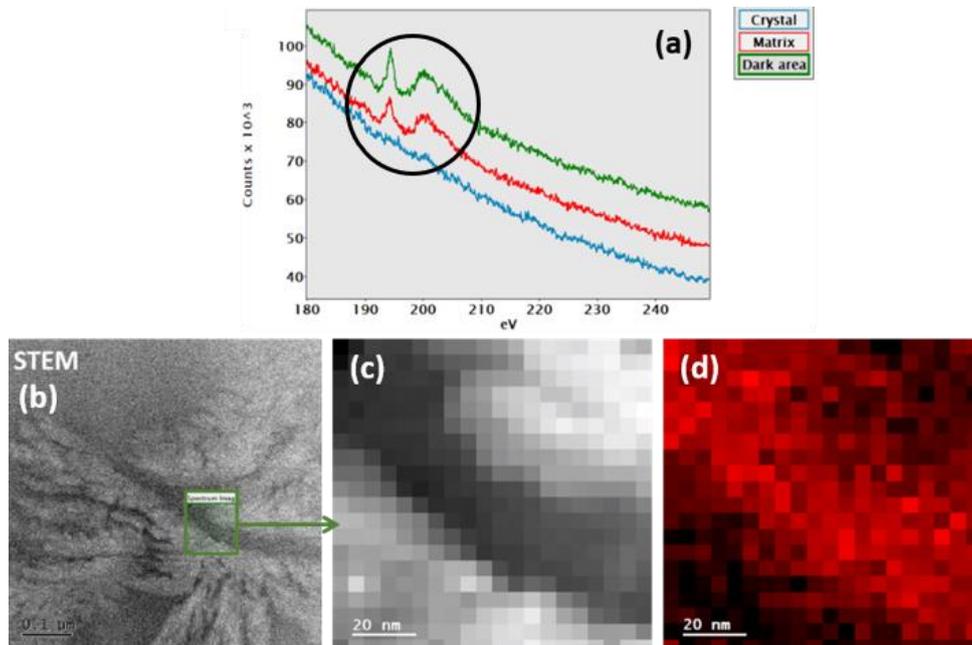


Figure II-29 : (a) Mesure EELS des différentes zones sondées, polycristal (bleu), matrice résiduelle amorphe (zone loin des polycristaux (rouge) ; zone proche des polycristaux (vert). Le cercle noir encercle les pics caractéristiques du Bore. (b) Image STEM sur laquelle est réalisée le zoom pour l'analyse EELS (c). (d) Représentation du bore par des pixels rouges.

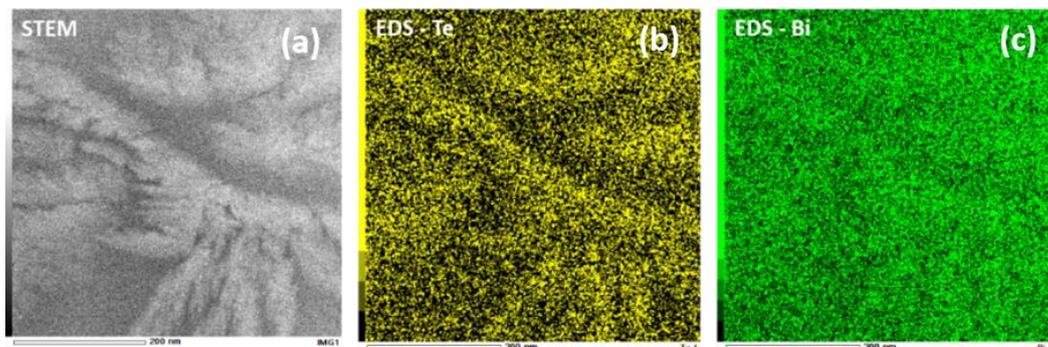


Figure II-30 : (a) Image du même polycristal que celui observé en Figure II-29, et où les cartographies du tellure (b) et du bismuth (c) ont été réalisées par analyse EDS en mode STEM (échantillon traité thermiquement 1h à 450°C).

Observations MEB

Pour finir, les vitrocéramiques obtenues après 45 min, 1h et 2h de traitement de croissance à 450°C, sont observées au MEB afin d'estimer la proportion de polycristaux dans la matrice.

Les échantillons apparaissent homogènes, et estimer la quantité de cristaux à partir d'une seule image apparaît pertinent car représentatif de l'échantillon. Des clichés de 25 μm x 17 μm, sont soumis à une analyse d'image *via* le logiciel ImageJ. L'objectif est d'obtenir une image binaire permettant de calculer directement le pourcentage de pixels noirs ou de pixels blancs de l'image. Dans notre cas, les pixels noirs représentent la matrice et les blancs les



polycristaux. Ces derniers ayant une forme aléatoire, un pourcentage d'erreur est à prendre en compte sur cette analyse. Pour l'estimer l'analyse est faite deux fois sur chaque image, la Figure II-31 en illustre une. L'erreur est majorée à hauteur de 10%.

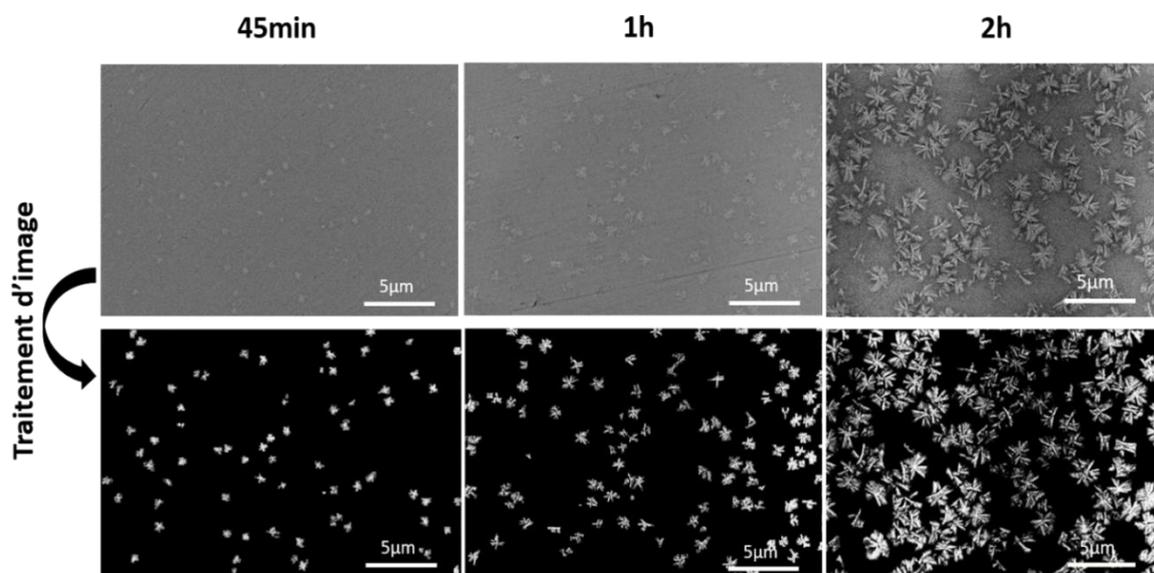


Figure II-31 : Traitement d'image réalisé par ImageJ sur les vitrocéramiques obtenues après 45min, 1h et 2h à 450°C et après nucléation. En haut les clichés MEB, en bas les images analysées en contraste blanc/noir.

L'évolution de la quantité des polycristaux, en pourcentage, est présentée en Figure II-32. Ces deux figures montrent que la taille et la densité des polycristaux augmente drastiquement avec le traitement de croissance et qu'ils sont répartis de manière relativement homogène dans l'échantillon. Ces observations expliquent en outre l'augmentation de la diffusion de la lumière observée précédemment lors des mesures de la transmission optique.

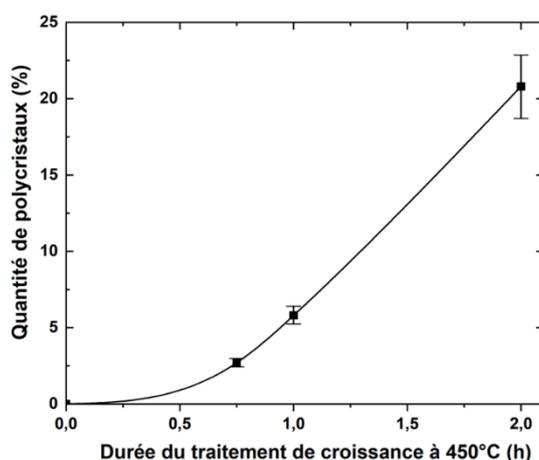


Figure II-32 : Evolution de la quantité de cristaux (pourcentage de la surface occupée par les polycristaux) en fonction de la durée du traitement de croissance à 450°C.

II.3.2.4. Mesures spectroscopiques : photoluminescence, Raman et RMN

Photoluminescence

Une étude en photoluminescence est menée grâce à l'ajout d'oxyde d'Erbium (0,5% mol), afin d'observer si la cristallisation apporte ou non des changements autour de cette terre rare (TR). Les mesures sont faites à température ambiante sur les échantillons massifs polis ou sur échantillons pulvérulents. D'après la littérature, le niveau d'énergie de base de l' Er^{3+} est $^4I_{15/2}$. Les photons présents sur ce niveau, peuvent être excités à une longueur d'onde de 978,5 nm pour émettre à 1535 nm [160]–[162]. Une première mesure, celle du spectre d'émission avec une excitation fixée à 978,5 nm, permet de vérifier la longueur d'onde d'émission attendue (Figure II-33-a). L'émission de lumière comporte quatre contributions (sous-niveaux) condensées dans une enveloppe centrée sur 1535 nm, comme cela a déjà été montré dans la littérature [163]. Il s'agit de la transition $^4I_{13/2}$ vers $^4I_{15/2}$ utilisée pour les applications de fibre amplificatrice télécom à 1,5 μm . L'enveloppe du verre nucléé et de la vitrocéramique traitée 30 min sont identiques. A partir de 45 min, un décrochement est observable à 1535 nm et ce de plus en plus net jusqu'à 2h de traitement thermique. Ceci est en accord avec les données DRX et les prémices de la cristallisation mis en évidence dès 45 min de traitement thermique à 450°C (Cf. Figure II-21-a).

La deuxième mesure, est celle du spectre d'excitation de l' Er^{3+} sous une longueur d'émission de 1535 nm sur le verre nucléé et les échantillons nucléés et traités à 450°C (Figure II-33-b). Ce spectre d'excitation est composé de dix 10 transitions à partir de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ jusqu'aux divers états excités suivants : $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^3H_{9/2}$ et $^2G_{11/2}$. Deux d'entre elles, $^2G_{11/2}$ à 379 nm et $^2H_{11/2}$ 521 nm, sont qualifiées de transitions hypersensibles pour les ions Ln^{III} dans les spectres optiques, c'est-à-dire très sensibles aux changements infimes de l'environnement autour de la TR [162]. La normalisation des spectres a été faite sur cette deuxième transition afin d'observer le changement sur la première $^2G_{11/2}$ (encadré rouge, Figure II-33-b). Effectivement, l'augmentation de la durée du traitement de croissance diminue drastiquement l'intensité de la transition $^2G_{11/2}$. L'environnement de l' Er^{3+} est donc fortement impacté par la cristallisation.



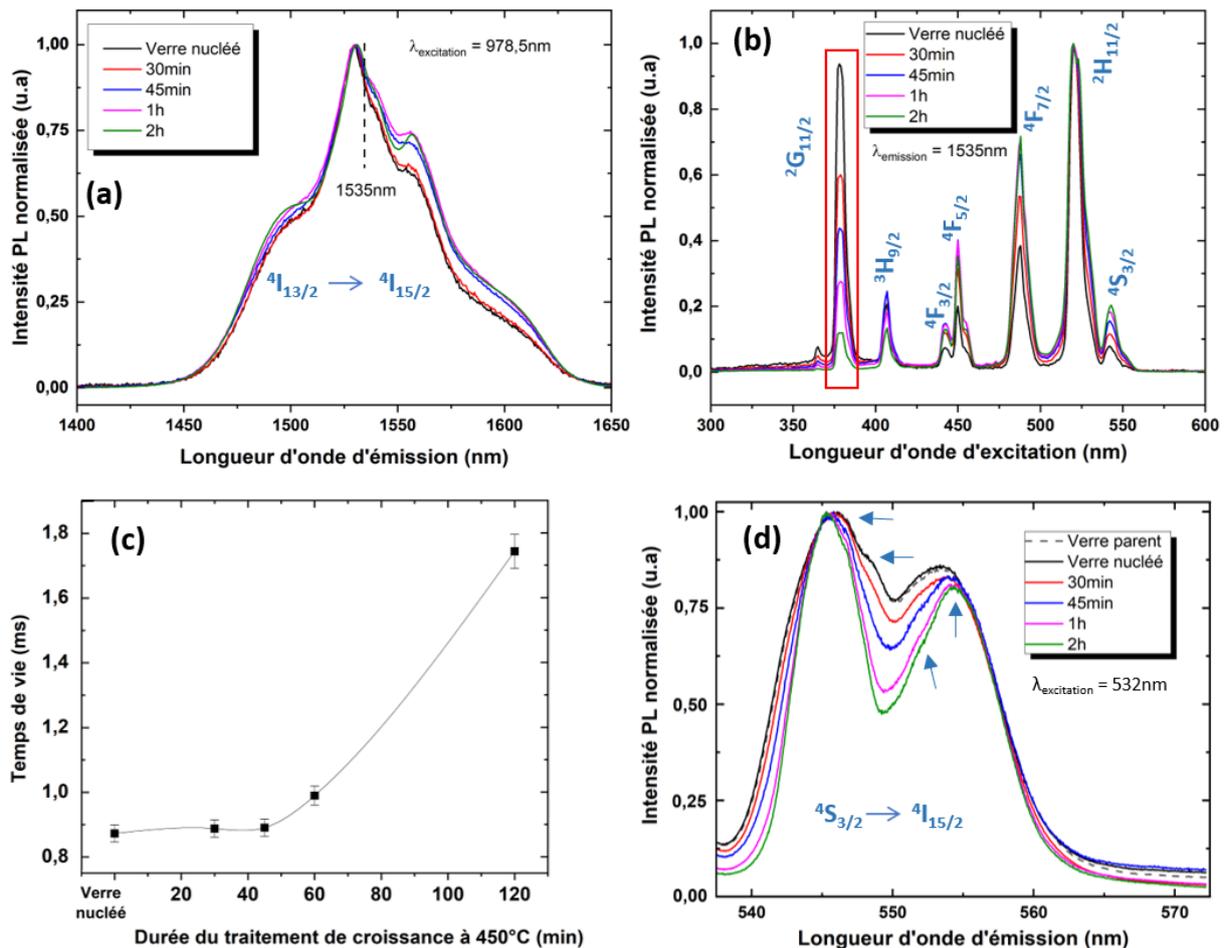


Figure II-33 : (a) Spectres d'émission collectés sur échantillons massifs (verre nucléé, échantillons ayant subi un traitement thermique de croissance à 450°C), sous une longueur d'onde d'excitation de 978,5 nm. (b) Spectres d'excitation des mêmes échantillons mesurés avec une longueur d'onde d'émission de 1535 nm, avec les niveaux d'énergie correspondants et ceux caractérisant des transitions hypersensibles pour les ions Ln^{III} . En rouge est encadrée la transition $2G_{11/2}$. (c) Evolution du temps de vie de l'émission autour de 1,5 μm pour le verre nucléé et les différentes vitrocéramiques de la composition $29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, pour $\lambda_{exc} = 978,5\text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 1535\text{ nm}$. (d) Spectres d'émission réalisés avec le spectromètre Raman (objectif x10) sur échantillons pulvérulents, avec une source laser excitatrice à 532 nm.

La troisième mesure en spectroscopie de photoluminescence, est celle de la durée de vie de l'état excité $4I_{13/2}$. Cette mesure est faite de la même manière qu'évoquée précédemment pour la composition A, et seule la terre rare diffère (Er_2O_3 et non Eu_2O_3). La courbe de déclin, une exponentielle décroissante, est mesurée avec les longueurs d'onde suivantes : $\lambda_{exc} = 978,5\text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 1535\text{ nm}$. Celle-ci est représentée par une courbe calculée (comme c'était le cas pour la composition précédente, Cf. Figure II-14), ce qui permet d'estimer l'équation de la courbe et le temps de vie de l'échantillon. Les mesures sont faites sur le verre nucléé, et les échantillons traités de 30 min à 2h, avec une erreur majorée à hauteur de 3% sur l'estimation des temps de vie (Figure II-33-c). Pour le verre nucléé, le temps de vie est



estimé à 0,87 ms. La valeur reste constante jusqu'à 45 min de traitement thermique (premiers signes de la cristallisation), puis commence à augmenter légèrement après 1h de traitement (où la cristallisation est déjà plus évidente), avant de s'accroître drastiquement pour un échantillon traité 2h (1,74 ms). Cette augmentation très nette du temps de vie traduit une modification de l'environnement de la TR. Plus précisément, elle reflète très clairement l'incorporation statistique de la terre rare dans les cristaux, voire probablement préférentiellement au sein des cristaux. Précédemment, nous avons montré qu'un traitement thermique plus long augmentait la densité des polycristaux, alors l'augmentation du temps de vie semble logique. En effet, pour une phase cristalline plus ordonnée, une augmentation de la durée de vie de l'état excité est attendue puisque ce dernier peut rester électroniquement peuplé plus longtemps.

De telles mesures ont déjà été réalisées sur des borates dopés Er^{3+} , où le temps de vie de $^4\text{I}_{13/2}$ est mesuré à 0,44 ms, à température ambiante sur massif et sur poudre de verres dopés avec 0,26 at.g/L d' Er^{3+} [162]. Par ailleurs, pour la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, un temps de vie de 3,1 ms est mesuré sur des verres borotellurites de zinc dopé à l'erbium (0,05 fraction molaire) [164]. Nos valeurs restent alors du même ordre de grandeur que dans la littérature.

En complément de la première mesure faite à 1,5 μm , de nouvelles données de photoluminescence sont collectées sur la même série d'échantillons réduits sous forme de poudres, en utilisant cette fois le spectromètre Raman Renishaw défini précédemment ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$). Le but de ces analyses supplémentaires est d'observer une autre transition ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) où l'impact de la cristallisation est encore plus visible. Les mesures sont faites sur une plage de longueur d'onde allant de 535 à 575 nm (Figure II-33-d). Tout d'abord, il peut être noté que le signal du verre parent et du verre nucléé sont identiques. Le traitement de nucléation n'a donc aucun impact sur l'environnement de la TR. Ensuite, les signaux sont représentés par deux bandes principales, une première qui semblerait être composée de deux contributions vers 546 et 548,5 nm (plus visible pour les verres), et une deuxième avec également deux contributions vers 551,8 nm et 554,3 nm (plus visible sur l'échantillon traité 2h). L'application du traitement thermique à 450°C, et donc la cristallisation, engendre ainsi clairement des changements structuraux autour de la TR. Ces changements s'expriment principalement par un léger changement des intensités relatives entre les deux bandes, mais aussi par un affinement très net de chaque bande avec l'augmentation de la durée du traitement thermique.

Par ailleurs, le seuil entre les durées de 30 et 45 min (prémices de la cristallisation) est lui beaucoup plus visible sur les spectres d'émission.



L'étude de photoluminescence a finalement pu montrer et confirmer l'impact de la cristallisation sur l'environnement des ions Er^{3+} . Plus la proportion de la phase cristalline est importante, plus les modifications sont visibles, que ce soit spectralement ou temporellement. L'erbium s'insère donc à minima statistiquement au sein des cristaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$. Le fait que les ions Er^{3+} s'inséreraient de manière préférentielle au sein des cristaux, comparativement à la matrice vitreuse, demeure toutefois à démontrer rigoureusement.

Spectroscopie Raman

Pour finir, la série d'échantillons de la compositions B conduisant à la fabrication de vitrocéramiques incorporant une phase cristalline de type $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, est soumise à une analyse en spectroscopie Raman afin de comprendre davantage les changements structuraux s'opérant lors des phénomènes de séparation de phases (entre TeO_2 et B_2O_3) et de cristallisation.

Autant la présence de la terre rare (ici l'erbium) est évidemment bénéfique puisqu'elle permet de conférer des propriétés de photoluminescence, autant la présence de cette dernière peut s'avérer gênante lors de l'analyse structurale *via* une technique telle que la spectroscopie Raman. Le phénomène de diffusion inélastique Raman est en effet un phénomène beaucoup moins efficace que celui de luminescence. En d'autres termes, il sera prépondérant de bien sélectionner la longueur d'onde d'excitation afin d'éviter tout phénomène de luminescence qui viendrait écraser l'information structurale contenue dans la réponse vibrationnelle.

Sur notre spectromètre imageur Renishaw, deux sources laser d'excitation sont disponibles : 532 nm et 785 nm. D'après la Figure II-33-d, en excitant à 532 nm, nous savons pertinemment que le signal détecté sur la plage de longueur d'onde allant de 535 à 575 nm correspondra uniquement à un signal de luminescence, masquant donc intégralement la réponse Raman caractéristique du réseau vitreux borotellurite. C'est pourquoi, nous avons sélectionné la source laser à 785 nm comme source d'excitation, sachant que la luminescence relative à la transition $^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} était susceptible d'apparaître aux alentours de 804 nm [165], ce qui correspond à un décalage Raman de l'ordre d'un peu plus de 300 cm^{-1} . Les données collectées sont représentées en Figure II-34-a. Sur cette figure, les spectres Raman des verres dopés brut et nucléé (courbes en traits plein et pointillés noir) avaient l'air similaire à ce que nous pouvons observer dans la littérature, comme par exemple comparativement à celui obtenu par Kaur et *al.* pour des compositions similaires [72]. Par ailleurs, vers 300 cm^{-1} , nous n'avons jamais remarqué ce qui pourrait s'apparenter à un signal de luminescence. Au bilan, tout semblait « normal », expliquant pourquoi nous



n'avons prêté plus d'attention que nécessaire : or, nous constaterons plus loin que le signal détecté au-delà de 800 cm^{-1} correspond très majoritairement à un signal de luminescence.

Ainsi, nous avons enregistré tous les spectres Raman de la série d'échantillons dopés : verres brut et nucléé, 30 min, 45 min, 1h et 2h (Cf. Figure II-34-a). Les conditions de mesures étaient les suivantes : objectif x 10, avec une puissance laser de 4 mW sur l'échantillon. Par ailleurs, les données mesurées sont normalisées sur la partie spectrale caractéristique des vibrations du réseau tellurite (contributions des ponts Te-O-Te et Te-O-Bi, et des entités TeO_4 et TeO_3), de sorte que l'aire sous la courbe de 250 à 800 cm^{-1} soit constante.

L'interprétation complète de la Figure II-34-a nécessite en outre de définir l'origine des modes vibrationnels observés. Les différentes bandes vibrationnelles peuvent être identifiées, en se basant sur des travaux antérieurs [72], [147], [149] :

- Bande de ~ 250 à 550 cm^{-1} : vibration d'élongation des liaisons Te-O symétriques et asymétriques dans les ponts Te-O-Te et Te-O-Bi (centré sur $370\text{-}380\text{ cm}^{-1}$) ;
- $\sim 660\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongations des liaisons Te-O_{eq} parmi les unités structurales TeO_4 ;
- $\sim 750\text{ cm}^{-1}$: mode d'élongation de Te-O dans les polyèdres $[\text{TeO}_3]^{2-}$ (unités TeO_3) ;
- De ~ 830 à 1000 cm^{-1} : unités BO_4
 - Liaisons de vibration B-O-B des unités BO_4 (pic maximal à $\sim 930\text{ cm}^{-1}$) ;
 - Elongation de vibration B-O des unités BO_4 en groupes tri-, tetra- et pentaborate (large bande située entre ~ 950 et $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) ;
- De ~ 1000 à 1500 cm^{-1} : unités BO_3
 - Liaisons de vibration B-O des unités BO_3 des anneaux de boroxol (pic maximal à $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$) ;
 - Elongation de vibration de B-O des unités BO_3 des groupes métaborate, pyroborate ou orthoborate (large bande de ~ 1065 and $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$).

Pour résumer la discussion, la première analyse de la Figure II-34-a a été d'attribuer les changements spectraux drastiques observés au-delà de 800 cm^{-1} à une modification importante de la coordinence moyenne de l'élément bore (puisque seuls les modes vibrationnels impliquant les liaisons B-O s'expriment au-delà de 800 cm^{-1}). Cette dernière serait alors passée d'une valeur plus proche de 3 vers une valeur plus proche de 4, en transformant progressivement les unités BO_3 en unités BO_4 avec l'augmentation de la durée du traitement thermique. Finalement, nous nous sommes rendus compte que cette



interprétation était totalement erronée, et que ce que nous détectons correspondait très majoritairement à un signal de photoluminescence. L'émission de la terre rare nous empêche donc d'observer la partie structurale correspondant aux vibrations associées aux groupements borates (unités BO_3 et BO_4 , unités diborates, ponts B-O-B).

Afin de se convaincre de cela, le spectre Raman de l'échantillon non dopé après traitement thermique de croissance de 2h à 450°C est présenté en Figure II-34-c (traits pointillés vert). Il est possible de distinguer après 800 cm^{-1} tout ce qui a trait aux groupements borates. La comparaison avec le spectre du même échantillon dopé (trait continu vert) est donc sans équivoque, démontrant que le signal dans cette zone spectrale s'explique principalement par un effet de luminescence de Er^{3+} .

Ainsi, **pour les échantillons dopés**, l'erbium absorbe aussi à 785 nm (en plus de 532 nm), et émet plus loin que prévu en longueur d'onde (entre 837 et 882 nm (Cf. Figure II-34), au lieu de la valeur de 804 nm répertoriée dans [165]). Tout ceci permet d'accéder à diverses informations contenues dans deux plages de décalage Raman :

- De ~ 550 à $\sim 800\text{ cm}^{-1}$: cette zone spectrale est caractéristique des unités TeO_x et renseigne donc sur la structure locale du réseau tellurite ;
- Et à partir de $\sim 830\text{ cm}^{-1}$ pour les unités BO_x .

Pour cette première plage de décalage Raman (Figure II-34-b), le verre et l'échantillon traité 30 min sont parfaitement identiques. Ensuite, un très léger décalage vers les hauts nombres d'onde est observé pour l'échantillon 45 min. Ce décalage s'accroît davantage après 1h de traitement thermique, pour drastiquement évoluer au bout de 2h (décalage de 745 vers 757 cm^{-1}). De plus, les bandes relatives aux entités TeO_4 et TeO_3 se sont nettement affinées. Enfin, il est possible de noter une augmentation de l'intensité relative des unités TeO_3 au détriment des unités TeO_4 : ceci est parfaitement en accord avec la cristallisation de la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, car d'après Mercurio *et al.* [94], cette structure ne contient que des polyèdres de type TeO_3 . Là encore, les évolutions structurales constatées sont en très bonne corrélation avec le phénomène de cristallisation et avec sa temporalité. Au-delà de $\sim 800\text{ cm}^{-1}$: la photoluminescence émise par la terre rare peut aussi servir de sonde structurale locale et indirecte.

Pour cette deuxième plage de décalage Raman, des mesures complémentaires de micro-imagerie de luminescence sont actuellement menées sur toute la série d'échantillons massifs dopés. L'objectif est d'employer la photoluminescence des ions Er^{3+} au-delà de 800 cm^{-1} afin de réaliser des cartographies de la répartition du dopant.

Pour les échantillons non dopés, pour la zone spectrale caractéristique des vibrations du réseau borate, très peu de différences existent et tous les spectres Raman sont quasiment



équivalents. Dans cette partie « borates », le spectre représenté en Figure II-34-c (traits pointillés vert) est donc représentatif de tous les échantillons. En outre, la zone spectrale caractéristique des vibrations du réseau tellurite est similaire à celle déjà discutée en Figure II-34-b, dans le cas des échantillons dopés.

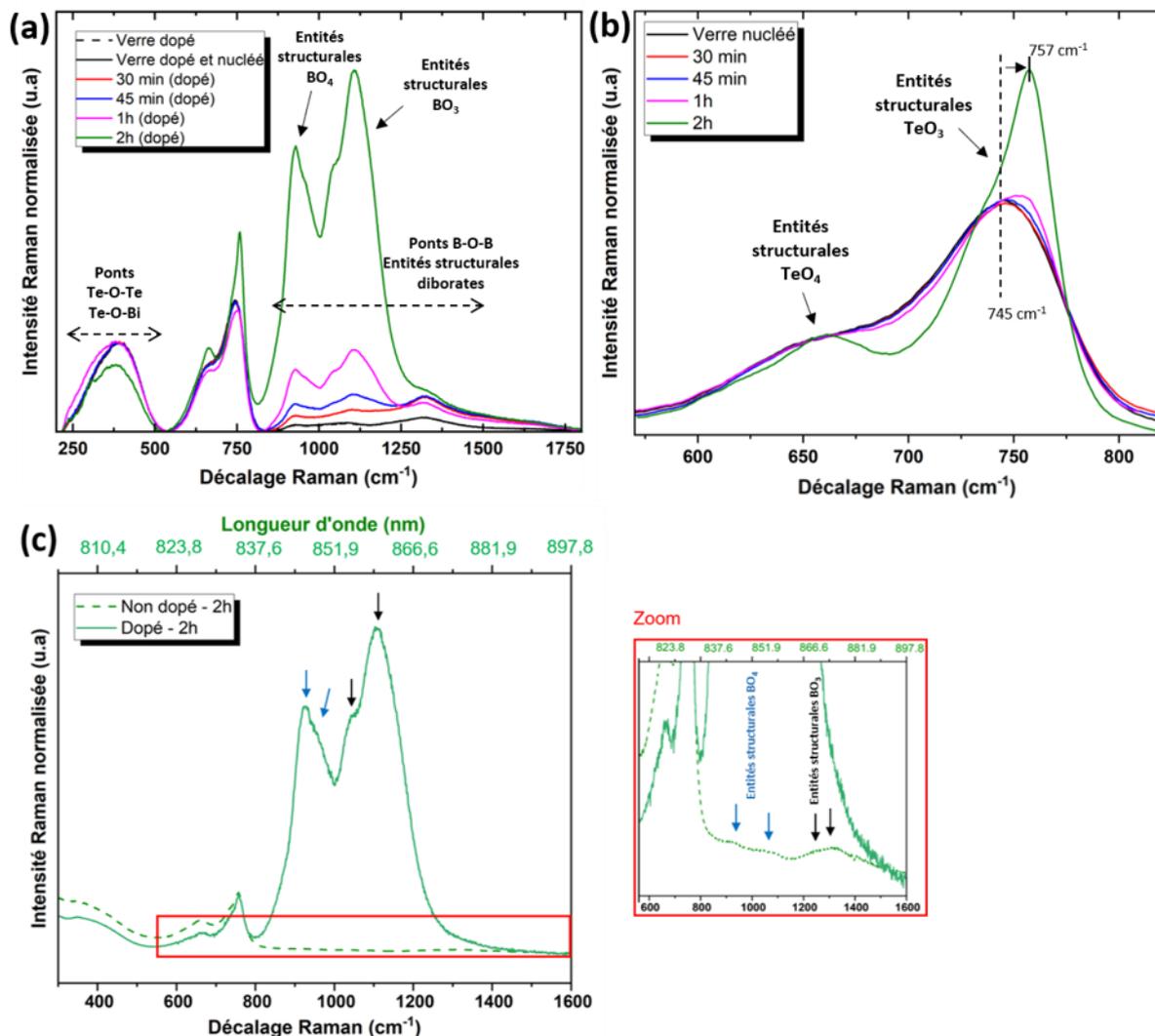


Figure II-34 : Spectres Raman mesurés sous 785 nm (objectif : x10) : (a) des échantillons pulvérulents dopés : verre, verre nucléé, et traités à 450°C pendant 30 min, 45 min, 1h et 2h, avec normalisation par l'aire sous le spectre de 250 à 800 cm^{-1} ; (b) zoom sur la zone spectrale des entités TeO_4 et TeO_3 , relative au réseau tellurite des échantillons; (c) échantillons vitrocéramiques dopé et non dopé après traitement thermique de croissance de 2h à 450°C, avec un zoom pointant les positions spectrales relatives aux entités structurales BO_3 et BO_4 .

Premières informations concernant la spectroscopie RMN

En plus des mesures Raman présentées ici, des mesures en Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à haut champ magnétique (20 T) ont été et sont actuellement menées au CEMHTI, à Orléans, en collaboration avec Franck Fayon. La RMN est une

technique de caractérisation, très puissante et complémentaire du Raman, qui va s'intéresser à l'environnement chimique des noyaux des éléments concernés *via* l'étude des transitions entre les niveaux d'énergie du moment magnétique du noyau étudié, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. La spectroscopie de RMN peut être conduite sur liquide mais aussi sur des échantillons solides (comme c'est le cas ici). Dans notre étude, nous nous focaliserons sur la RMN du ^{11}B et du ^{125}Te . Cette technique sera notamment utilisée :

- Pour déterminer avec précision les proportions des entités BO_4 et BO_3 ;
- Pour effectuer des mesures en double résonance B-Te.

Nous nous attacherons d'une part à déterminer la coordinence moyenne du bore et à regarder si celle-ci évolue ou non lors du processus de démixtion chimique et/ou lors de la phase de cristallisation). Pour l'heure, les premières mesures ont montré une coordinence de l'élément bore de l'ordre de 3,4 qui était constante, pour tous les échantillons. Ce qui signifie qu'ils contiennent ~60% d'unités BO_3 et ~40% d'unités BO_4 , et qu'il n'y a aucun changement de coordinence de l'élément B lors des processus de démixtion chimique et de cristallisation. D'autre part, les mesures de RMN en double résonance devraient nous fournir des informations plus précises quant au moment où le mécanisme de démixtion chimique se produit, car c'est à cet instant là que les zones riches en oxyde de bore et en oxyde de tellure se séparent spatialement. Ces informations seront en outre plus statistiques que celles issues des caractérisations MET, qui demeurent principalement locales.

En outre, la présence des ions Er^{3+} a été quelque peu gênante, puisqu'il s'agit d'un ion de terre rare paramagnétique [166]. Pour cette raison, une nouvelle série complète d'échantillons nucléés et traités, mais non dopés a été produite : ces échantillons sont en cours d'analyse.

II.3.2.5. Conclusion sur la composition B : $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ dopée Er^{3+}

La composition $29,85\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, en théorie propice à la cristallisation de la phase Bi_2TeO_5 , permet finalement la fabrication de vitrocéramiques basées sur cristallisation de la phase de type $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ après l'application d'un traitement thermique en deux étapes, nucléation (2h à 405°C) et croissance à 450°C avec des durées variables. Contrairement aux vitrocéramiques issues de la composition A où il avait simplement été suggéré, le phénomène de démixtion chimique entre les oxydes de tellure et bore, a pu ici être clairement mis en évidence, en particulier grâce à l'analyse du bore en EELS.

La composition A, $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$, a mené à la fabrication de vitrocéramiques transparentes avec la phase cristalline de type $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, qui présente un ratio $\text{Bi/Te} = 0,5$,



contre 0,67 pour la composition initiale du verre. La composition B, $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$, a permis la fabrication de vitrocéramiques définies par la cristallisation partielle de la phase proche de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, soit avec un ratio Bi/Te proche de 1, contre 2 pour la composition initiale du verre.

Une certaine quantité des oxydes de tellure et de bismuth ne participe donc pas à la cristallisation et reste donc présente au sein de la matrice vitreuse. De ce fait, le ratio Bi/Te des polycristaux est inférieur à celui de la composition initiale du verre (ici pour la composition B : 1,18 vs 2).

Alors, plus le rapport entre les quantités d'oxydes de bismuth et de tellure augmente, plus la phase cristalline obtenue a logiquement un ratio Bi/Te élevée. Mais le lien entre les deux n'est pas linéaire, ni évident, à cause du processus de démixtion chimique entre les oxydes de bore et de tellure. Il est donc difficile de définir une composition de verre adéquate pour cristalliser une phase souhaitée. Cependant, pour la suite de ce travail de thèse, pour escompter la phase non-centrosymétrique Bi_2TeO_5 (ratio Bi/Te = 2), nous constatons qu'il sera nécessaire de partir d'un ratio initial Bi/Te supérieur à 2, donc une composition plus riche en oxyde bismuth et/ou plus pauvre en oxyde de tellure que A et B.

Par ailleurs, les données Raman et RMN, qui pour grande partie sont encore en cours d'exploitation, ont clairement montré qu'il n'y avait strictement aucun changement sur la coordinence du bore lors de la démixtion chimique et de la cristallisation. Et finalement, il est important de souligner que, quelle que soit la technique de caractérisation employée, tous les changements observés se manifestent après que l'échantillon ait subi un traitement thermique d'un minimum de 45 min à 450°C .

II.4. Poursuite de l'étude du domaine vitreux : zone pauvre en oxyde de tellure (10-20 %mol TeO_2)

Les compositions réalisées dans cette zone dite pauvre en oxyde de tellure contiennent 10 ou 20 %mol de TeO_2 , entre 20 et 40 %mol de Bi_2O_3 , et entre 40 et 70 %mol de B_2O_3 . Les T_g obtenues sont comprises entre 390 et 445°C . Seulement trois compositions sur huit présentent un phénomène de cristallisation observables par DSC à des températures inférieures à 550°C . Il s'agit des compositions suivantes :

- Composition 5, $19,9\text{TeO}_2\text{-}49,75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$: proche de la composition B mais avec un ratio Bi/Te = 3 (supérieur à 2 pour escompter cristalliser des polycristaux dont le ratio Bi/Te soit proche de 2) ;
- Composition C, $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$: avec deux cristallisations volumiques ;



- Composition D, $10\text{TeO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$: avec seulement 10%mol de TeO_2 .

II.4.1. Compositions en limite du domaine vitreux

Deux compositions $20\text{TeO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $10\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Bi}_2\text{O}_3$ respectivement notées 3 et 4 (Figure II-2), sont définies comme délimitantes du domaine vitreux à cause du voile trouble présent en surface des massifs obtenus après synthèse. La surface de la composition 3 a été analysée en DRX, et montre un début de cristallisation vers la phase Bi_2TeO_5 (Figure II-35). Cette phase non-centrosymétrique est une phase orthorhombique, appartenant au groupe d'espace $\text{Abm}2$ et dont les paramètres de maille sont les suivants $a = 11,6020 \text{ \AA}$, $b = 16,4610 \text{ \AA}$ et $c = 5,5230 \text{ \AA}$. Comme annoncé dans le Chapitre I, celle-ci est reconnue pour ses propriétés d'optiques non linéaire d'ordre deux.

Il apparait donc intéressant d'étudier une composition proche de celle-ci pour la fabrication d'une vitrocéramique qui incorporerait des cristaux de Bi_2TeO_5 . La composition 4, proche du point 3, ne permet pas la synthèse d'un verre homogène, mais avec un voile trouble en surface. Il est donc décidé d'étudier la composition $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$, qui est moins riche en oxyde de bismuth (Cf. composition C au paragraphe II.4.3).

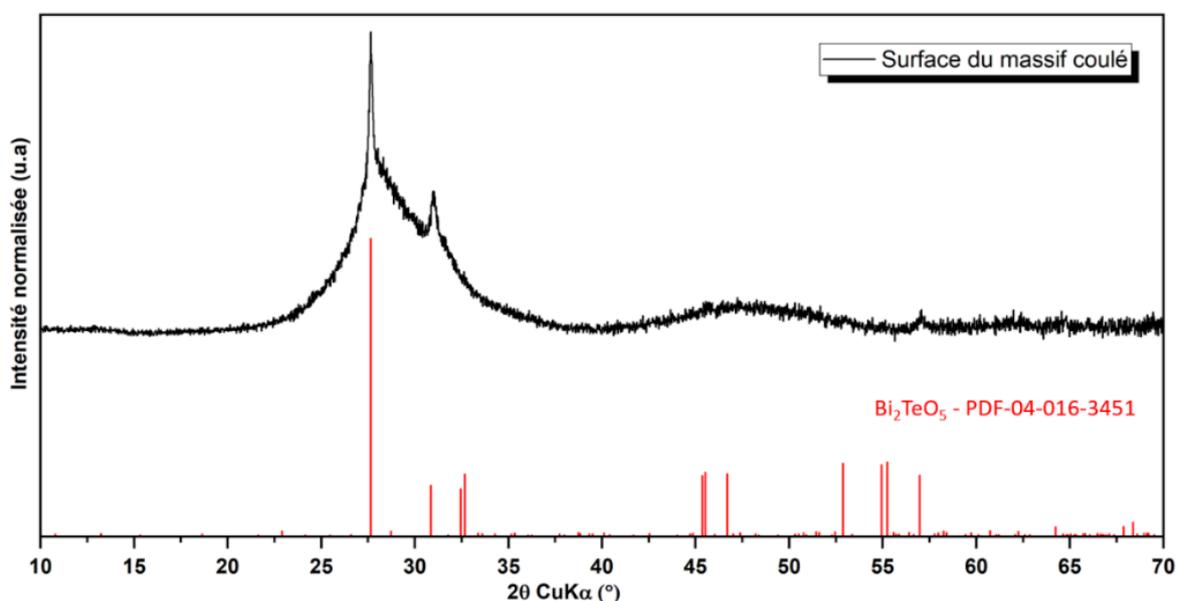


Figure II-35 : Diffractogramme de la surface du massif obtenu après fusion/trempe de la composition $20\text{TeO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Bi}_2\text{O}_3$, indexé avec la phase cristalline Bi_2TeO_5 .

II.4.2. Composition 5 ($20\text{TeO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$)

La composition 5 dopée à l'erbium, $19,9\text{TeO}_2\text{-}49,75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, mène à la fabrication d'un échantillon massif homogène et transparent. Dans un premier temps, son analyse thermique DSC est réalisée. Celle-ci ne montre pas de cristallisation sur massif et une cristallisation très faible sur poudre (quasiment inexistante) : $T_g = 420^\circ\text{C}$, $T_{c,p} = 497^\circ\text{C}$



(Figure II-36). Ainsi, au premier abord, d'un point de vue analyse calorimétrique, cette composition n'apparaît pas très pertinente à sélectionner pour étude plus poussée. Pourtant, nous verrons plus loin que cette opinion est erronée.

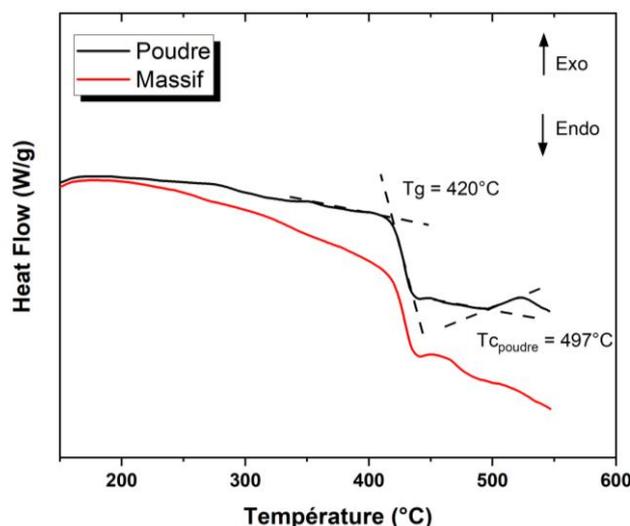


Figure II-36 : Analyse thermique DSC du verre de la composition 5 (dopée) : $19,9\text{TeO}_2\text{-}49,75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$.

Une préparation sous forme de lame mince a été observée par MET. L'image obtenue et le cliché de diffraction correspondant sont présentés en Figure II-37. L'observation sous une tension d'accélération de 80 kV, a montré un échantillon amorphe et sans séparation de phases. Il s'agit donc d'un verre homogène.

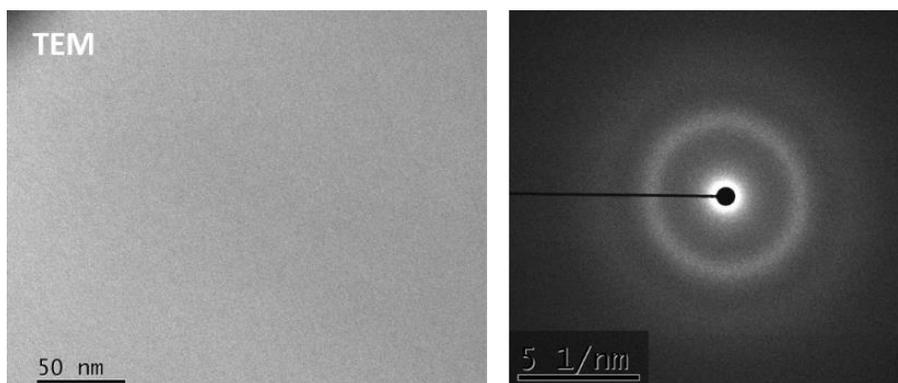


Figure II-37 : Cliché MET (observation sous 80 kV) du verre de composition $19,9\text{TeO}_2\text{-}49,75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,85\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, et le cliché de diffraction associé.

Plusieurs tests de cristallisation partielle sont réalisés en mode « semi-aveugle ». Dans un premier temps, afin de pousser la cristallisation et déterminer quelle phase serait susceptible de cristalliser avec cette composition chimique, les échantillons sont portés à une température « élevée ». Un test est fait à 520°C pendant 24h, l'échantillon obtenu est totalement opaque et conduit à une vitrocéramique composée de nombreuses phases cristallines (beaucoup sont difficilement indexables), dont Bi_2TeO_5 , phase qui comme déjà



évoqué nous intéresse pour ses propriétés de non linéarité optique d'ordre deux. Pour cette raison, l'étude sur cette composition est donc poursuivie.

Dans un second temps, des essais cumulés de croissance ont été faits sur le même verre non dopé, pour vérifier à quelle température le massif perdait en transparence, et si Bi_2TeO_5 pouvait être la première phase à cristalliser. Par ailleurs, de la même manière que ce qui a été réalisé sur la composition B, nous avons essayé de réaliser un traitement thermique de nucléation, mais celui-ci n'a pas fonctionné.

Le verre est traité deux fois 1h à 480°C ($\sim T_{c(\text{poudre})} - 20^\circ\text{C}$), une légère perte de transparence est observable, mais les analyses DRX ne présentent aucune phase cristalline après polissage de la pastille. Ensuite, après 4h supplémentaires à 480°C (durée cumulée = 6h), une couche opaque se forme en surface, et après polissage, le volume reste légèrement translucide, mais sans aucune signature cristalline. Un tel début d'opacification sans cristallisation, peut s'expliquer par un phénomène chimique se produisant donc au-delà d'une heure de traitement thermique à 480°C . Ce point précis, en lien avec le début d'opacification sans cristallisation constatée, nous a particulièrement interpellé. En effet, il est possible que cette perte de la transparence (observée déjà après 1h de traitement thermique) soit liée à une possible démixtion chimique : c'est ce que nous essaierons d'investiguer un peu plus loin notamment à travers des observations MET réalisées sur une lame mince de l'échantillon traité 1h à 480°C .

En portant le verre parent à une température plus élevée, la recherche de cristallisation partielle est poursuivie. L'échantillon de verre parent est ainsi traité 1h à 500°C (en plus des 6h cumulées précédentes à 480°C), pour tenter une cristallisation en volume (absente à 480°C). L'échantillon traité comporte une couche translucide en surface. Il est poli et toujours translucide avec des amas de cristaux visibles à l'œil nu. Le diffractogramme obtenu montre une phase cristalline très proche de Bi_2TeO_5 (Figure II-38). La composition $20\text{TeO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$, avec un ratio Bi/Te de 3 permet donc bien de cristalliser la phase non-centrosymétrique recherchée : Bi_2TeO_5 . Un test rapide de présence de signal SHG (comme déjà évoqué pour d'autres compositions) est réalisé avant et après polissage. Dans le premier cas, le test est positif (point lumineux vert localisé au niveau de la couche formée en surface), la couche translucide contient bien une phase non-centrosymétrique, qui est probablement Bi_2TeO_5 .



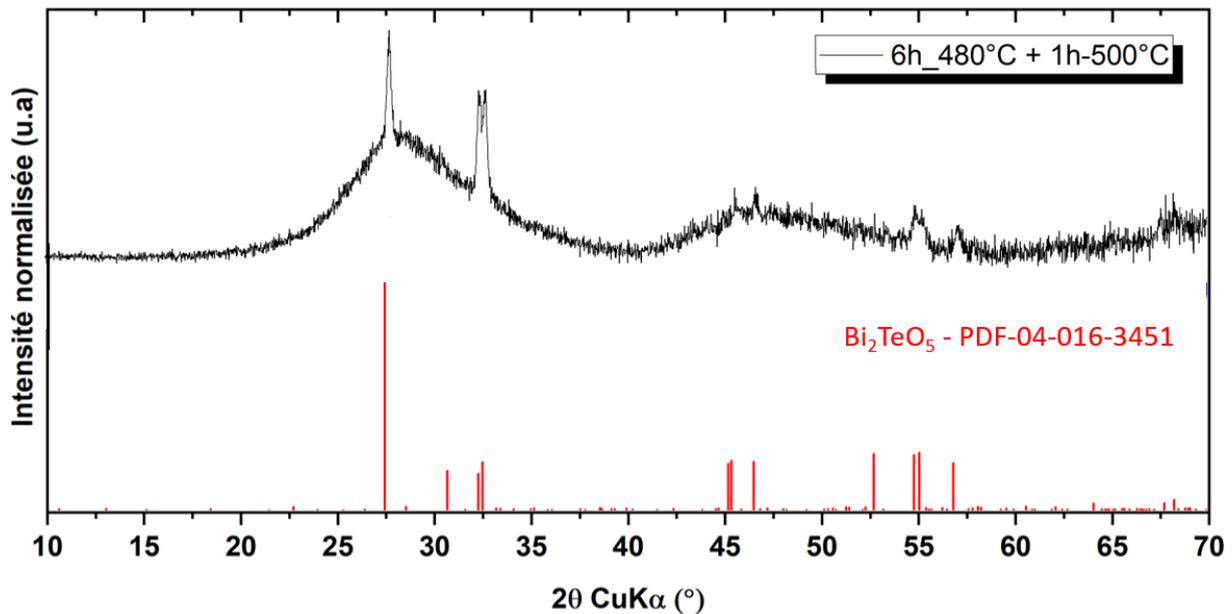


Figure II-38: Diffractogramme des rayons X du verre non dopé traité en cumulé 6h à 480°C et 1h à 500°C, fiche PDF 04-016-3451 de la phase Bi_2TeO_5 .

Finalement, un second verre (cette fois-ci non dopé) a donc été traité 1h à 480°C, poli, analysé en DRX et en DSC, puis observé en MET. Le diffractogramme obtenu ne présente aucun pic de diffraction : le matériau massif est donc amorphe. L'analyse thermique sur massif, est identique à celle du verre : elle ne présente aucun pic exothermique. En revanche, la lame mince observée en MET, montre une nanostructure différente du verre issu de la trempe thermique (Cf. Figure II-37). Les images sont présentées en Figure II-39.

Une séparation de phases composées de nodules (entre 5 et 10 nm) est clairement visible. Le cliché de diffraction comporte des anneaux diffus sans spot de diffraction (encart en a) : l'échantillon est donc bien amorphe comme l'indiquait l'analyse DRX. Le mode STEM montre des nodules en contraste clair (contraste caractéristique d'une présence d'élément lourd), répartis dans une matrice sombre (contraste caractéristique d'une présence d'élément léger) (b). A l'instar de ce que nous avons pu observer pour les compositions A et B, c'est-à-dire en se basant la présence d'une séparation de phases entre les éléments Te et B, nous faisons l'hypothèse que nous avons ici aussi une matrice riche en oxyde de bore, et des nodules riches en oxyde de tellure. L'oxyde de bismuth serait quant à lui répartis dans l'intégralité de l'échantillon : nodules et matrice. La différence principale ici, c'est que le mécanisme de séparation de phases n'est pas du tout corrélé à une quelconque cristallisation, puisque tout est demeuré amorphe.

Une analyse chimique EDS permettrait de confirmer cette hypothèse. Cependant, lors de cette campagne d'observation TEM, le détecteur EDS était hors service, ce qui n'a pas



permis de réaliser les analyses souhaitées. Toutefois, il s'agit d'une analyse que nous prévoyons de planifier dès que possible.

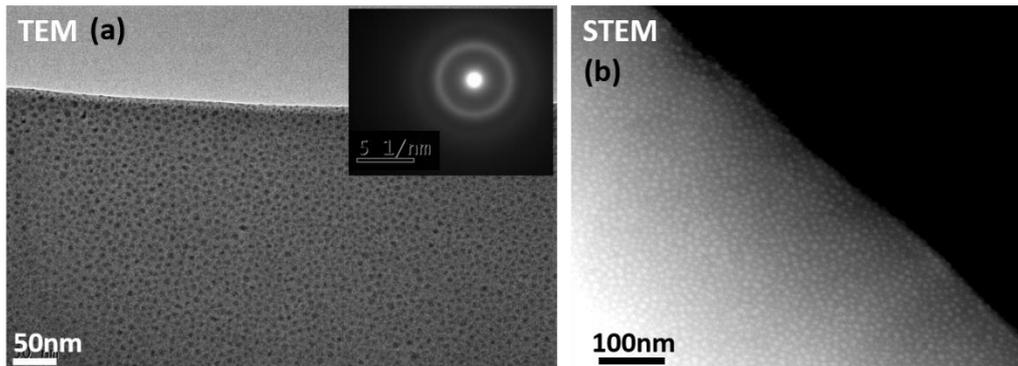


Figure II-39 : Observations nanoscopiques de l'échantillon de composition 5, $20\text{TeO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$: (a) cliché MET montrant la présence d'une séparation de phases, et le cliché de diffraction associé indiquant un échantillon amorphe, (b) cliché STEM.

Pour cette composition 5, il n'a pour l'heure malheureusement pas été possible de réaliser un traitement thermique permettant la fabrication de vitrocéramique de manière contrôlée et homogène. La cristallisation des nodules de la séparation de phases semble en effet ne pas être aisément contrôlable, et conduit à une vitrocéramique opaque. Néanmoins, son observation au MET aura permis de montrer qu'il était possible de créer une séparation de phases (probablement $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) dans un verre, avec un simple traitement thermique. Il serait donc intéressant de poursuivre les recherches autour de cette composition.

Pour la suite, il est nécessaire de sélectionner une composition chimique proche de celle-ci, toujours dans le but de faire cristalliser Bi_2TeO_5 , mais avec une DSC indiquant une cristallisation observable par DSC inférieure à 500°C , et intervenant de façon volumique.

II.4.3. Composition d'intérêt C : $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$

Lorsqu'elle est dopée à l'erbium +III, la composition C devient : $19,9\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}39,8\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$. Le ratio Bi/Te correspondant est de 4. Son analyse thermique DSC montre deux phénomènes exothermiques (cristallisations), représentées par des pics fins et à des températures équivalentes qu'il s'agisse de la cristallisation sur poudre ou sur massif. Ceci indique que la cristallisation a lieu de façon quasi volumique (Figure II-40). La température de transition vitreuse est de 390°C . La première cristallisation s'opère à 455°C pour la poudre, et 460°C pour le massif ($\Delta T = 70^\circ\text{C}$). La deuxième cristallisation est équivalente dans les deux cas, et débute à 530°C . Cette composition mène donc à deux phases cristallines pour des températures inférieures à 550°C .

Ensuite, l'observation de l'organisation à l'échelle locale du verre parent de la composition $19,9\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}39,8\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$ a pu être conduite. Pour cela, une lame mince est



observée en MET sous 80 kV. Les observations réalisées, montrent bien un matériau homogène et amorphe Figure II-41.

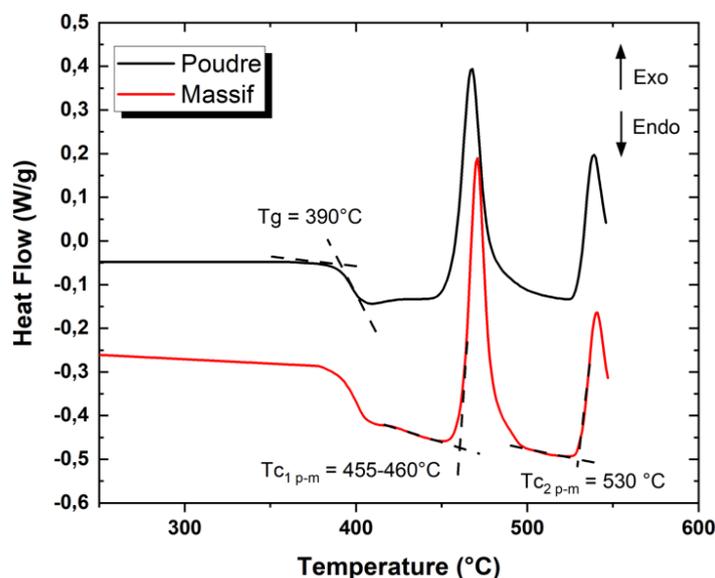


Figure II-40 : Analyse thermique DSC de la composition $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$ dopée avec 0,5 %mol. Er_2O_3 réalisée sur poudre et massif. La T_g (390°C) et la température du deuxième phénomène de cristallisation (530°C) sont identiques dans les 2 cas. La température de cristallisation du premier phénomène est très légèrement différente et varie de 455°C à 460°C de la poudre au massif.

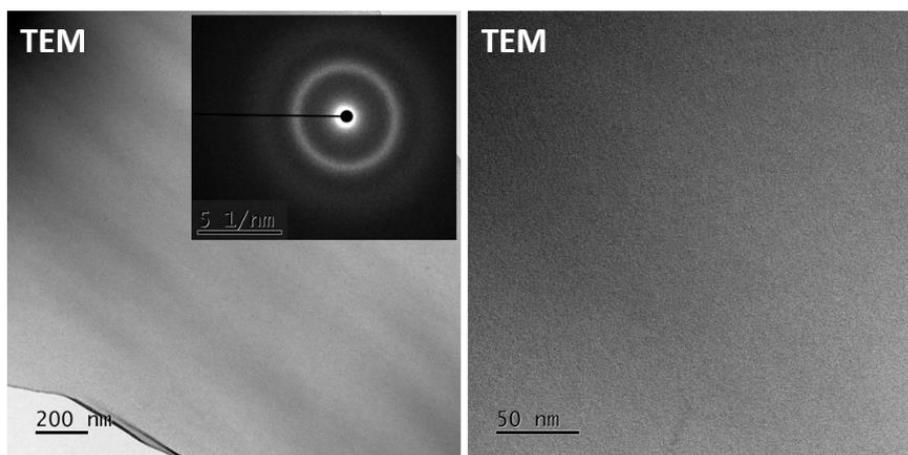


Figure II-41 : Images MET du verre de composition $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$ dopée avec 0,5% Er_2O_3 , et cliché de diffraction associé montrant un échantillon amorphe.

Pour les compositions précédentes, des traitements thermiques à « haute » température pour s'assurer de la cristallisation suffisait à identifier la phase cristalline correspondante au pic exothermique observé en analyse DSC. Pour cette composition, le cas est différent, car l'analyse DSC présente deux pics de cristallisation. Alors pour identifier les phases

crystallines, correspondantes aux différents phénomènes présents en analyse DSC, une analyse DRX en température est réalisée. Le diffractomètre utilisé est le même que pour les analyses « classiques ». Cependant, un montage spécifique est mis en place dans le diffractomètre, afin de pouvoir simultanément chauffer le porte échantillon contenant le matériau à analyser et réaliser un diffractogramme. Dans notre cas, le matériau doit se trouver sous forme pulvérulente (et non massive à cause d'une hauteur de porte échantillon trop faible), et déposé sur une feuille de platine placée dans un porte échantillon en alumine. L'utilisation d'une chambre HTK 1200N du constructeur Anton Paar permet de réaliser des analyses jusqu'à 1200°C. Il est possible de réaliser des analyses jusqu'à cette température, et aussi de réaliser des paliers (isothermes) lors de la montée et de la descente en température.

II.4.3.1. Suivi de la cristallisation par DRX en température

Un cycle thermique qui a été défini est présenté en Figure II-42. Des paliers successifs à différentes températures compose cet essai. Les températures sélectionnées pour les diffractogrammes sont :

- 30°C : départ à l'ambiante ;
- 420°C : $T_g + 30^\circ\text{C}$ qui pourrait être une température qui, bien que située 35°C en-dessous de la T_c du premier pic exothermique observé en DSC, pourrait déjà permettre de faire croître la première phase cristalline ;
- 470°C : représente la T_p de la première cristallisation, c'est-à-dire la température à laquelle la vitesse de la cristallisation associée à ce phénomène thermique est maximale ;
- 530°C : T_{c2} , température à laquelle le deuxième phénomène exothermique apparaît d'après les données DSC. A cette température, des modifications structurales sont attendues : une autre phase cristalline ou un changement structural (transformation en un autre polymorphe par exemple).
- 30°C : retour à l'ambiante pour vérifier la nature de la (des) phase(s) cristalline(s) formée(s) après refroidissement.

Pour chaque isotherme (420°C, 470°C et 530°C) : 3 diffractogrammes de 50 min de 20 à 70° (soit 1°/min) sont réalisés dans les mêmes conditions d'analyse. Le nombre de 3 diffractogrammes a été choisi arbitrairement, mais permet également d'observer l'évolution de la phase au cours du temps en condition isotherme.



Etant donné que les analyses sont réalisées sur échantillon pulvérulent, il est à noter que la cristallisation de surface sera fortement exaltée. Toutefois, les signaux DSC ont montré que la cristallisation volumique arrivait à être en compétition avec la cristallisation surfacique.

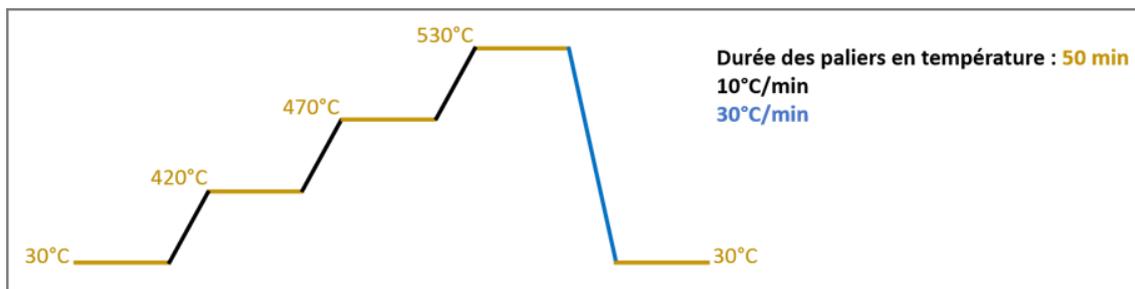


Figure III-42 : Cycle thermique effectué lors de l'analyse DRX en température. En jaune sont représentés les différentes isothermes (de 50 min), où les analyses sont menées, avec les températures associées. Plusieurs vitesses sont utilisées 10°C/min (noir) et 30°C/min (bleu).

L'intégralité des diffractogrammes de cet essai sont présentés ci-dessous en Figure II-43. Tout d'abord, seule la phase Bi_2TeO_5 commence à se former dès le premier diffractogramme à 420°C, et continue de progresser tout au long de l'analyse jusqu'au retour à 30°C. A partir du deuxième diffractogramme à 470°C, une seconde phase apparaît, avec notamment un premier pic intense à $26,6^\circ$, puis d'autres petits pics qui ne sont que peu visibles au départ et qui vont ensuite se développer en même temps que le pic à $26,6^\circ$. Ce dernier va cependant perdre ensuite progressivement en intensité à partir du deuxième diffractogramme à 530°C, alors que d'autres nouveaux pics de Bragg apparaissent. Même si les variations un peu « particulières » des intensités laissent penser à un éventuel fluage de la poudre, à partir du deuxième diffractogramme à 530°C, il devient possible d'indexer correctement la phase en présence comme étant un borate de bismuth $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$. Après refroidissement, le diffractogramme à 30°C présente bien les deux phases Bi_2TeO_5 et $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, avec simplement un petit décalage angulaire s'expliquant par la différence de température (30°C vs 530°C). La première Bi_2TeO_5 est répertoriée parmi les 500 oxydes non-centrosymétriques, ce qui n'est pas le cas de la seconde $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ [98]. Nous pouvons également noter, qu'après ce refroidissement les grains de poudre étaient légèrement collés, ce qui suggère indirectement la présence de fluage à plus haute température.

Par ailleurs, il est intéressant de réfléchir aux mécanismes de cristallisation et de proposer ici une hypothèse crédible, basée sur l'expérience des compositions d'intérêt étudiées précédemment (A et B). Là encore, il est plus que probable qu'un phénomène de démixtion chimique entre en jeu pour expliquer la cristallisation de la phase non-centrosymétrique Bi_2TeO_5 , alors que le rapport Bi/Te de la composition initiale est égal à 4. Et si cette phase cristallise dès 420°C, cela signifie que seulement une partie de l'oxyde de bismuth est consommée, et que donc la matrice vitreuse « restante » sera alors enrichie en oxyde de

bismuth et en oxyde de bore. Il paraît donc plausible qu'ensuite, lors de la montée à des températures supérieures (470, puis 530°C), nous rencontrons la cristallisation du borate de bismuth $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

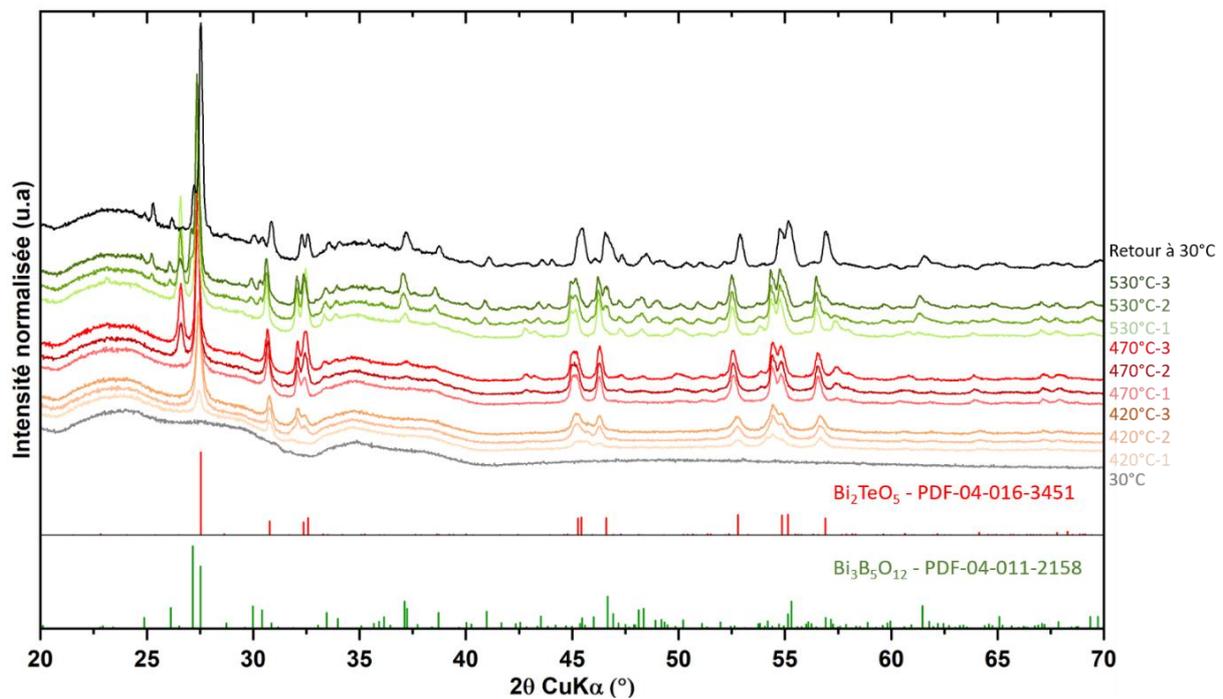


Figure II-43: Diffraction des rayons X en température avec des diffractogrammes de 20 à 70° réalisés à 30, 420, 470, 530°C et après un retour à 30°C. Les phases cristallines permettant l'indexation sont Bi_2TeO_5 (Fiche JCPDS : PDF-04-016-3451) et $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (PDF-04-011-2158), sont représentées avec les intensité relatives divisée par deux, pour alléger le graphique.

Enfin, cet essai d'analyse DRX en température a ainsi permis d'identifier que la phase Bi_2TeO_5 cristallisait seule dès la température de 420°C. Il aurait donc été intéressant de refaire un essai supplémentaire de DRX en température en isotherme à 420°C, sur des temps plus longs, afin d'observer l'évolution de la phase sans celle de $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (ex : affinement éventuel des pics de Bragg). Cependant, le montage de diffraction en température n'est monté que par période, et donc, lors de la future campagne d'expériences, nous programmerons un tel essai.

II.4.3.2. Détermination du traitement thermique de croissance de la phase Bi_2TeO_5

L'analyse DRX en température a donc montré que la phase cristalline Bi_2TeO_5 cristallisait dès 420°C, à partir d'un échantillon pulvérulent. Sur la base de ces connaissances, des essais de traitement thermique sur des verres massifs parents ont été réalisés dans un premier temps en four traditionnel sous air, comme pour les compositions précédentes.

Etonnamment, malgré une DSC « idéale » (quasi superposition des signaux « massif » et « poudre » - Cf. Figure II-40), les échantillons obtenus étaient soit, transparente/translucide



mais amorphe dans le volume de l'échantillon, soit fortement translucide/opaque et cristallisés avec plusieurs phases cristallines dont Bi_2TeO_5 . L'opacification est causée par une cristallisation « explosive », et donc incontrôlable. Pour cette composition, une étude de nucléation n'a en outre pas pu être réalisée puisque les T_p des pics exothermiques des données poudre et massif, sont déjà quasiment aux mêmes températures.

Dans un second temps, pour essayer de contrôler au mieux la cristallisation, la voie de frittage de poudre de verre *via* frittage non conventionnel SPS est envisagée. Plusieurs verres trempés brutalement sont alors broyés manuellement pour obtenir de la poudre de verre. Les travaux de thèse de Bertrand [61], ont montré que plusieurs paramètres étaient primordiaux pour la fabrication de verres et de vitrocéramiques translucides contenant les phases cristallines $\gamma\text{-TeO}_2$ et $\alpha\text{-TeO}_2$. Notamment les suivants, qui ont systématiquement été appliqués dans les essais présentés dans cette partie :

- Un tamisage de la poudre de verre entre 100 et 250 μm ;
- Un lavage de la poudre à l'éthanol aux ultrasons pendant 5 min, afin de retirer les débris de verre les plus fins présents en surface des grains de verre ;
- Un séchage à l'étuve de la poudre tamisée, lavée et retamisée (100 μm).

Ensuite, il indique que la compaction de cette poudre, et un traitement thermique du compact pendant 20h à T_g , favorise la transparence. En effet, l'application d'un traitement thermique à T_g permet de mieux densifier les grains de verre et donc de réduire la proportion de surface des grains de poudre. De ce fait, cela réduit la cristallisation de surface explosive en ces points, et ce, tout en créant des points de nucléation (Cf. I.3.5).

Dans notre cas, un tel traitement thermique à T_g ne permet pas de consolider le compact. Mais une analyse DSC a été réalisée sur de la poudre d'un compact traité, et l'application de ce traitement thermique apporte déjà une modification thermique de la poudre, qui devrait favoriser la cristallisation. En effet, l'analyse DSC sur poudre illustrée en Figure II-44-a, montre un élargissement et probablement un dédoublement du premier pic exothermique, qui laisse d'ailleurs supposer que l'enchaînement des diverses cristallisations n'est peut-être pas aussi trivial que cela. La Figure II-44-b, présente le diffractogramme de cette poudre traitée 20h à T_g . Ce traitement thermique engendre clairement un début de cristallisation, qui pourrait correspondre à la phase Bi_2TeO_5 . Ce début de cristallisation pourra éventuellement servir d'aide à la cristallisation lors du traitement SPS. Alors aucune modification/optimisation ne sera faite sur la durée de ce traitement thermique à T_g . Lorsqu'il sera appliqué, il sera fixé à 20h, sur une poudre compactée dans une matrice de diamètre 8 mm (même diamètre que les matrices SPS), avec un pressage uniaxial à 1 tonne pendant 1 min sur 1 g de poudre.



Pour finir et pour chaque essai, des barrières d'alumine entre les pistons et l'échantillon seront appliquées pour minimiser la pollution au carbone qui pourrait avoir lieu pendant le frittage [61].

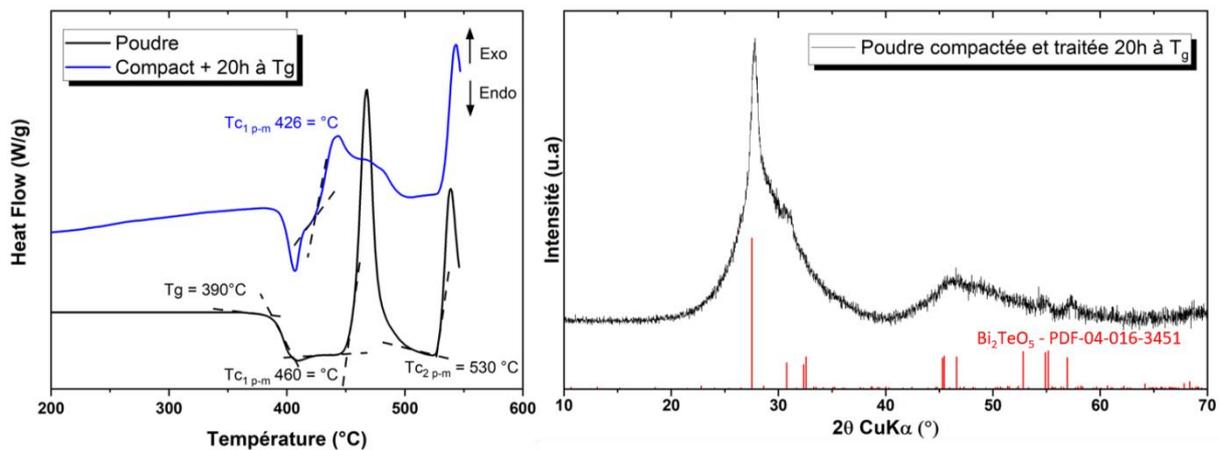


Figure III-44 : (a) Analyse DSC de la poudre de verre de composition $19,9\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}39,8\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, avant et après compaction et traitement thermique à T_g pendant 20h. (b) Diffractogramme de la poudre compactée et traitée 20h à T_g.

Plusieurs essais sont réalisés sur poudre de verre lavée, compactée et traitée 20h à T_g. Pour le frittage SPS, seules la température et la présence d'isotherme (aucune ou 5 min) sont explorées. Les massifs obtenus font environ 3 mm d'épaisseur et sont polis optiquement à une épaisseur de 1 mm ($\pm 0,1$ mm) pour atteindre le « cœur » de l'échantillon. Ils sont ensuite analysés en DRX et en transmission FTIR et UV-Visible. Les échantillons sélectionnés sont illustrés en Figure II-45, à travers une photographie où ils sont déposés sur du texte. Un verre poli réalisé par fusion/trempe est également présent sur cette photographie.

A première vue, il est possible de voir que la plupart des échantillons permettent de lire le texte, et que le changement des différents paramètres induit une modification de la transparence. Les échantillons ne sont toutefois pas tout à fait homogènes et présentent des zones plus diffuses, ce qui perturbe fortement les mesures de transmission optique. Par ailleurs, après polissage nous avons pu noter que les pastilles SPS étaient plus foncées, plus colorées (orange foncée comme l'échantillon 3) que le verre obtenu par fusion/trempe. Et avec le temps, cette coloration s'est accentuée. Les pastilles sont alors stockées dans le noir et en boîte sèche, pour limiter toute exposition à la lumière extérieure ou l'humidité pouvant être la cause du changement de coloration.



Sans palier

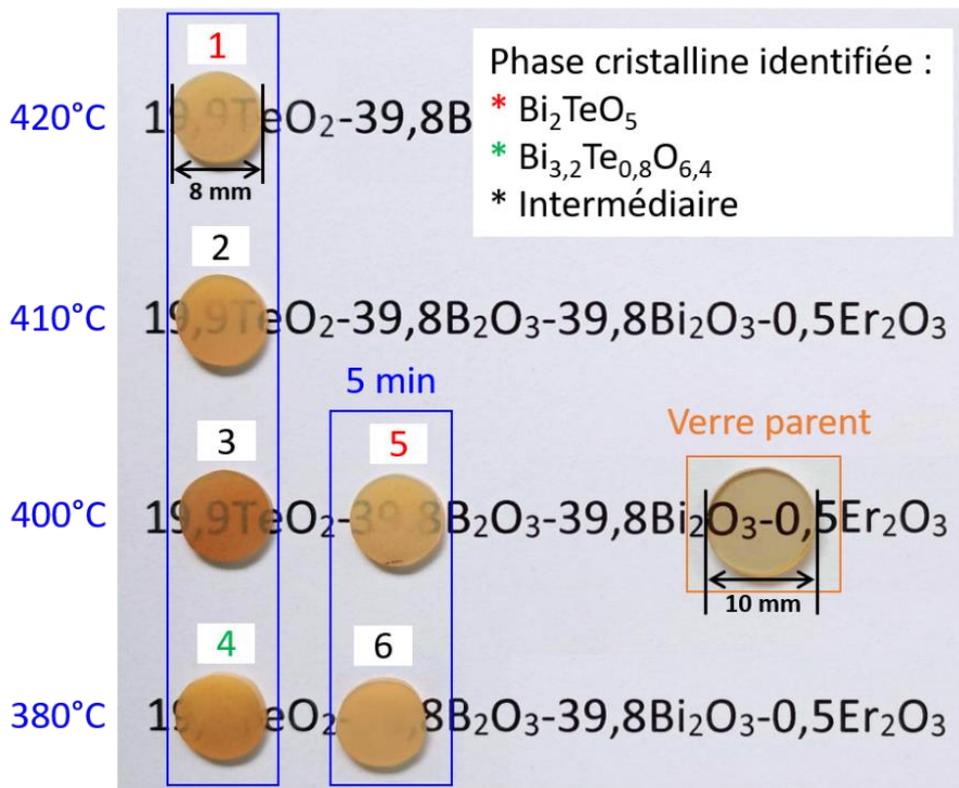


Figure II-45 : Photographie des échantillons $19,9\text{TeO}_2-39,8\text{B}_2\text{O}_3-39,8\text{Bi}_2\text{O}_3-0,5\text{Er}_2\text{O}_3$ réalisés à partir de poudre lavée, compactée et traité 20h à 390°C, obtenus après SPS et polissage à 1 mm d'épaisseur. Les traitements thermiques SPS sont : 1-420°C, 2-410°C, 3-400°C, 4-380°C, 5-400°C_5min de palier, 6-380°C_5min. La température utilisée au SPS est identique sur chaque ligne. Les numérotations en rouge sont les vitrocéramiques qui intègrent une phase Bi_2TeO_5 , celles en vert intègrent la phase $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_{6,4}$, et en noir les vitrocéramiques qualifiées de « situations intermédiaires » entre les deux dernières phases cristallines. Photographie d'un verre coulé et poli (épaisseur 1 mm).

Les analyses DRX des échantillons massifs, ont montré la présence de plusieurs phases cristallines (représentées par différentes couleurs en Figure II-45) : Bi_2TeO_5 (rouge) déjà présentée dans ce manuscrit ; et $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_{6,4}$ (vert), phase cubique également nommée δ^* - Bi_2O_3 , (groupe d'espace Fm-3m, $a=5,5964 \text{ \AA}$) ; et des signatures cristallines qui semblent correspondre à des « situations intermédiaires » aux deux cas de figures précédents (noir).

Tout d'abord, nous discuterons de l'évolution de la cristallisation avec les échantillons frittés au SPS sans isotherme (de 1 à 4). Les diffractogrammes correspondants sont présentés en Figure II-46.



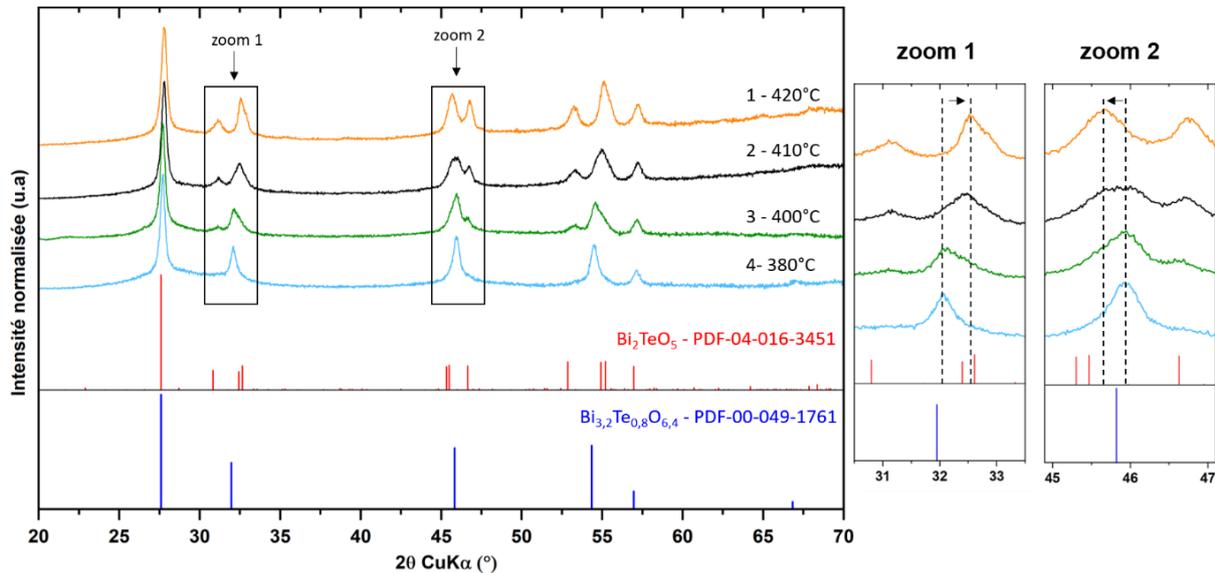


Figure II-46 : Diffractogrammes des échantillons SPS sélectionnés 1 (420°C), 2 (410°C), 3 (400°C), et 4 (380°C). Indexation avec les fiches JCPDS : $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_{6,4}$ - PDF-00-049-1761 et Bi_2TeO_5 - PDF-04-016-3451. Deux zooms sont présentés avec schématisation du décalage des pics de Bragg (pointillés rouges + flèches).

L'échantillon 4 (380°C) est très proche de la phase $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_{6,4}$, une phase très riche en oxyde de bismuth. En effet, une phase plus riche en oxyde de bismuth est plausible, tout comme la phase $\text{Bi}_{0,864}\text{Te}_{0,136}\text{O}_{1,568}$ présente dans la littérature [167]. Son ratio Bi/Te est de 4, tout comme la composition initiale du verre ($19,9\text{TeO}_2\text{-}39,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}39,8\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$). L'échantillon 1 (420°C) est très proche de la phase Bi_2TeO_5 (ratio Bi/Te = 2). Les échantillons 2 et 3 sont qualifiés « d'intermédiaires ».

Plus la température de frittage SPS augmente, plus nous semblons observer des décalages des pics de Bragg. Initialement, ils sont proches de la phase $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_{6,4}$, puis tendent ensuite vers la phase Bi_2TeO_5 . Ces décalages sont illustrés en zooms 1 et 2, par l'intermédiaire de traits en pointillés et d'une flèche noire indiquant le sens du décalage. Pour le zoom 1, il s'agit d'un décalage vers les bas angles. Pour le zoom 2, il s'agit d'un décalage vers les grands angles.

Ces décalages angulaires observés en analyse DRX, peuvent être liés à d'éventuelles distorsions de la maille ayant lieu durant le frittage SPS. En effet, il peut y avoir création de contraintes causées par le pressage mécanique, ou encore un chauffage qui n'est pas toujours homogène (explique notamment les hétérogénéités de transparence des massifs observées à l'œil nu). Par ailleurs, la taille des grains de poudre a été contrôlée (entre 100 et 250 μm), mais non égale, ce qui peut engendrer des cinétiques différentes de frittage.

Également, avec l'ajout d'une isotherme de 5 min (cas des échantillons 5 et 6), il s'avère que le palier en température vient logiquement compléter le frittage et poursuivre la cristallisation.

En effet, l'échantillon 5 (400°C-5min) dénoté de la même phase cristalline que pour l'échantillon 1 (420°C-sans palier) : très proche de Bi_2TeO_5 . L'échantillon 6 (380°C-5min) quant à lui montre la même phase cristalline que les échantillons « intermédiaires » (400 et 410°C sans palier).

Finalement, pour cette composition et dans une gamme de température $\leq 420^\circ\text{C}$, il semblerait que le système commence par cristalliser la phase $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_{6,4}$ qui est riche en oxyde de bismuth ($\text{Bi}/\text{Te} = 4$), pour ensuite cristalliser vers la phase Bi_2TeO_5 ($\text{Bi}/\text{Te} = 2$) avec application d'un chauffage supplémentaire : augmentation de la température et/ou présence d'une isotherme. Là aussi, la variation (diminution) du ratio Bi/Te lors de la cristallisation du système, sous-entend fortement l'intervention d'un processus de demixtion chimique. Pour vérifier l'éventuelle séparation de phases entre TeO_2 et B_2O_3 , il faudrait réaliser des observations TEM sur une lame mince des échantillons 1 et 4. Cela permettrait d'observer leur microstructure à travers des images et des analyses chimiques (EDS, EELS), comme nous avons pu le faire pour la composition B. Les gammes de températures étudiées ne permettent en revanche pas la cristallisation des borates, et permettent seulement la cristallisation de phases tellurites : comme nous l'avons constaté précédemment, il est nécessaire d'appliquer des températures plus élevées pour réussir à cristalliser une phase borate de bismuth.

Pour la suite des caractérisations, nous nous concentrons seulement sur les échantillons proches ou susceptible de présenter la phase cristalline Bi_2TeO_5 , c'est-à-dire les échantillons 1, 2 et 3.

II.4.3.3. Caractérisations optiques et microscopiques des échantillons densifiés par frittage SPS

Mesure de transmission optique des échantillons densifiés par frittage SPS

Tous les échantillons obtenus ne sont pas complètement homogènes. Alors, seuls les échantillons vitrocéramiques présentant une transparence intéressante à l'œil nu, ou avec une phase cristalline proche de la phase d'intérêt Bi_2TeO_5 , ont été retenus pour la mesure de transmission optique. Il s'agit des échantillons 1, 2 et 3. Toutes les mesures ont été réalisées au centre des pastilles. Tout comme pour la composition B, l'indice de réfraction du verre parent a été mesuré à travers la loi de Sellmeier ($2,072 \pm 0,005$). Ce qui a également permis d'estimer la transmission optique maximale de ce verre à 78,3%. La courbe de la transmission théorique mesurée entre 300 et 5000 nm est représentée avec les transmissions optiques des pastilles.

Leur transmission optique est mesurée jusqu'à 5000 nm est présentée en Figure II-47. L'échantillon 3 (400°C), a une transmission plus élevée que les autres, quel que soit le



domaine de longueur d'onde. Sa transmission maximale (~ 78% à 1965 nm) est d'ailleurs très proche de la transmission maximale calculée. L'échantillon 1 (420°C), a lui la transmission optique la plus faible, quel que soit le domaine de longueur d'onde.

Comme c'était déjà le cas pour les autres compositions d'intérêt, plusieurs bandes d'absorption sont présentes : une première vers 3000 nm correspondant à la liaison O-H, et d'autres en dessous de 1500 nm (longueur d'onde des télécoms) caractéristiques de l'ion terre rare Er³⁺. De plus, la coupure multiphonons est comme précédemment, présente entre 3,5 et 4 μm à cause de la présence de l'oxyde de bore.

Visiblement, plus la température du frittage est élevée, plus cela affecte la transparence. En effet, une température trop élevée augmente très vraisemblablement la taille des cristaux, ce qui provoquera des effets de biréfringence (l'indice de réfraction des cristaux, quelle que soit la phase cristalline présente, étant différent de celui de la matrice vitreuse).

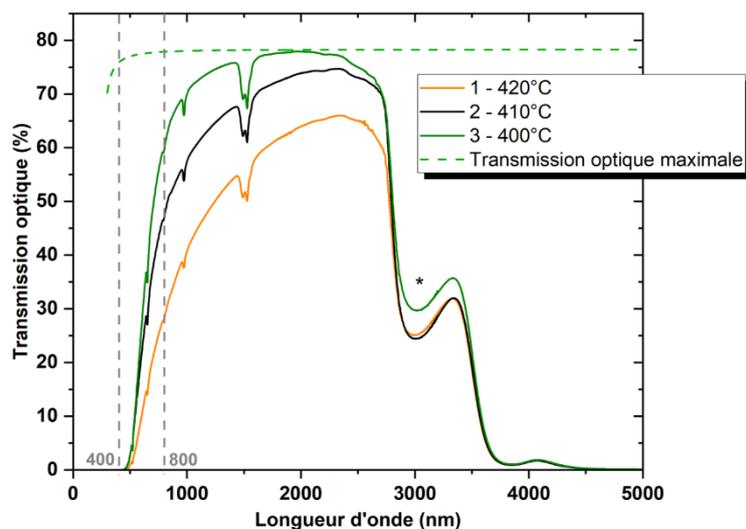


Figure II-47 : Mesures de transmission optique des échantillons 1, 2 et 3 (épaisseur : $1,0 \pm 0,1$ mm), et transmission optique maximale calculée. Vers 3000 nm, (*) représente une bande d'absorption des liaisons O-H. A partir de 1500 nm et aux longueurs d'onde inférieures, plusieurs bandes sont également présentes, celles-ci sont caractéristiques de l'absorption de la terre rare Er³⁺.

Par ailleurs, il est important de noter que le polissage de ces échantillons sous l'eau est difficile. Il semblerait que l'utilisation de l'eau créait des irrégularités de surface qui affecte la transparence (augmentation de la diffusion). Un test de lixiviation a été réalisé sur un verre de cette composition pour vérifier sa sensibilité à l'eau. Pour cela, le verre a été immergé dans de l'eau pendant plusieurs mois, et l'évolution de sa masse sèche a été relevée régulièrement. La masse est visiblement inchangée. Le verre ne serait donc pas sensible à l'eau. Il serait tout de même intéressant de reproduire certains échantillons et de tester un autre solvant de polissage (ex : éthanol absolu, huile), puis d'observer si la surface réagit de la même manière et si la transmission optique finale est effectivement accrue.



Photoluminescence

De par la nature de la phase cristalline qui diffère, les échantillons 1 et 4 sont sélectionnés pour l'étude en photoluminescence. Le verre parent est lui aussi caractérisé. Les spectres d'émission, d'excitation, et la durée de vie de l'état excité sont mesurés.

Dans un premier temps, les mesures des spectres d'émission sont faites avec une longueur d'onde d'excitation de 978,5 nm, afin d'observer l'évolution de la transition à 1,5 μm . Ceux-ci sont présentés en Figure II-48-a. Entre la poudre de verre (servant de référence) et les deux vitrocéramiques, les spectres sont légèrement différents. Dans le cas des deux échantillons vitrocéramiques, un affinement de l'enveloppe spectrale est observable et permet de mieux distinguer les diverses bandes constituant la transition $^4I_{13/2}$ vers $^4I_{15/2}$. Ceci est tout à fait logique, puisqu'une certaine proportion de la terre rare a intégré le réseau de la phase cristalline concernée.

Dans un second temps, les mesures de nouveaux spectres d'émission sont réalisées, mais cette fois-ci avec une longueur d'onde d'excitation de 379 nm, pour d'observer les transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dans le visible (Figure II-48-b). Pour la poudre de verre, il est à noter qu'une décroissance entre 500 et 517 nm est présente, ce qui n'est pas le cas pour les massifs frittés. De la même manière que pour le spectre d'émission précédent, il y a un affinement des bandes dans le cas des échantillons vitrocéramiques.

Les changements entre les deux échantillons vitrocéramiques demeurent toutefois faibles, seuls les spectres d'excitation du verre et de l'échantillon 1 ont été mesurés (Figure II-48-c). Tout comme la composition B, des évolutions d'intensité sont présentes, notamment sur la transition $^2G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (encadré rouge) hypersensible aux changements de l'environnement autour de la TR [162].

Pour finir, le déclin de luminescence est mesuré pour la poudre de verre et les massifs 1 et 4. Pour la poudre de verre, le cas reste simple, dans le sens où 100% de l'erbium est contenu uniquement dans la phase amorphe. Le déclin se modélise donc avec une courbe exponentielle décroissante unique ($R^2 = 0,999$) ; le temps de vie est égal à 0,90 ms. Pour les vitrocéramiques, par exemple pour l'échantillon 1, la modélisation avec une courbe exponentielle décroissante simple ne convient plus, car elle conduit à un R^2 de 0,985 et donc à une mauvaise qualité de fit. L'utilisation d'une courbe à double exponentielle décroissante devient alors nécessaire ($R^2 = 0,999$). Il en résulte donc deux valeurs de temps de vie, une plus courte qui décrit les ions Er^{3+} contenus dans la phase amorphe $\tau_1 = 0,52$ ms et une plus longue qui décrit les ions Er^{3+} contenus dans la phase cristallisée $\tau_2 = 2,69$ ms. A noter que pour l'échantillon 4, les temps de vie sont finalement assez proches : $\tau_1 = 0,60$ ms et $\tau_2 =$



2,53 ms ($R^2 = 0,999$). La présence de deux temps de vie, indique que l'environnement de la TR est donc bien impacté par le phénomène de cristallisation. L'évolution des temps de vie est représentée en Figure II-48-d : celui représentant la phase cristalline augmente avec la température de frittage, ce qui va dans le sens de la formation de la phase Bi_2TeO_5 . A l'inverse, celui relatif aux ions Er^{3+} localisés dans la phase amorphe diminue avec la température, ce qui s'explique probablement par des effets de clustering de la terre rare [168].

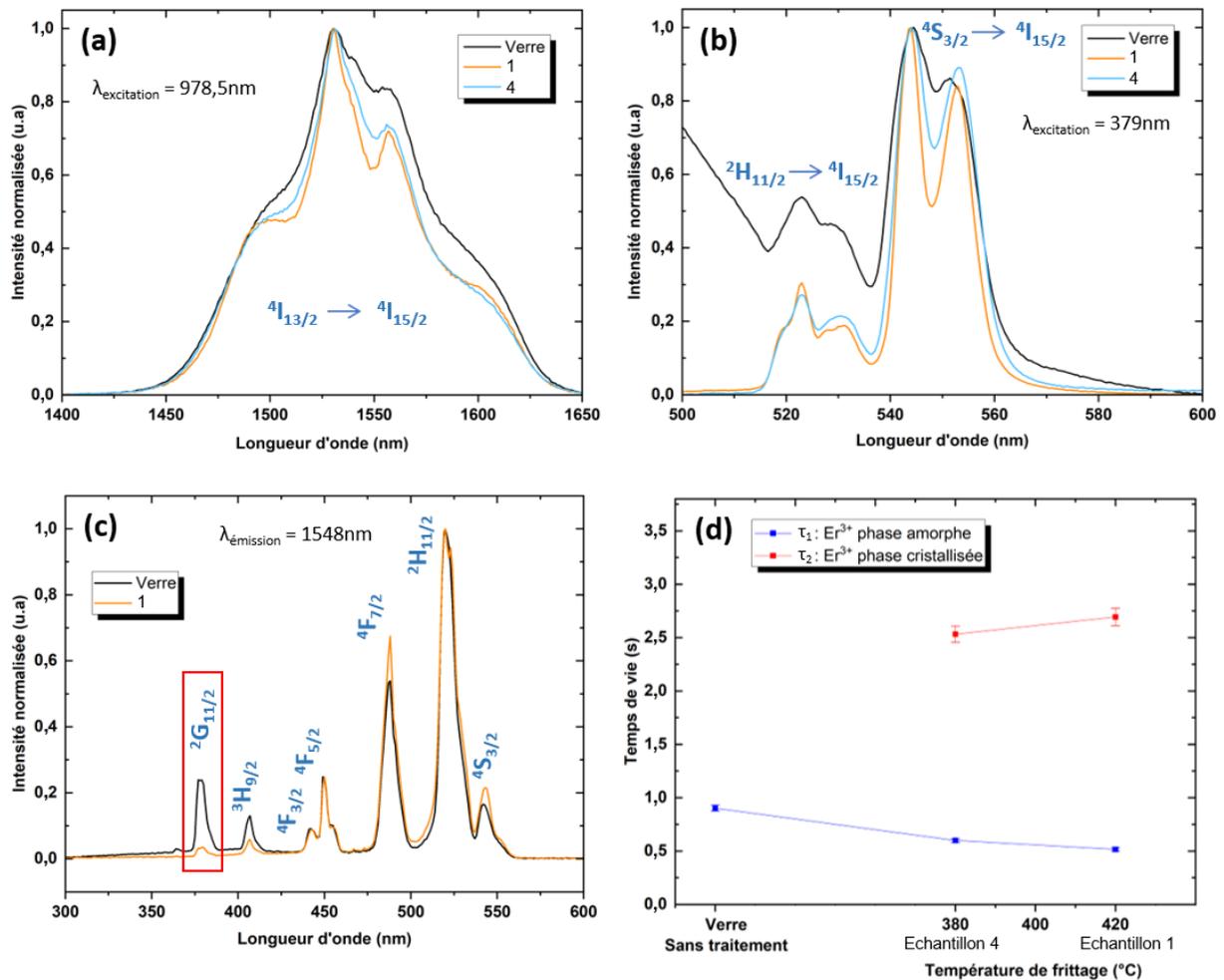


Figure II-48 : Etude de photoluminescence de la composition $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$ dopée avec $0,5\%$ Er_2O_3 . (a) Spectre d'émission de 1400 à 1650 nm réalisé sous une excitation de 978,5 nm, centré sur la transition télécom $4I_{15/2} - 4I_{15/2}$. (b) Spectre d'émission de 500 à 600 nm réalisé sous une excitation de 379 nm, centré sur les transitions $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ et $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. (c) Spectre d'excitation de 300 à 600 nm réalisée sous une émission de 1548 nm et normalisée sur la transition $2H_{11/2}$, afin de bien visualiser le changement sur la transition $2G_{11/2}$ encadrée en rouge. (d) Evolution du temps de vie mesuré pour le verre, 1-420°C et 4-380°C, en fonction de la température de frittage.

Observations en microscopie optique des vitrocéramiques fabriquées

Les quatre pastilles obtenues avec les températures de frittage allant de 380 à 420°C, sans palier, ont été observées en microscopie optique. Pour « coller au plus proche » des mesures macroscopiques de transmission optique, les observations en microscopie optique sont faites en mode transmission. Les quatre échantillons semblent identiques : ils semblent denses (pas de porosité observable), et présentent des grains de taille équivalente. Seuls les échantillons « extrêmes », 1-420°C et 4-380°C sont présentés.

Tout d'abord l'échantillon 1, les images a, b et c de la Figure II-49 sont réalisées en lumière blanche, à des grossissements différents : elles montrent la présence de grains de formes et orientations aléatoires, mais de taille du même ordre de grandeur : entre 100 et 300 μm (Figure II-49). Pour rappel, la poudre avait été tamisée pour sélectionner seulement la poudre de taille entre 100 et 250 μm . Une telle taille de grains n'est donc pas surprenante. Les images b et d sont réalisées au même grossissement et sur la même zone, la différence est le changement de polarisation. Grâce à une lumière polarisée (image d), il est possible de distinguer, à certains endroits en surface des grains, qu'il y a eu formation / croissance cristalline. Des exemples sont pointés par des flèches blanches, montrant ainsi les cristaux en surface des grains, plus précisément aux joints de grains.

Ensuite, l'échantillon 4, les images a, b, c, et d sont réalisées dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon 1. Les échantillons semblent assez équivalents. Une seule différence peut être notée : les grains semblent légèrement plus petits (Figure II-50).

La méthode de densification / cristallisation en surface de chaque grain de poudre, réalisée par frittage SPS, semble alors avoir partiellement fonctionné. La densification et la cristallisation sont réalisées simultanément, et aussi importante l'une que l'autre. Cependant, il arrive que la cristallisation nuise à la densification, chose que nous n'avons pas tellement remarqué dans nos échantillons puisque leur transparence optique est assez correcte. La densification et la taille des cristaux, des zones « transparentes », semblent similaires entre les deux échantillons qui ont été frittés à des températures différentes (1-420°C et 4-380°C). Néanmoins, les échantillons contiennent tous une zone diffuse, plus ou moins large. Elle est beaucoup présente pour l'échantillon 4 que 1, comme le montre la photographie sur texte en Figure II-45. Cette zone diffuse est souvent observée en frittage SPS (la plupart du temps au centre des échantillons), et traduit une hétérogénéité de frittage. De plus, nous avons l'impression en Figure II-50-a que le frittage semble démarrer depuis le bord de la matrice vers le centre. En effet, il semblerait que cette zone centrale soit moins bien densifiée, ce qui engendre des joints entre les grains de verre plus large/épais, laissant place à un peu de porosité (qui apparaît en contraste un peu plus sombre), et causant donc la forte diffusion optique (Figure II-50-a).



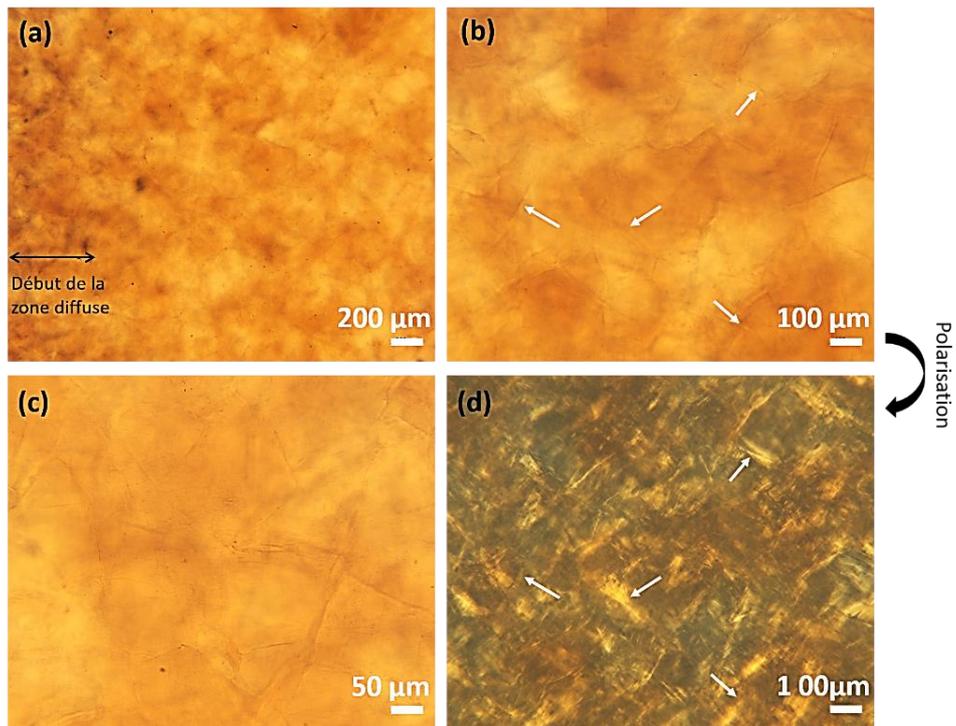


Figure II-49 : Observations en microscopie optique (en mode transmission) de l'échantillon 1, avec plusieurs grossissements de (a) à (c). En (a) une partie de la zone diffuse est présente à gauche. En (b) et (d) des flèches blanches pointent la surface des grains / les joints de grains cristallisés. (d) correspond à l'image (b) avec lumière polarisée.

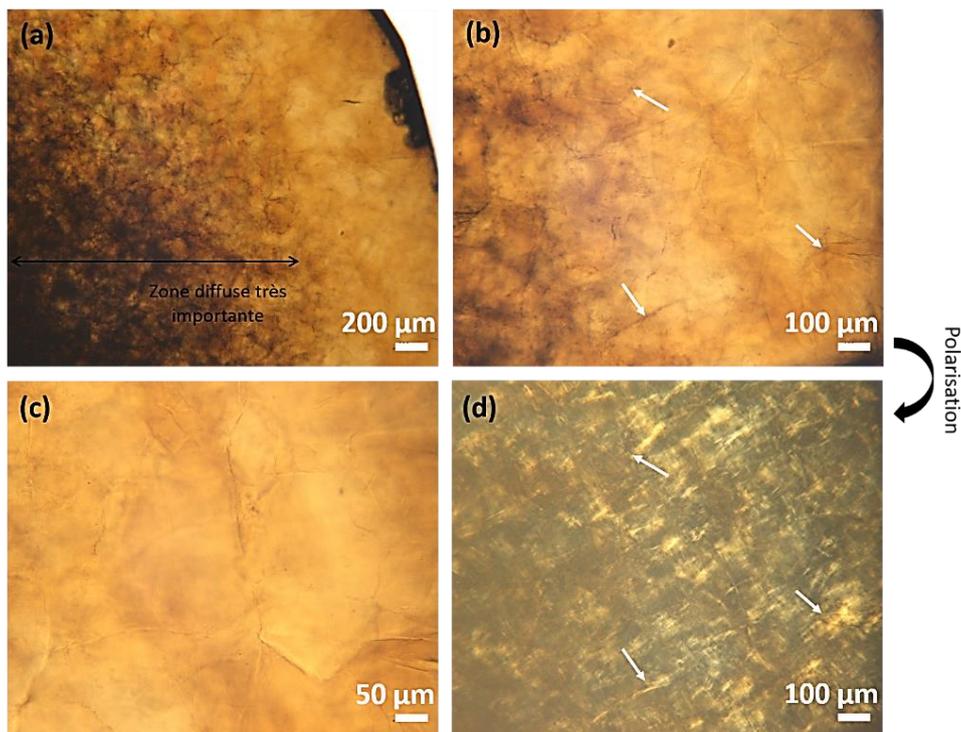


Figure II-50 : Observations en microscopie optique de l'échantillon 4, avec plusieurs grossissements de (a) à (c). En (b) et (d) des flèches blanches pointent la surface des grains / les joints de grains cristallisés. (d) correspond à l'image (c) avec lumière polarisée.



La Figure II-51, illustre des images de la zone diffusante de l'échantillon 1, qui correspond assez clairement et avant tout à une zone où les grains de verre sont moins bien densifiés. Les contrastes sombres entre les grains attestent la présence de porosité, et ainsi d'une moins bonne densification. En outre, une contribution secondaire à la diffusion optique dans ces zones pourrait être reliée à une diffusion du carbone lors des essais SPS. Toutefois, des barrières d'alumine ont été employées pour protéger les échantillons de cette éventuelle pollution au carbone. Nous ne pouvons donc pas écarter totalement l'hypothèse que des traces de carbone puissent également se trouver dans ces zones diffuses, même si nous le répétons, il s'agirait là d'une contribution minime. Il serait tout de même intéressant de réaliser une analyse chimique EDS pour vérifier la présence ou l'absence de carbone dans ces zones. Une mesure par spectroscopie Raman pourrait également s'avérer pertinente [61].

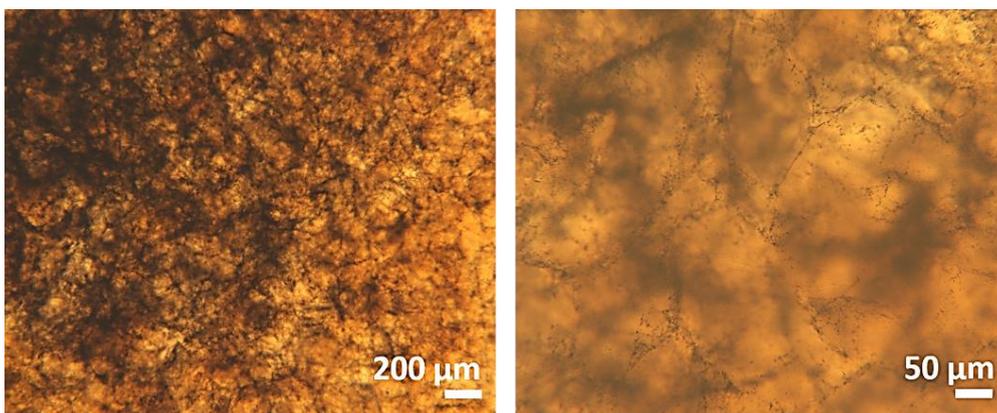


Figure II-51 : Observations en microscopie optique de la zone diffuse de l'échantillon 1, mettant en évidence une nettement moins bonne densification de la poudre de verre

Lors des observations au microscope optique, nous avons pu constater que les échantillons semblaient assez denses. La densité des massifs a donc été mesurée par poussée d'Archimède, avec comme référence celle du verre parent : $d_{\text{verre}} = 6,67 \text{ g/cm}^3$. Les valeurs obtenues sont : $d_{1-420^\circ\text{C}} = 6,72 \text{ g/cm}^3$, $d_{2-410^\circ\text{C}} = 6,69 \text{ g/cm}^3$, $d_{3-400^\circ\text{C}} = 6,73 \text{ g/cm}^3$, $d_{4-380^\circ\text{C}} = 6,76 \text{ g/cm}^3$. La densité est équivalente pour tous les échantillons. Celle-ci n'a pas d'évolution logique avec la température de frittage utilisée.

La densité théorique de la phase cristalline de Bi_2TeO_5 est de $7,88 \text{ g/cm}^3$ (Fiche PDF - 04-016-3451). Les échantillons sont des vitrocéramiques, nous nous attendions bien à ce que leur densité soit comprise entre celle du verre et celle théorique de Bi_2TeO_5 (excepté pour l'échantillon 4, qui correspond à $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_{6,4}$). Pour affiner cette étude, nous pourrions donc imaginer la réalisation d'un affinement Rietveld afin de quantifier les proportions de la phase cristalline (Bi_2TeO_5) et de la phase amorphe pour l'échantillon 1 par exemple.



Observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique EDS

Trois pastilles ayant subi trois traitements thermiques différents au SPS sont observées au MEB, sans métallisation, sous vide poussé à l'aide du microscope FEI Quanta 450 FEG : 1-420°C, 3-400°C et 4-380°C. Il est important de noter que le polissage de ces échantillons est compliqué, il semblerait que l'eau les dégrade entraînant des arrachements de matière et des rayures profondes. La Figure II-52 présente les observations des échantillons : 1 (images a et b), 3 (images c et d) et 4 (image e).

Les observations réalisées en mode électrons rétrodiffusés, permettent de distinguer clairement les grains de verre qui semblent assez denses, avec très peu de porosité résiduelle. Lorsqu'elle est présente, elle se distingue par des petits points noirs (ex : au centre du cliché Figure II-52-e). De plus, les joints de grains qui sont assez fins, dont certains sont pointés par des flèches roses, traduisent la bonne densification des vitrocéramiques. Ces observations sont cohérentes avec celles faites en microscopie optique.

Par ailleurs, les contrastes chimiques des grains sont hétérogènes. Les contrastes plus clairs représentent des densités électroniques moyennes plus élevées, c'est-à-dire des compositions chimiques avec une densité électronique moyenne plus importante. Les zones à contraste clair correspondraient ainsi aux phases cristallines identifiées en analyse DRX : Bi_2TeO_5 ou $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_4$, mais il est impossible de les distinguer l'une de l'autre.

La cristallisation n'est pas répartie de manière homogène sur les échantillons, pouvant se trouver aussi bien au niveau des joints de grains (joints de grains qui apparaissent alors en niveau de gris clair), qu'au niveau du cœur même des grains : on observe alors une sorte de pigmentation (petits points qui apparaissent également en niveau de gris très clair).

Finalement des analyses EDS sont faites sur des zones très larges ($5 \times 5 \mu\text{m}$), et les ratios Bi/Te ont pu être estimés de manière quantitative : 1-420°C Bi/Te = 3,45 ; 3-400°C Bi/Te = 3,47 ; 4-380°C Bi/Te = 3,70. Pour rappel, le ratio Bi/Te de la composition initiale du verre est de 4. Avec ces mesures larges, une quantité importante de matrice vitreuse est analysée, ainsi il n'est pas étonnant de trouver des ratios proches de 4.

L'échantillon 4 est celui ayant le ratio le plus élevé, ce qui s'avère être en accord avec la phase cristalline $\text{Bi}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{O}_4$ (Bi/Te = 4). Ensuite, plus la température de frittage augmente, plus le ratio Bi/Te diminue. Les échantillons 1 et 3, ont les ratios les plus faibles, ce qui concorde avec l'analyse DRX où ces deux échantillons montrent des phases cristallines proches de Bi_2TeO_5 (ratio Bi/Te = 2). Avec une analyse EDS large, combinant la matrice amorphe et des cristaux de Bi_2TeO_5 , il n'est pas étonnant d'avoir un ratio plus faible pour les



échantillons 1 et 3 par rapport à 4. L'évolution des ratios serait alors conforme avec l'évolution de la cristallisation en fonction de la température de frittage : plus la température augmente plus la cristallisation tend vers un système de ratio Bi/Te qui diminue et se rapproche de celui de Bi_2TeO_5 .

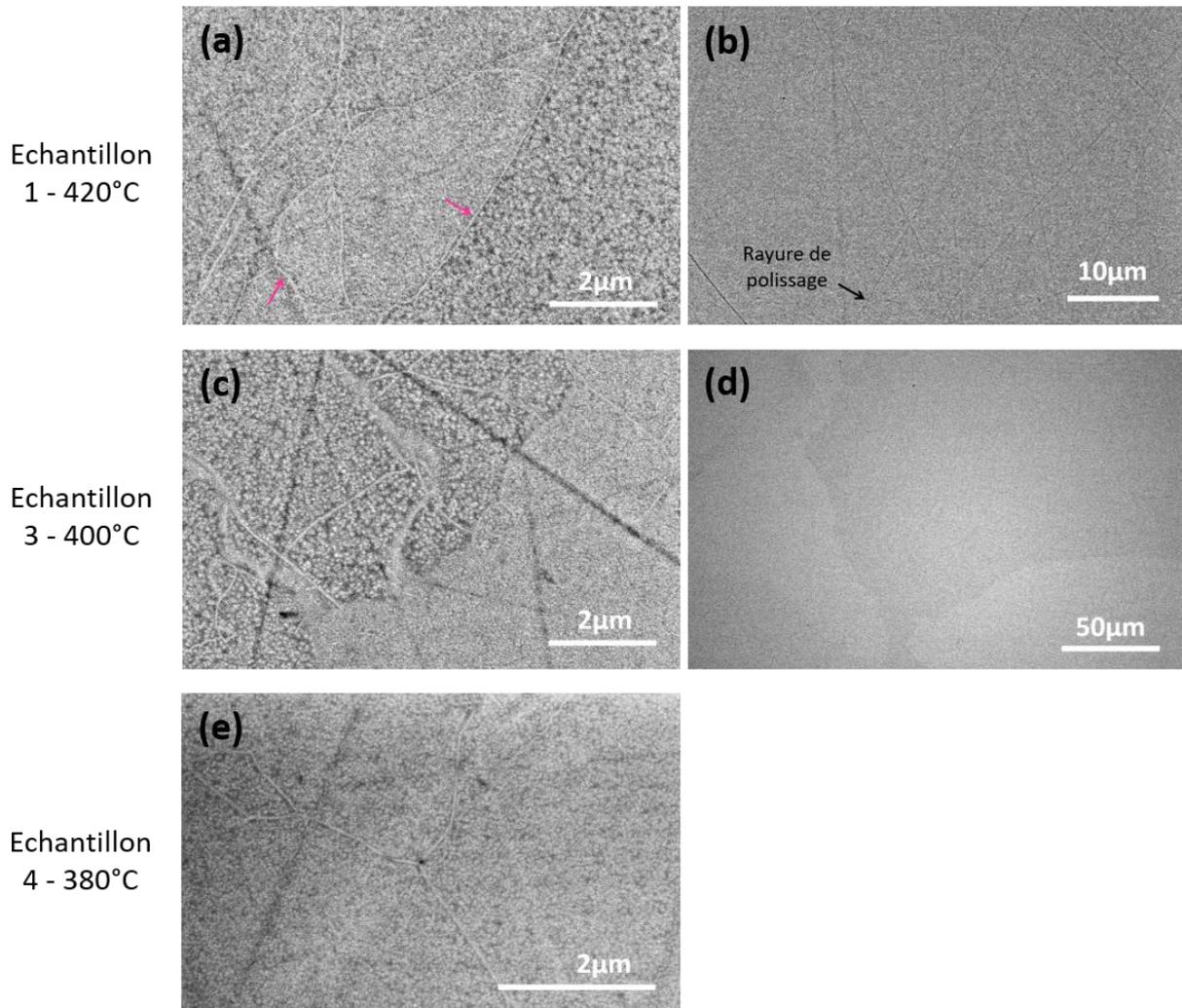


Figure II-52 : Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons obtenus après frittage SPS pour plusieurs températures : (a) et (b) 1-420°C, (c) et (d) 3-400°C et (e) 4-380°C. Les flèches roses pointent des exemples de joints de grains, avec présence de cristallisation (joints de grains concernés avec un niveau de gris clair). La flèche noire pointe un exemple des nombreuses rayures créées lors de l'étape de polissage.

Mesure optique non linéaire d'ordre 2 : mesure du signal SHG

Pour rappel, la phase Bi_2TeO_5 , phase non-centrosymétrique présentant des propriétés de non linéarité optique, a été identifiée en DRX. Dans le cadre de cette thèse, seule la non linéarité d'ordre deux/processus de SHG est brièvement étudiée.



Sur la composition $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$ dopée Er^{3+} , des mesures de détection du signal SHG, ont été réalisées à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux, en collaboration avec Marc Dussauze. Deux manipulations sont utilisées pour établir le caractère non linéaire des vitrocéramiques précédentes : la méthode des franges de Maker, pour une caractérisation à l'échelle macroscopique ; et la mesure de micro-SHG pour l'échelle microscopique.

Dans un premier temps, c'est la méthode des franges de Maker qui est utilisée. Cette technique d'ellipsométrie a pour but d'aller jusqu'à la mesure des coefficients non-linéaires d'un matériau, ou à minima de mettre en évidence le phénomène de SHG. En effet, si un échantillon vitrocéramique contient une phase cristalline présentant des propriétés de non linéarité optique d'ordre deux, cela signifie que sous excitation par un rayonnement incident monochromatique ω , il générera le phénomène de SHG : ce sera alors la démonstration du doublage de fréquence (génération d'une nouvelle longueur d'onde de pulsation 2ω). Pour cela, l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle de propagation dans le matériau est déterminée : ceci se fait *via* la variation de la longueur effective du matériau qui est traversée par l'onde fondamentale. Cette variation est en fait produite par la rotation de l'échantillon : l'angle de rotation est dénoté θ , avec la valeur de 0° qui correspond à une incidence normale sur l'échantillon. Ainsi, l'échantillon est illuminé à la fréquence ω , *via* un laser à 1550 nm, et sa réponse à 2ω (ce qui correspond à une longueur d'onde de 775 nm) est enregistrée. Le changement d'énergie est opéré par l'application d'une lame demi onde ($\lambda/2$) entre le laser et l'échantillon. Cette mesure nécessite l'utilisation d'un montage optique précis, avec une succession d'optiques : un laser, un glan polariseur, une lame demi-onde, un filtre (pour retirer une éventuelle réponse de seconde harmonique provenant des optiques précédentes), un porte échantillon à angle variable, un analyseur et un photomultiplicateur (PM) permettant la mesure du signal. Ensuite, le signal est envoyé à un oscilloscope connecté à un ordinateur. La Figure II-53 représente le schéma du montage expérimental des franges de Maker. L'intensité du signal de seconde harmonique passe par une succession de maxima et de minima nommés franges de Maker. Ce type de mesures optiques nécessite d'être réalisé sur des échantillons transparents, dans le cas contraire (opacité) le faisceau laser ne traverserait pas l'échantillon et serait réfléchi. Alors, la diffusion optique des échantillons influence forcément les mesures. Cependant, même s'il ne s'agit pas de l'échantillon le plus transparent, les mesures sont faites en transmission sur l'échantillon (épaisseur de 1 mm et poli optiquement) le plus proche de la phase cristalline Bi_2TeO_5 : l'échantillon 1 réalisé à 420°C en frittage SPS. En outre, les échantillons étant un peu hétérogènes, nous avons fait bien attention à nous positionner dans une zone la plus transparente possible.



La présence de seconde harmonique doit se traduire par un signal parabolique de 0 à 180°, avec deux paraboles, une de 0 à 90° et une de 90 à 180°. Ce fut bien le cas pour l'échantillon 1. Les franges de Maker obtenues pour cet échantillon montrent bien la présence de deux paraboles. Celles-ci sont illustrées en Figure II-54.

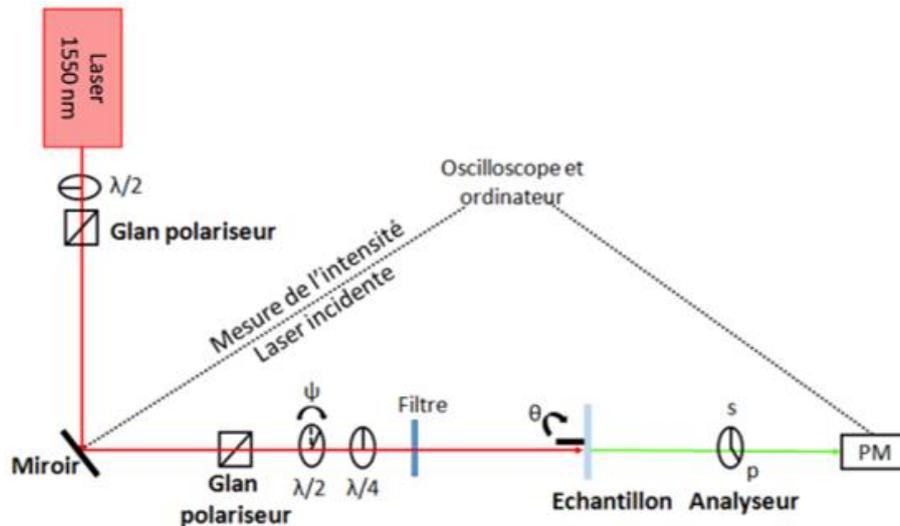


Figure II-53 : Schéma du montage expérimental des franges de Makers [169].

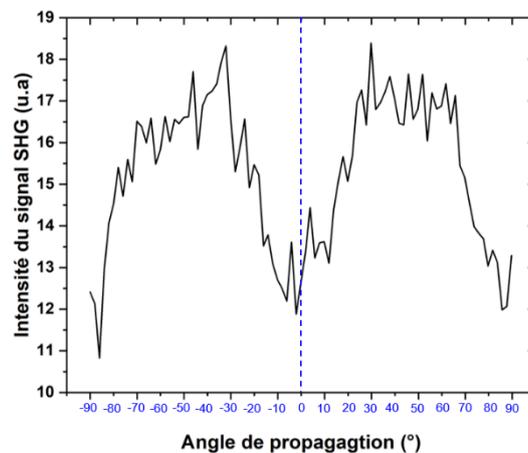


Figure II-54 : Représentation graphique des franges de Maker de l'échantillon 1.

Cette technique de caractérisation permet également de mesurer la puissance détectée en sortie de l'échantillon en fonction de la puissance de la pompe, autrement dit de l'énergie du signal en entrée (ω) et en sortie de l'échantillon. Cette mesure est très importante car elle permet d'expérimentalement prouver que le phénomène physique que l'on mesure est bien de la SHG. En effet, l'amplitude de la SHG suit une loi quadratique en fonction de l'amplitude du champ électrique de l'onde excitatrice incidente. En revanche, un autre phénomène physique d'émission de lumière, telle que la luminescence, suivra simplement une loi de proportionnalité avec l'amplitude du champ électrique. De ce fait, si l'on trace en échelle log-log la courbe de la puissance de la SHG (2ω) détectée en fonction de la puissance de l'onde



incidente (ω), un échantillon avec un signal SHG « parfait » se traduit par une droite linéaire, avec un coefficient directeur (pente), égale à 2 et b l'ordonnée à l'origine, comme suit :

$$\log I(2\omega) = 2 \log I(\omega) + b \quad \text{#Eq. II - 1}$$

Pour déterminer la valeur du coefficient directeur, cette droite log-log est donc tracée en Figure II-55. Une courbe de tendance linéaire est appliquée à la courbe expérimentale et donne accès à l'équation de la droite. La pente est évaluée à 2,49, ce qui est supérieur mais relativement proche de la valeur idéale de 2. La valeur proche de 2 traduit donc le phénomène quadratique de SHG, et est donc en parfaitement en accord avec le fait que l'échantillon vitrocérique 1 soit caractérisée par la présence de la phase cristalline Bi_2TeO_5 . En revanche, l'écart par rapport à la valeur idéale (2,49 au lieu de 2) traduit également l'existence d'un autre phénomène qui est celui de luminescence. En effet, par des processus d'up-conversion [165], il paraît tout à fait envisageable que le tube photomultiplicateur (PM sur la Figure II-53) détecte du signal de luminescence provenant des ions Er^{3+} .

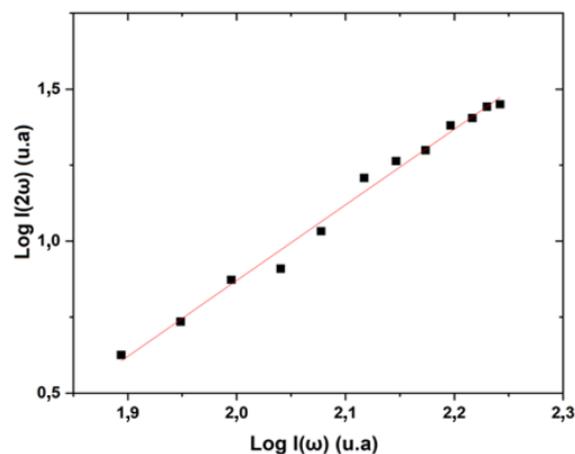


Figure II-55 : Représentation graphique en logarithme de la puissance mesurée en entrée de l'échantillon (celle de la pompe), en fonction de la puissance en sortie.

Dans un second temps, seulement ce même échantillon est analysé en micro-SHG. Il s'agit d'une mesure principalement de surface en réflexion spéculaire, mais qui sonde légèrement le volume. Un faisceau laser à 1064 nm est envoyé sur l'échantillon, la lumière rétrodiffusée est filtrée et collectée par un capteur CCD et envoyée à l'ordinateur. Des cartographies représentant l'intensité du signal de seconde harmonique sur une zone présélectionnée de l'échantillon grâce au microscope optique sont générées. Ici, des cartographies de 15 x 15 μm sont faites. De par les données précédemment collectées (franges de Maker et détermination de la pente de la courbe log-log), un fort signal SHG est attendu.



Les cartographies suivant les orientations des polariseurs HH (horizontale-horizontale) et VV (verticale-verticale), obtenues sont respectivement représentées en Figure II-56-a et b. Quelle que soit l'orientation des polariseurs, la variation d'intensité constatée sur la cartographie confirme clairement la présence de signal SHG. Par ailleurs, l'intensité du signal SHG varie aléatoirement suivant l'orientation des polariseurs. Les variations d'intensité de SHG semblent aléatoires et ne sont donc pas causées par la concentration de cristaux qui serait plus élevée en certains points. Effectivement, en microscopie optique, nous avons pu remarquer que les cristaux observés étaient soit localisés au niveau des joints de grains, soit répartis au niveau du cœur des grains de verre (Cf. pigmentation). Le bilan de tout cela correspond donc à une orientation aléatoire de tous ces cristaux, et c'est ce que l'expérience de micro-SHG a montré. Par cette approche en cartographie, à aucun moment, nous n'avons pu mettre en évidence un signal de SHG qui serait par exemple exalté au niveau des joints de grains.

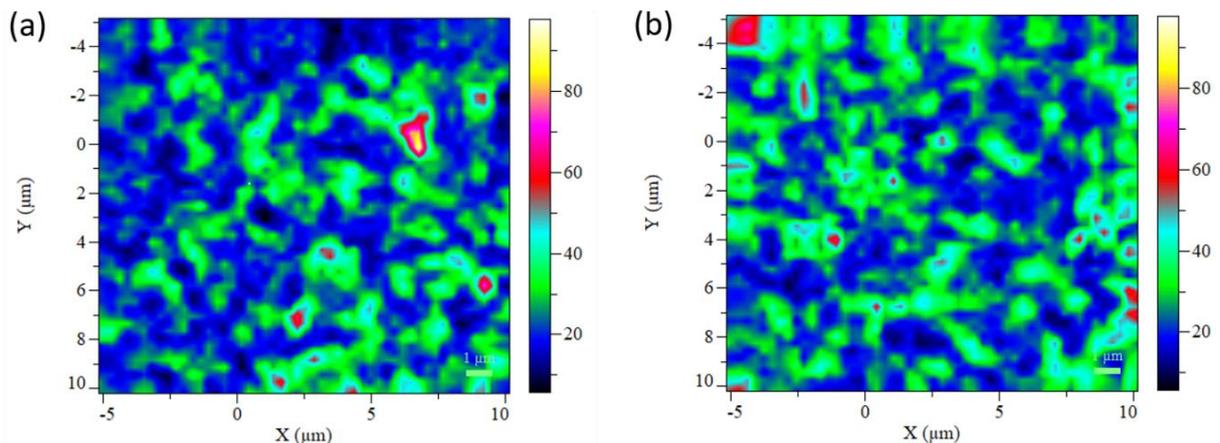


Figure II-56 : Cartographies de l'échantillon (a) suivant plusieurs orientations : (a) HH, (b) VV.

L'échelle de couleur indique une forte présence du signal SHG en blanc (100), et une absence du signal SHG en noir (0). (Objectif du microscope utilisé : x100).

II.4.3.4. Conclusion sur la composition C : 20TeO₂-40B₂O₃-40Bi₂O₃ dopée Er³⁺

Finalement, le frittage non conventionnel SPS de la poudre de verre de la composition C permet d'engendrer des vitrocéramiques denses, avec cristallisation de la phase non-centrosymétrique Bi₂TeO₅, et ce, tout en conservant une transmission optique tout à fait correcte dans l'infrarouge. Cette phase cristalline est localisée à la fois au niveau des joints de grains mais aussi au cœur des grains, comme il a pu être révélé par microscopies optique et électronique, mais aussi *via* des mesures en optique non linéaire. C'est le cas de l'échantillon 1, fritté au SPS à 420°C et présentant un signal SHG nettement mesurable et imagé par cartographie. Les paramètres de la préparation pré-SPS (tamisage et lavage de la



poudre, compaction, traitement thermique de 20h à T_g ...) et les paramètres du frittage SPS, semblent alors pertinents.

Néanmoins, une étude sur la durée du traitement thermique à T_g s'avérerait réellement complémentaire. Un essai SPS conduit sans les barrières de protection en poudre d'alumine permettrait aussi d'évaluer si ces dernières sont réellement nécessaires dans notre système chimique d'étude, ou bien si elles sont superflues. Par ailleurs, l'étude de cette composition pourrait être également poursuivie avec un affinement Rietveld réalisé sur l'échantillon 1, pour quantifier précisément les proportions des phases cristalline et amorphe.

Mais surtout, de la même manière que pour la composition B, il sera primordial de mener une étude de la microstructure par observation TEM et analyses chimiques (EDS, EELS) d'une lame mince correspondant à un échantillon massif vitrocéramique ayant été élaboré lors d'un traitement thermique isotherme à 420°C. Logiquement, pour un tel échantillon, comme évoqué précédemment sous forme d'hypothèse, nous nous attendons à mettre de nouveau en évidence une démixtion chimique qui permettra d'expliquer la cristallisation de la phase non-centrosymétrique Bi_2TeO_5 , sachant que le rapport initial Bi/Te est égal à 4 (et non 2).

II.4.4. Autres compositions plus riches en oxyde de bore

Pour finir, des compositions plus riches en oxyde de bore (et donc plus pauvres en oxyde de tellure), mais aussi contenant le moins d'oxyde de bismuth, ont pu être explorées dans le but recherché de cristalliser la phase cristalline BiB_3O_6 , autre phase du ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ connue pour ses propriétés de non linéarité optique [98]. Les compositions étudiées dans cette zone sont les compositions 6 et 7 respectivement : $20\text{TeO}_2\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $10\text{TeO}_2\text{-}70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Lors de la synthèse de ces verres, plusieurs observations sont notées :

- Si le liquide verrier est coulé, il est très visqueux et permet uniquement la fabrication de filaments de verre (Figure II-57-a) ;
- Si le verre est refroidi dans le creuset, il est très dur et donc difficilement démoulable et le creuset en platine contient des traces blanches sur ses parois internes, ce qui est éventuellement la signature d'une démixtion chimique (Figure II-57-b). Les massifs démoulés peuvent présenter quelques bulles d'air, ou un aspect de « sirop » en volume comme le laisse deviner la Figure II-57-d.

Ces deux compositions présentent des températures de transition vitreuse assez élevées par rapport aux compositions plus riches en oxyde de tellure, respectivement de 429 et



442°C, et ne montrent aucun pic de cristallisation avant 550°C. Néanmoins, des essais de cristallisation, ont été réalisés jusqu'à 575°C sous air, là encore en mode « semi-aveugle ».

Pour des verres de même composition, les tests de cristallisation ont montré des difficultés de contrôle et de reproductibilité, probablement du fait de la démixtion chimique qui semble plus marquée dans cette zone riche en oxyde de bore. Pour des traitements thermiques identiques (mêmes températures et durées) et répétés à plusieurs reprises, les échantillons traités ont pu être transparents et amorphes, ou bien opaques et cristallisés.

Un exemple est présenté pour la composition 7 ($10\text{TeO}_2-70\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Bi}_2\text{O}_3$), avec un traitement thermique à 550°C de 12h sur deux verres (Figure II-57-cd). L'un conduit à un massif qui a « moussé » (sans aucune explication précise) pendant le traitement thermique et est opaque (Figure II-57-c). L'autre a conservé sa forme initiale et semblait présenter un voile en surface. Une fois les deux faces polies, le volume semble même avoir une transparence équivalente au verre de base (Figure II-57-d).

L'analyse DRX de ces deux échantillons montre qu'il s'agit de vitrocéramiques avec de nombreuses phases cristallines difficilement indexables. Néanmoins, les phases $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ (phase en fait proche de Bi_2O_3), Bi_2TeO_5 et $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ permettent d'indexer une grande partie des diffractogrammes (Figure II-58). Contrairement à la phase Bi_2TeO_5 , les phases $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ et $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$, ne sont pas reconnues comme étant non-centrosymétriques [98]. Il est d'ailleurs étonnant que la phase BiB_3O_6 ne permette pas d'indexer le diffractogramme, étant proche de cette composition dans le diagramme ternaire. De manière assez surprenante, l'échantillon en (d) est partiellement cristallisé, mais il est fort possible que les pics de Bragg mis en évidence soient issus des quelques cristaux présents en bordure, proche du contour, et également des quelques amas localisés dans le volume.

Une irradiation par faisceau laser de faible intensité est réalisée sur le massif poreux et opaque. La longueur d'onde de ce faisceau laser est de 1064 nm. Les phases Bi_2TeO_5 et BiB_3O_6 , sont non centrosymétriques : elles présentent donc la propriété de doublage de fréquence. Le test d'interaction d'un laser à 1064 nm avec un tel objet vitrocéramique (celui relatif en Figure II-57-c) est représenté en Figure II-57-e. Un point lumineux vert très intense est bien visible, ce qui atteste du doublage de fréquence (génération d'une nouvelle longueur d'onde de 532 nm, c'est-à-dire de la seconde harmonique). Ainsi, ceci signifie qu'au moins une phase cristalline générant de la SHG est présente au sein de l'échantillon vitrocéramique. En revanche, avec le massif le plus transparent (Figure II-57-d), il n'est pas possible de distinguer de point lumineux vert à l'œil nu.



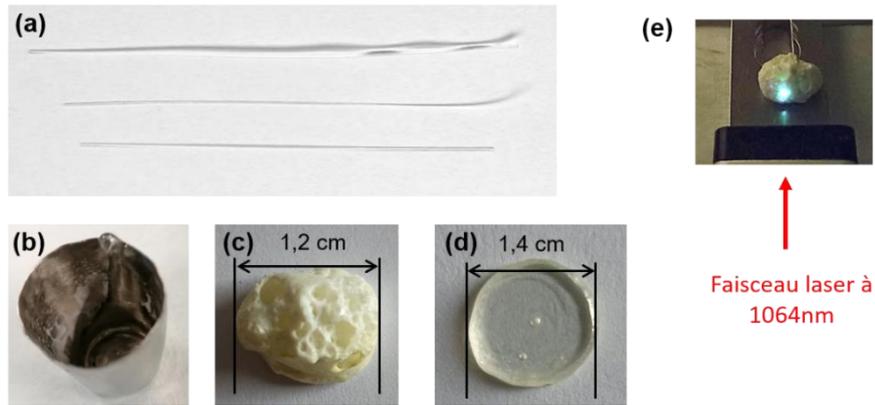


Figure II-57 : Exemples d'essais réalisés sur la composition 7 : $10\text{TeO}_2\text{-}70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$. (a) Filaments formés pendant la coulée du verre. (b) Creuset en platine servant à la fusion qui présente des traces blanches sur ses parois internes. (c) et (d) Deux verres traités 12 h à 550°C . (e) Interaction du faisceau laser à 1064 nm sur la vitrocéramique (c) indiquant un point vert qui atteste du doublage de fréquence.

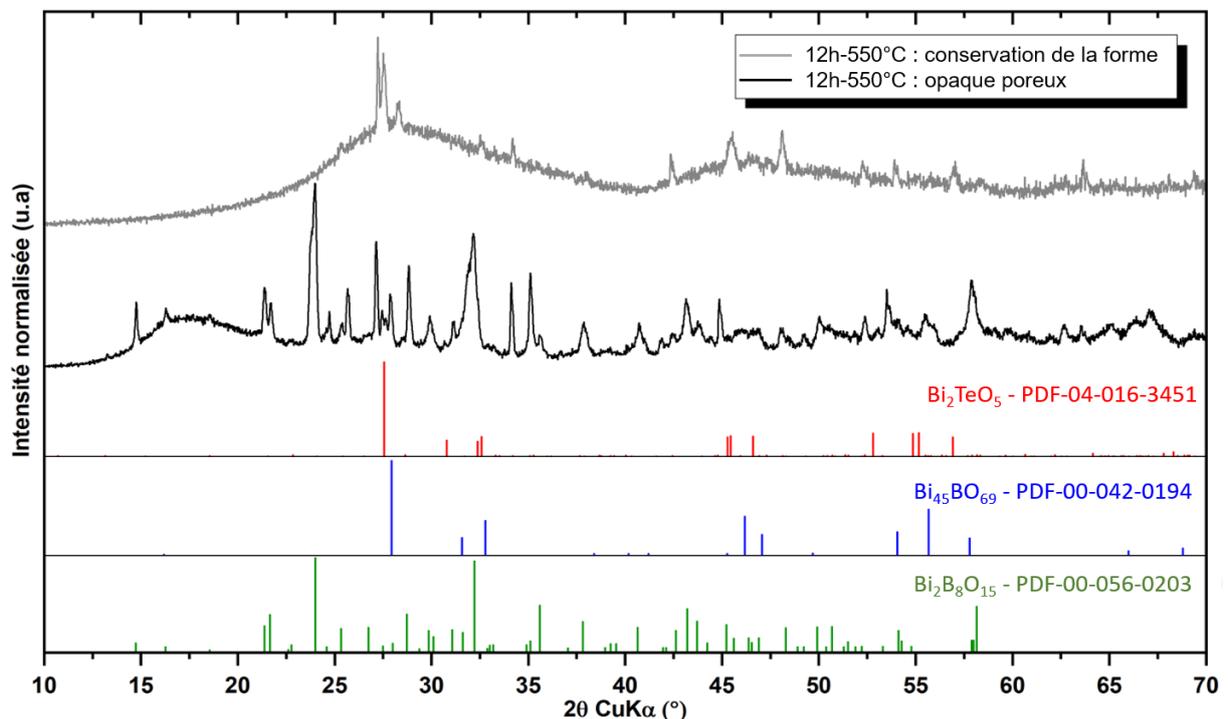


Figure II-58 : Diffractogrammes des deux verres de composition $10\text{TeO}_2\text{-}70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$, traités à 550°C pendant 12h. En noir, celui opaque et poreux, en gris celui ayant conservé la forme du verre de base. Les phases cristallines $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$, Bi_2TeO_5 et $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ permettent d'indexer une grande partie du diffractogramme du premier échantillon. Les fiches des phases cristallines sont présentes, avec une intensité relative divisée par deux pour alléger le graphique.

Conclusion sur la zone pauvre en TeO_2 et riche en B_2O_3

Dans cette zone avec une teneur en B_2O_3 importante, des études complémentaires seront donc à mener pour voir s'il est tout de même possible de parvenir à contrôler correctement la



crystallisation d'une phase unique non-centrosymétrique : Bi_2TeO_5 ou BiB_3O_6 . En revanche, les borates de bismuth (en particulier $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$) semblent cristalliser facilement, mais en engendrant pour l'heure des vitrocéramiques opaques.

II.5. Conclusion et perspectives sur l'étude du diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Après la détermination du domaine vitreux, l'étude du diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a conduit à la fabrication de plusieurs vitrocéramiques transparentes, dans le visible ou à minima dans le NIR.

Dans un premier temps, la composition A ($60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$) a conduit à la fabrication de vitrocéramiques borotellurites transparentes incorporant des polycristaux de la phase désordonnée proche de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, à partir d'un traitement thermique unique de nucléation/croissance à 380°C . Dans cette étude, nous suggérons qu'un phénomène de séparation de phases entre les oxydes de tellure et de bore permettrait de déclencher la cristallisation des polycristaux. Cependant, la sensibilité des échantillons sous le faisceau électronique ne nous a pas permis de prouver cette hypothèse.

Dans un second temps, l'étude des compositions B ($30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ (+0,5%mol Er_2O_3)) et 5 ($20\text{TeO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$), ont permis de lever le doute sur l'hypothèse précédemment énoncée. D'une part, les travaux sur la composition 5 ont permis de montrer qu'il était possible de créer une séparation de phases dans un verre avec l'application d'un simple traitement thermique, sans provoquer de cristallisation. En revanche, pour cette composition, il n'a pas été possible de fabriquer de vitrocéramique de manière homogène et contrôlée, alors que la phase cristalline mise en évidence était probablement Bi_2TeO_5 . Les études sur cette composition doivent donc être poursuivies. D'autre part, les travaux sur la composition B ont permis de conduire à la fabrication de vitrocéramiques incorporant une phase cristalline de type $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ ($\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_2\text{O}_{7+3x/2}$), suite à l'application d'un traitement thermique en deux étapes, de nucléation (2h à 405°C) puis de croissance à 450°C . Et surtout, grâce à l'analyse EELS effectuée au seuil du bore, cette étude a permis d'imager sans ambiguïté la séparation de phases entre TeO_2 et B_2O_3 ; démixtion chimique qui est le prélude à la cristallisation de la phase $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_2\text{O}_{7+3x/2}$. Enfin, les travaux actuels portent sur l'étude structurale par spectroscopies Raman et la RMN de cette série d'échantillons : ces recherches sont en cours de finalisation.

Par ailleurs, les compositions précédentes ont montré qu'il était difficile d'anticiper, à partir de la composition chimique du verre initial, quelle phase cristalline allait cristalliser et ce à cause du processus de démixtion chimique. L'obtention d'une phase non-centrosymétrique s'est alors montrée délicate. Toutefois, en travaillant sur la composition C, $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}$



$40\text{Bi}_2\text{O}_3$, la phase non-centrosymétrique Bi_2TeO_5 a finalement pu être cristallisée dans l'intégralité du volume des échantillons vitrocéramiques, *via* la densification naturelle d'un compact de poudre de verre suivie d'un frittage non conventionnel SPS. Des vitrocéramiques denses et translucides ont été obtenues, l'une d'entre elle étant très proche de la transmission optique maximale dans le NIR. Par ailleurs, un signal SHG notable a pu être mesuré, ce qui est parfaitement en accord avec la présence de la phase Bi_2TeO_5 . Cependant, les paramètres de frittage devront être davantage optimisés pour améliorer la transparence des massifs frittés et/ou accroître l'amplitude de la SHG.

Pour finir, pour les compositions les plus pauvres en TeO_2 , autrement dit plus riches en B_2O_3 , il s'est avéré compliqué d'obtenir un verre homogène, même sans le couler *via* un refroidissement rapide du verre dans le creuset. La reproductibilité des essais de cristallisation partielle a constitué un réel problème, en lien avec la forte démixtion chimique entre les oxydes de bore et de tellure dans cette partie du diagramme ternaire. Il a été toutefois possible de fabriquer des vitrocéramiques, certes opaque, qui génèrent fortement de la SHG. Dans cette zone, un travail conséquent sera à mener sur le procédé afin de parvenir à contrôler le processus de démixtion chimique, si tant est que cela soit possible.



Chapitre III : Elaboration et caractérisations de la céramique grenat tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, sans et avec dopage

Le second volet de cette thèse porte sur le grenat tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (nommé Yafsoanite), élaboré à haute température par réaction à l'état solide (qualifiée de « voie solide ») sans et avec dopage (par dopage, nous entendons ici l'ajout d'ions de l'élément Cérium). En plus de cela, une courte partie concerne la synthèse en voie liquide de ce même grenat.

Tout d'abord, la poudre céramique est synthétisée, pour ensuite la mettre en forme et fabriquer une céramique massive pour l'optique. Il ne faut pas perdre de vue, que ce grenat n'a pour l'heure jamais été mis en forme. Ensuite, un dopage par des ions Ce^{3+} est réalisé afin de fabriquer un luminophore émettant aux longueurs d'onde du jaune, tout d'abord sous forme pulvérulente, puis sous forme massive.

Jusqu'à aujourd'hui, la Yafsoanite a été synthétisée dopée et sans mise en forme. Les dopants utilisés sont Eu^{3+} [10], Dy^{3+} [9] et Sm^{3+} [12] avec comme compensateur de charge Na^+ (i.e. 2 Ca^{2+} remplacés par 1 Sm^{3+} et 1 Na^+), et un co-dopage $\text{Eu}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ [11]. Seule une étude de Kasper évoque la synthèse de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ sans dopage, en indiquant seulement la température et la durée de la synthèse, à savoir 1050°C pendant 1h, sans aucune autre information [121]. L'objectif ce chapitre est de synthétiser et de mettre en forme cette poudre céramique et d'obtenir des matériaux massifs monophasés, les plus denses possibles. La problématique de recherche gravitant toujours autour des propriétés optiques, la question de la transparence des céramiques densifiées sera primordiale.

Dans un premier temps, cette partie traitera l'élaboration et la caractérisation de poudres céramiques $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ à travers une voie solide puis une voie liquide (de manière plus succincte). L'étude démarre par la synthèse de la poudre en voie solide, puis son broyage par attrition et/ou broyage planétaire à haute énergie, afin de réduire la taille des grains de poudre dans le but de faciliter la future densification. En parallèle, la mise en forme de cette poudre par frittage non conventionnel Spark Plasma Sintering (SPS) est étudiée, afin de densifier et tendre vers une céramique massive translucide. Il s'avère que le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ est un matériau assez dur (VNH (dureté Vickers) = 696 [141]), le broyage de la poudre engendre donc une faible pollution (ZrO_2). Cela a également un impact sur la réactivité de la poudre causée par la méthode de broyage. Une nouvelle approche de synthèse par voie liquide, a alors été explorée par une stagiaire de Master 2 que j'ai co-encadrée. La Yafsoanite a pu être synthétisée à partir de plusieurs approches en voie liquide *via* des réactions de co-précipitation/condensation, pour lesquelles, plusieurs agents précipitants ont été testés. Pour des questions de confidentialité (dépôt de brevet en cours),



la synthèse de la poudre par voie liquide ne sera donc détaillée que partiellement dans ce manuscrit. Cette poudre a pu être mise en forme par frittage SPS, afin de tester son comportement lors d'un tel frittage. Des conclusions seront faites à la suite de cette première partie et des perspectives de travail seront formulées.

Dans un second temps, l'étude porte sur l'élaboration par voie solide, la caractérisation et la mise en forme de cette même céramique grenat, mais dopée par des ions de terres rares. L'ion Ce^{3+} est sélectionné comme cible pertinente pour ses propriétés connues de luminescence aux longueurs d'onde du vert-jaune [119], [170]. Par exemple, la présence de cérium dans un grenat tel que le YAG est « classique » pour des applications optiques de phosphorescence, les LED luminescentes ou encore la scintillation (Cf. Chapitre bibliographique - Tableau I-1) [118], [171]–[173]. Cependant, le dopage des ions Ce^{3+} peut s'avérer compliqué à cause de l'oxydation du cérium en présence d'air [174]. En effet, le degré d'oxydation le plus stable du cérium est +IV, or cet ion ne présente aucune propriété optique d'émission de lumière. Tout le challenge de ce deuxième volet, sera donc de réaliser un dopage de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ en conservant le "bon" degré d'oxydation du cérium : Ce^{3+} . Pour cela, plusieurs conditions de synthèse et plusieurs précurseurs seront testés.

III.1. Elaboration, caractérisations et mise en forme d'une céramique massive $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$

III.1.1. Caractérisation des précurseurs utilisés pour la synthèse

Pour la synthèse en voie solide du grenat $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, les précurseurs utilisés sont : le carbonate de calcium ($CaCO_3$ - 99,95% Strem Chemicals) ; l'oxyde de zinc (ZnO - 99,99%, Alfa Aesar) ; et le dioxyde de tellure (TeO_2 - 99,9%, TODINI and Co). La cristallinité et la pureté de chacun d'entre eux a pu être vérifiée par analyse DRX (Cf. Annexe III-1).

Ensuite, la taille de ces poudres est mesurée par granulométrie laser (Figure III-1). La granulométrie laser est une technique d'analyse permettant l'étude de la distribution en taille des grains d'un échantillon pulvérulent en suspension. Toute particule traversant un rayon laser, diffuse la lumière selon un angle dépendant de la taille de la particule et de son indice de réfraction. Des modèles optiques et mathématiques donnent ensuite accès à des distributions en volume (mesurant la dimension des agglomérats), et en nombre (mesurant la dimension de chaque grain de poudre) des tailles de grains au sein de l'échantillon.

La taille des poudres de précurseurs est également observée en microscopie électronique à balayage (MEB), afin de compléter les données issues des mesures par granulométrie laser et d'observer également leur morphologie (Figure III-2).



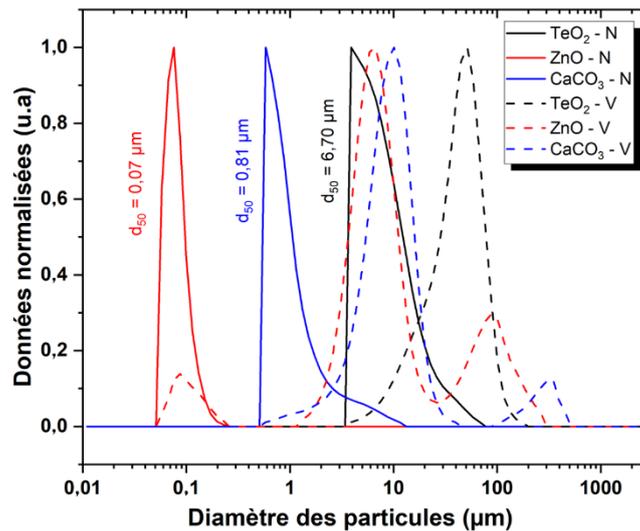


Figure III-1 : Répartition granulométrique en nombre (- N) et en volume (- V) des poudres précurseurs utilisées pour la synthèse de la poudre céramique de Yafsoanite : TeO_2 , ZnO et CaCO_3 .

Les courbes granulométriques mesurées en volume (pointillés) et en nombre (traits pleins) sont représentées en Figure III-2. Le d_{50} a alors été déterminé pour chaque précurseur et s'élève à $0,07 \mu\text{m}$ pour ZnO , $0,81 \mu\text{m}$ pour CaCO_3 , et $6,70 \mu\text{m}$ pour TeO_2 (en nombre). La répartition granulométrique de l'oxyde de tellure est plus élevée que pour les deux autres poudres. Celui-ci aurait pu être broyé seul avant l'étape de synthèse pour que sa répartition en taille soit du même ordre de grandeur que les deux autres. Mais afin de ne pas cumuler les étapes, le TeO_2 n'est pas broyé. Cependant, les poudres seront mélangées par attrition ou dans un broyeur planétaire avant la synthèse (étape d'homogénéisation), ce qui permettra également un pré-broyage et donc de réduire leur taille et casser les agglomérats.

Afin de vérifier ces données granulométriques et de déterminer les formes de particules relatives à chaque précurseur, ces derniers sont observés au MEB, sous plusieurs grossissements (Figure III-2). En effet, le carbonate de calcium, CaCO_3 , contient des particules de formes homogènes : cubes ou cubes tronqués, allant de $2 \mu\text{m}$ à 250nm pour les plus petits. Ensuite, la poudre d'oxyde de zinc, ZnO , est le précurseur dont la granulométrie de la poudre est la plus fine. En forme de bâtonnets composés de 4 à 6 faces, de petites particules quasiment sphériques et également de plaquettes. Les dimensions vont de 500 à 100nm . Pour finir, la poudre d'oxyde de tellure, TeO_2 , comporte des gros agglomérats, supérieurs à $20 \mu\text{m}$, mais également des particules très petites, inférieures à $1 \mu\text{m}$. Concernant leurs formes, elles vont de l'octaèdre, à des particules sphériques, en passant par des formes allongées. En parallèle de ces observations, une analyse chimique EDS semi-quantitative est faite, et confirme l'absence d'impuretés.



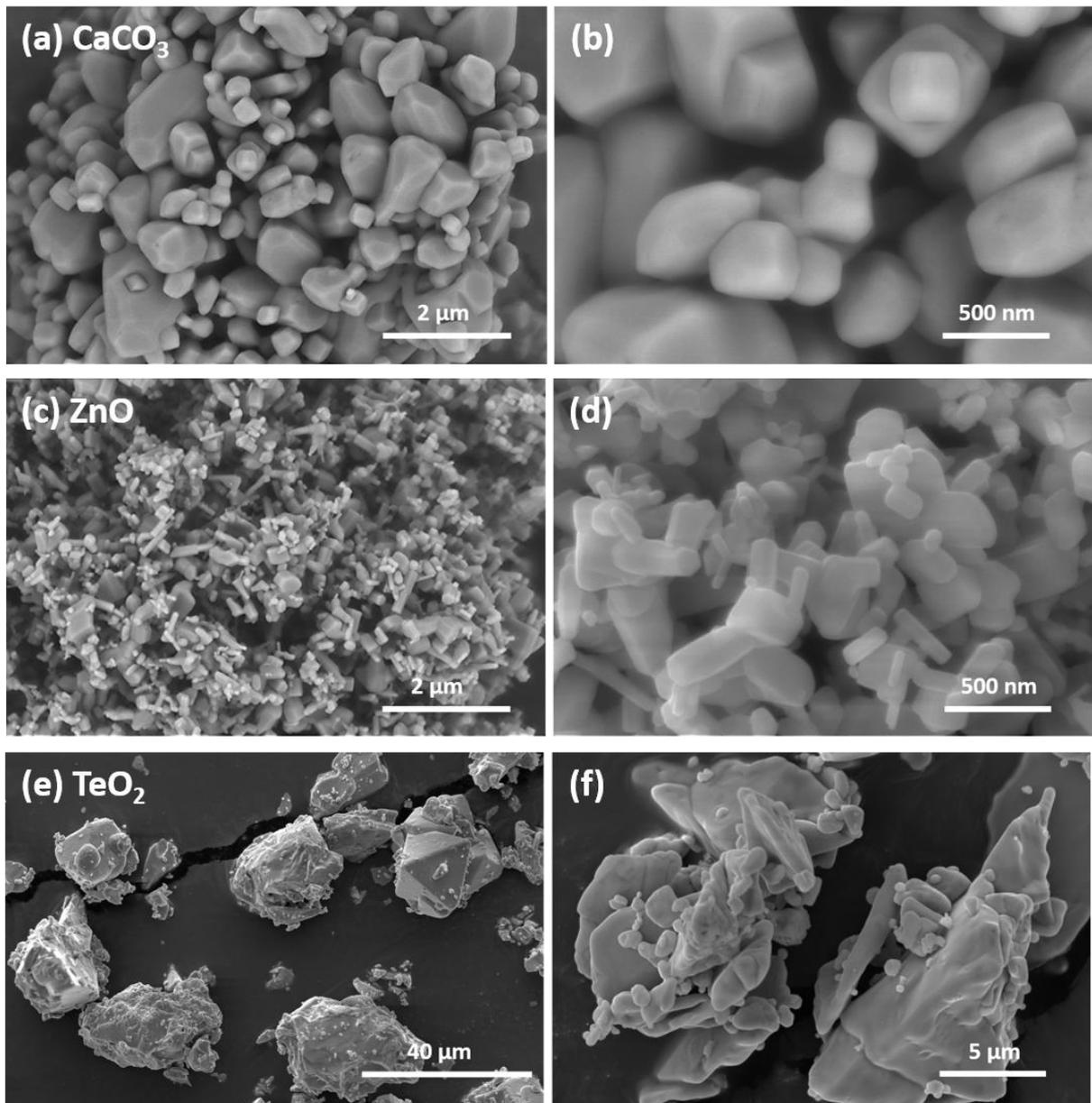


Figure III-2 : Clichés obtenus par MEB des poudres précurseurs utilisées pour la synthèse de la poudre céramique de Yafsoanite : (a-b) CaCO₃, (c-d) ZnO, et (e-f) TeO₂.

D'une part, l'utilisation de poudres précurseurs de forme et taille aléatoires et différentes, peut altérer la réactivité des poudres entre elles lors de la réaction par voie solide. D'autre part, l'étape de synthèse comporte deux objectifs d'ordre pratique : réaliser une poudre en quantité suffisamment importante (plusieurs dizaines de grammes) pour permettre plusieurs essais de mise en forme, et établir un protocole simple et répétable quel que soit l'expérimentateur. C'est pourquoi, il a été choisi de réaliser un mélange des poudres précurseurs de façon mécanique (attrition ou broyeur planétaire). Ce mélange servira principalement à homogénéiser les précurseurs, mais réduira légèrement la taille des poudres. Il sera réalisé à faible vitesse, avec des tailles de billes élevées. Il s'agira donc d'un broyage modéré. De ce fait, deux options de mélange s'offrent à nous : la méthode d'attrition



ou de broyage planétaire. Les deux sont testées, à commencer par l'attrition, puisque le bol a un volume plus important et que des céramiques tellurates transparentes KNbTeO_6 avaient été obtenues à partir de poudres élaborées *via* ce procédé [114].

III.1.2. Synthèse de la poudre céramique par voie solide

Synthèse de la poudre céramique avec un mélange par attrition

L'étude démarre avec un mélange (un broyage modéré) des poudres précurseurs par attrition, dont le schéma est présenté en Figure III-3. Dans notre cas, le bol, son couvercle et la pâle sont en téflon, et les billes de broyage en zircon (ZrO₂).

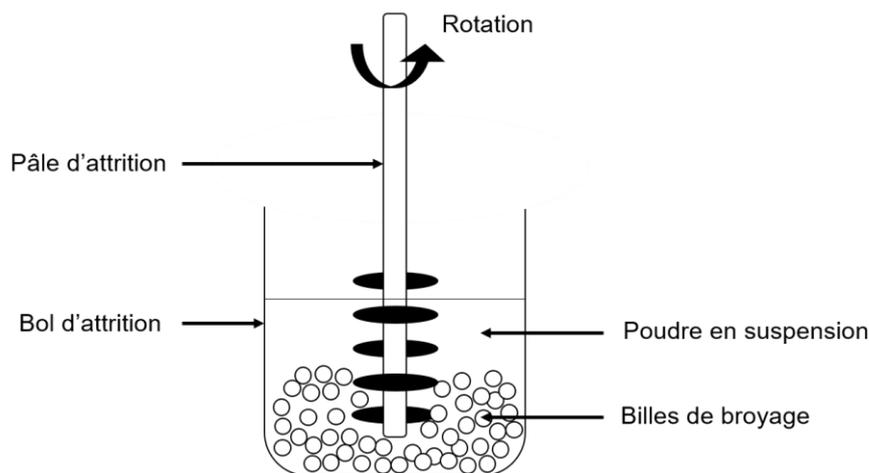


Figure III-3 : Schéma d'un montage d'attrition.

Le volume du bol est de 500 mL. Pour réaliser un mélange correct, il est nécessaire de remplir le bol avec un volume égal entre la poudre, les billes, et le solvant (ici éthanol). Le volume total en début de broyage (poudre + billes + solvant) était d'environ la moitié du bol. Pour cela, la quantité de poudres précurseurs utilisées permettait la synthèse de 30 g de poudre $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (masses correspondantes : $m \text{CaCO}_3 = 11,9 \text{ g}$; $m \text{ZnO} = 9,6 \text{ g}$ et $m \text{TeO}_2 = 12,5 \text{ g}$). Nous disposons d'un lot de 100 g de billes (ZrO₂) de broyage de 1 mm, soit environ 25 mL. Et le volume de solvant a été fixé à 150 mL d'éthanol.

Par ailleurs, concernant l'ordre d'incorporation des éléments (billes, poudres précurseurs, solvant) le protocole de démarrage a son importance. Plusieurs essais ont été réalisés en variant l'ordre des étapes, et la vitesse de rotation de la pâle. Plusieurs problèmes ont été rencontrés : la poudre et/ou les billes qui restent au fond du bol, la projection de poudre sur les parois, avec cette partie de la poudre qui reste « collée » et ne subit donc pas le mélange.

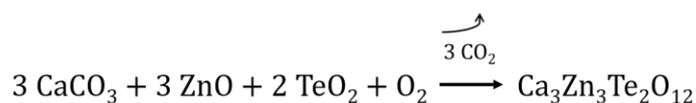
Finalement, le protocole « optimal » a été mis en place afin d'éviter tous ces problèmes. Les étapes sont les suivantes :

- Ajout du solvant (ici éthanol) ;
- Mise en rotation de la pâle à 500 tr/min ;
- Ajout des billes ;
- Ajout du mélange de poudres petit à petit (mélange rapide manuel) ;
- Fermeture du bol ;
- Augmentation de la vitesse de rotation à 750 tr/min ;
- Rinçage à l'éthanol du couvercle et de la paroi du haut du bol de manière régulière durant l'attrition ;
- Durée d'attrition : 1h. Diminution de la vitesse de rotation puis arrêt ;
- Récupération de la suspension dans un cristalliseur pour le séchage, et lavage des billes aux ultrasons dans de l'éthanol pour récupérer le maximum de matière issue de la suspension.

Malgré l'optimisation du protocole, une quantité de poudre reste toujours collée au fond du bol, ce qui ne garantit pas une homogénéisation complète. Après évaporation de l'éthanol (1 nuit), la poudre est récupérée et broyée manuellement dans un mortier en agate pour casser les agglomérats causés lors du séchage.

La poudre est alors prête à être traitée thermiquement. Comme déjà évoqué à plusieurs reprises, la littérature contient un document avec des conditions de synthèse (frittage) pour $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (1050°C-1h) [121], et plusieurs travaux sur le dopage du grenat (Eu^{3+} : 650°C-5h, sous air + 850°C-5h, sous air + 1100°C-15h, sous air [10] ; $\text{Dy}^{3+}/\text{Na}^+$: 1050°C-12h, sous air [9] ; $\text{Sm}^{3+}/\text{Na}^+$: 1050°C-10h, sous air [12] ; $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$: 650°C-4h, sous air + 1100°C-4h, sous air [11]). C'est donc en s'inspirant de leurs articles, que nous établissons les conditions de synthèse de notre poudre céramique avec deux étapes de calcination. Tout d'abord, à 750°C pendant 2h, ensuite à 950°C pendant 2h. L'utilisation de deux températures et la réalisation d'un broyage manuel entre les deux calcinations, a pour but premier de favoriser la diffusion chimique permettant l'obtention de la phase grenat, tout en essayant toutefois de limiter la croissance granulaire. Les températures utilisées sont plus faibles que dans la littérature, également pour limiter le grossissement granulaire. La réaction est réalisée sous air, afin d'oxyder l'élément tellure dans son bon degré d'oxydation, et d'obtenir ainsi le composé tellurate souhaité (passage de Te^{4+} à Te^{6+} pendant la réaction à l'état solide). Par ailleurs, un dégagement de dioxyde de carbone est présent car le précurseur de calcium est un carbonate. La réaction chimique mise en jeu est la suivante :





Eq. III -

1

Pour vérifier si la réaction précédente a bien eu lieu, et si elle est complète, il est nécessaire de caractériser la poudre obtenue par analyse DRX. Pour cela, le diffractomètre D8 Advance Bruker (le même que pour toutes les études conduites pour le Chapitre II) est utilisé. Ici les analyses sont réalisées sur poudre avec un pas d'environ 0,0175°/sec, de 10 à 70° en 2θ, soit une acquisition totale proche d'une heure. Les diffractogrammes de la poudre synthétisée après les calcinations à 750°C et 950°C sont présentés en Figure III-4.

Comme le montre son diffractogramme, la première calcination à 750°C pendant 2h conduit à une poudre contenant plusieurs phases cristallines : majoritairement $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, le grenat visé ; mais également des phases secondaires Ca_3TeO_6 , Zn_3TeO_6 , et CaTeO_3 . Cette étape n'est donc pas suffisante pour générer une réaction complète. La durée du traitement thermique a été prolongée, mais cela n'a apporté aucune amélioration. Une deuxième calcination à une température supérieure est alors réalisée. Après la calcination à 950°C pendant 2h, des phases secondaires sont encore présentes, mais leurs pics de Bragg sont beaucoup moins intenses, ce qui signifie que leur proportion est plus faible. Pour tenter de les éliminer, une troisième calcination a été réalisée à 1050°C pendant 2h également. Le diffractogramme de cette dernière calcination, n'a pas permis d'éliminer totalement les phases secondaires. La phase secondaire Ca_3TeO_6 est encore présente en légère quantité aux positions angulaires (2θ) suivantes : 22,1° et 30,8°. Un zoom de 18° à 33° est présenté pour mieux visualiser ces pics (pointés par des flèches violettes). Des pics de faible intensité à 19,1°, 27,2° et 30,4° sont pointés par des étoiles jaunes. Il s'agit des raies $L\alpha$ (1,47635 Å), de la radiation L du tungstène générées par le tube (en W) du diffractomètre. En effet, ce tungstène provient d'une sublimation du filament de W qui sert à générer les électrons qui vont venir percuter l'anti-cathode de cuivre. Ces raies ne sont donc pas caractéristiques de notre matériau.

Une température encore plus élevée pourrait peut-être permettre l'élimination totale des phases secondaires, à condition qu'il n'y ait pas d'écart à la stœchiométrie. Mais l'étude de Deng et *al.* annonce que leur grenat dopé (Dy^{3+} , Na^+) se décompose à partir de 1100°C [9]. Dans notre cas, il s'agit du grenat non dopé, mais cette donnée est à prendre en compte. Par ailleurs, une calcination à une température supérieure à 1050°C, conduirait à un grossissement granulaire plus important, ce qui compliquerait d'autant plus les futures étapes de réduction de la taille des grains. De plus, la quantité de poudre restant au fond du bol durant l'attrition (bien qu'elle ait été minimisée avec le dernier protocole mis en place) ne



garantit pas une homogénéité chimique parfaite, et donc entrave légèrement la réactivité durant les calcinations. En effet, pour les essais dont le protocole était moins optimisé, la présence de phases secondaires était beaucoup plus importante pour les trois calcinations. Ce qui laisse envisager qu'avec un mélange parfaitement optimisé, les calcinations à 750°C et 950°C seraient suffisantes à l'obtention d'une poudre céramique de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ monophasée. La méthode d'attrition pour le mélange a alors été abandonnée, et remplacée par l'utilisation d'un broyeur planétaire à haute énergie.

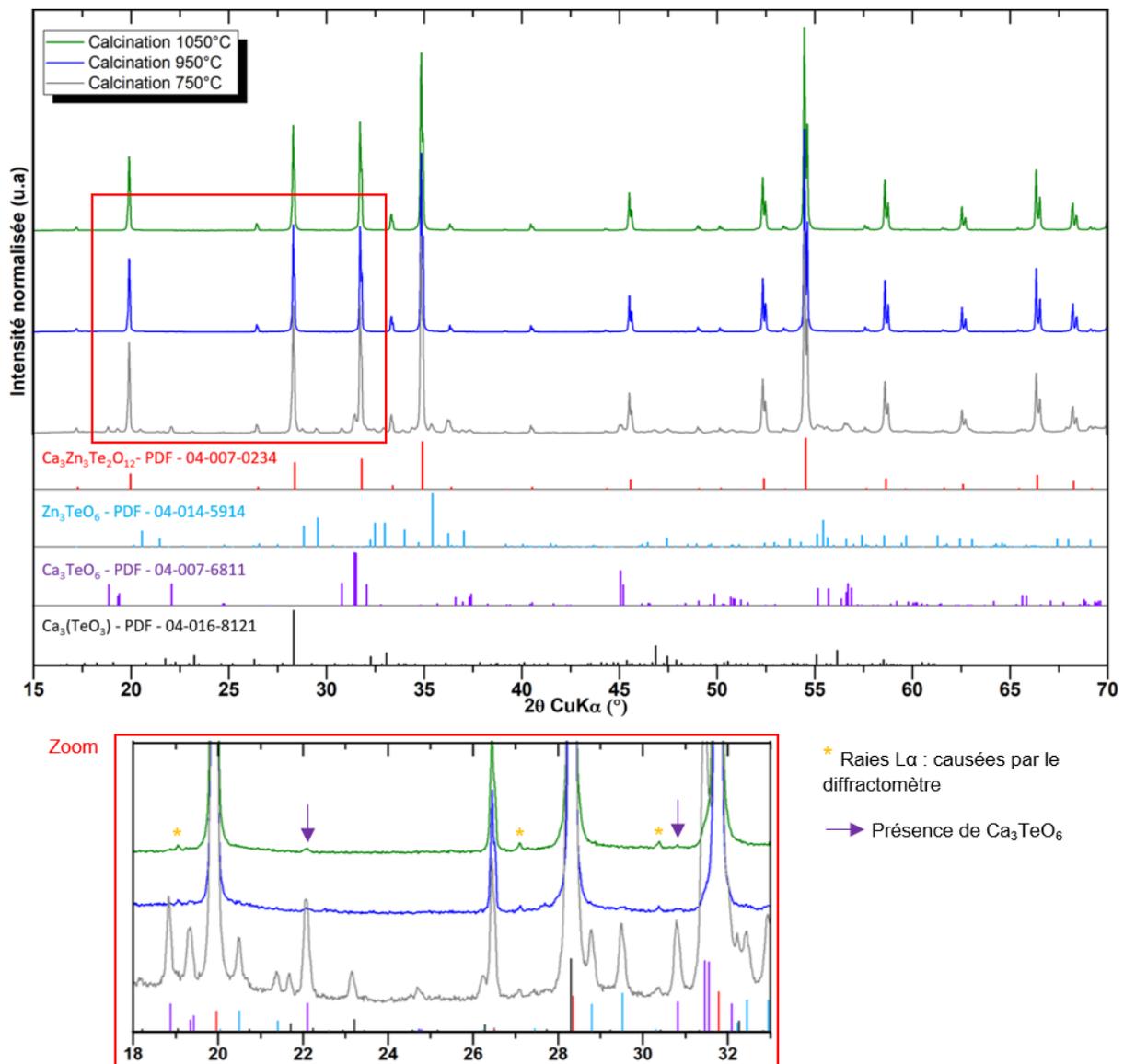


Figure III-4 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre homogénéisée en attrition et calcinée à 750°C, 950°C et 1050°C, indexés avec plusieurs phases cristallines $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, Ca_3TeO_6 , Zn_3TeO_6 , et CaTeO_3 . Zoom angulaire de 18° à 33°. Les étoiles jaunes correspondent aux raies La α générées par le tube du diffractomètre. Les flèches violettes pointent la présence de Ca_3TeO_6 .

Synthèse de la poudre céramique avec un mélange des poudres précurseurs par le broyeur planétaire

Le broyeur planétaire dont nous disposons pour cette étude, est le modèle Pulverisette 7 de la marque Fritsch. Celui peut être utilisé avec une seule jarre de broyage, à condition d'utiliser une jarre contre-poids. Le broyeur et le schéma du montage associé sont présentés en Figure III-5. Il est important de noter que notre broyeur ne contient pas de dispositif permettant le contrôle de la température. De ce fait, il est fortement recommandé de ne pas utiliser de solvant tel que les alcools, mais seulement de l'eau (point d'ébullition plus élevé), afin de limiter les risques lors du broyage qui pourraient aller jusqu'à l'explosion. Le solvant utilisé sera donc de l'eau distillée.

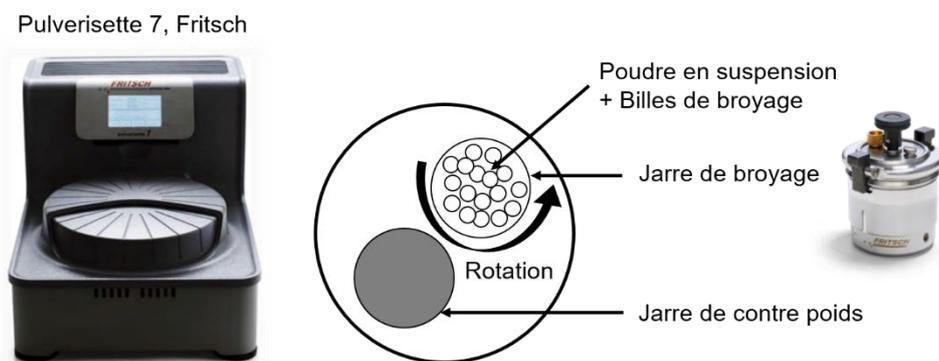


Figure III-5 : Photographie du broyeur planétaire Pulverisette 7 et de la jarre de broyage employée, et schéma du montage de broyage.

L'utilisation du broyeur planétaire, nécessite de modifier la quantité de poudre céramique à synthétiser. En effet, la jarre de broyage est composée d'un bol en oxyde de zirconium (ZrO_2) d'un volume de 80 mL. Les conditions optimales d'un broyage ou d'un mélange (avec broyage modéré) dans un broyeur, sont déterminées par une répartition volumique égale : des billes, de la poudre et du solvant. Pour l'étape d'homogénéisation, 25 billes (ZrO_2) de 10 mm de diamètre sont utilisées. Des billes de cette taille permettent de mélanger les précurseurs et de réduire légèrement la taille des poudres.

D'après les conseils du fournisseur, la vitesse de rotation pour des billes de 10 mm doit être de 500 rpm. De plus, des pauses de deux fois la durée des cycles, doivent être programmées entre des cycles courts, pour éviter tout échauffement exagéré. Plusieurs essais avec variation de la masse du mélange de poudre, du volume d'eau distillée (laisser un volume d'air, ou remplir le bol jusqu'en haut), et de la durée de mélange ont été réalisés. Cette durée a été optimisée afin de permettre l'obtention d'une poudre la plus homogène possible, tout en étant la plus courte et ainsi éviter une pollution en ZrO_2 , provenant du bol et des billes.

Finalement, le protocole d'homogénéisation est le suivant :

- Ajout des 25 billes en ZrO_2 de 10 mm ;
- Ajout du mélange de poudre permettant la synthèse de 10 g de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$;
- Ajout de 40 mL d'eau distillée (il reste un petit volume d'air entre l'eau et le couvercle) ;
- Fermeture et positionnement du bol dans le broyeur ;
- Cycles (x2) de 5 min à 500 rpm, avec une pause de 10 min entre chaque cycle, soit une durée effective de mélange de 10 min ;
- Rinçage du bol et récupération de la suspension dans un cristalliseur. Séchage dans une étuve à $90^\circ C$ pendant 24h (évaporation complète de l'eau distillée).

De la même manière que pour l'attrition, le mélange de poudres séchées est broyé manuellement dans un mortier en agate pour casser les agrégats causés par l'évaporation du solvant. Ensuite, les deux étapes de calcination à $750^\circ C$ et $950^\circ C$, chacune pendant 2h avec un broyage manuel entre les deux, sont réalisées. A l'issue de chaque calcination, la poudre est analysée par DRX. Les diffractogrammes sont présentés en Figure III-6.

Après la première calcination à $750^\circ C$, la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est présente là aussi majoritairement, et avec les phases secondaires Ca_3TeO_6 , Zn_3TeO_6 , et $CaTeO_3$ précitées. La réaction chimique a débuté, mais n'est pas terminée. Après la deuxième calcination à $950^\circ C$, ces phases secondaires ne sont plus présentes, la formation de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est complète et monophasée. La poudre céramique obtenue est de couleur blanche.

Un affinement de Rietveld est ensuite réalisé sur les données DRX enregistrées sur la poudre céramique de Yafsoanite ainsi synthétisée, afin de déterminer différents paramètres structuraux. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau III-1. Le groupe d'espace déterminé (GE), ainsi que les sites, et les paramètres de maille sont équivalents aux données de la fiche JCPDS : PDF-04-007-0234. Les positions x, y et z, diffèrent légèrement, mais sont très proches. Il en est de même pour le paramètre de maille (valeur de la fiche : $12,580 \text{ \AA}$). De plus, la masse volumique calculée est de $5,0925 \text{ g/cm}^3$, ce qui est là aussi quasiment identique à celle de la fiche ($5,095 \text{ g/cm}^3$).

Par réaction à l'état solide sous air, il est donc possible de synthétiser dès $950^\circ C$ la céramique grenat $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ ce qui reste une température faible comparée aux températures évoquées dans la littérature [9]–[12], [121]. Pour la suite, chaque lot de poudre céramique est donc réalisé selon le protocole évoqué précédemment (homogénéisation au broyeur planétaire, calcinations de 2h à $750^\circ C$ et $950^\circ C$). La poudre céramique synthétisée est de couleur blanche. Après avoir vérifié sa cristallinité, il est nécessaire de réaliser



d'autres caractérisations pour déterminer notamment la taille et la morphologie de cette poudre grenat.

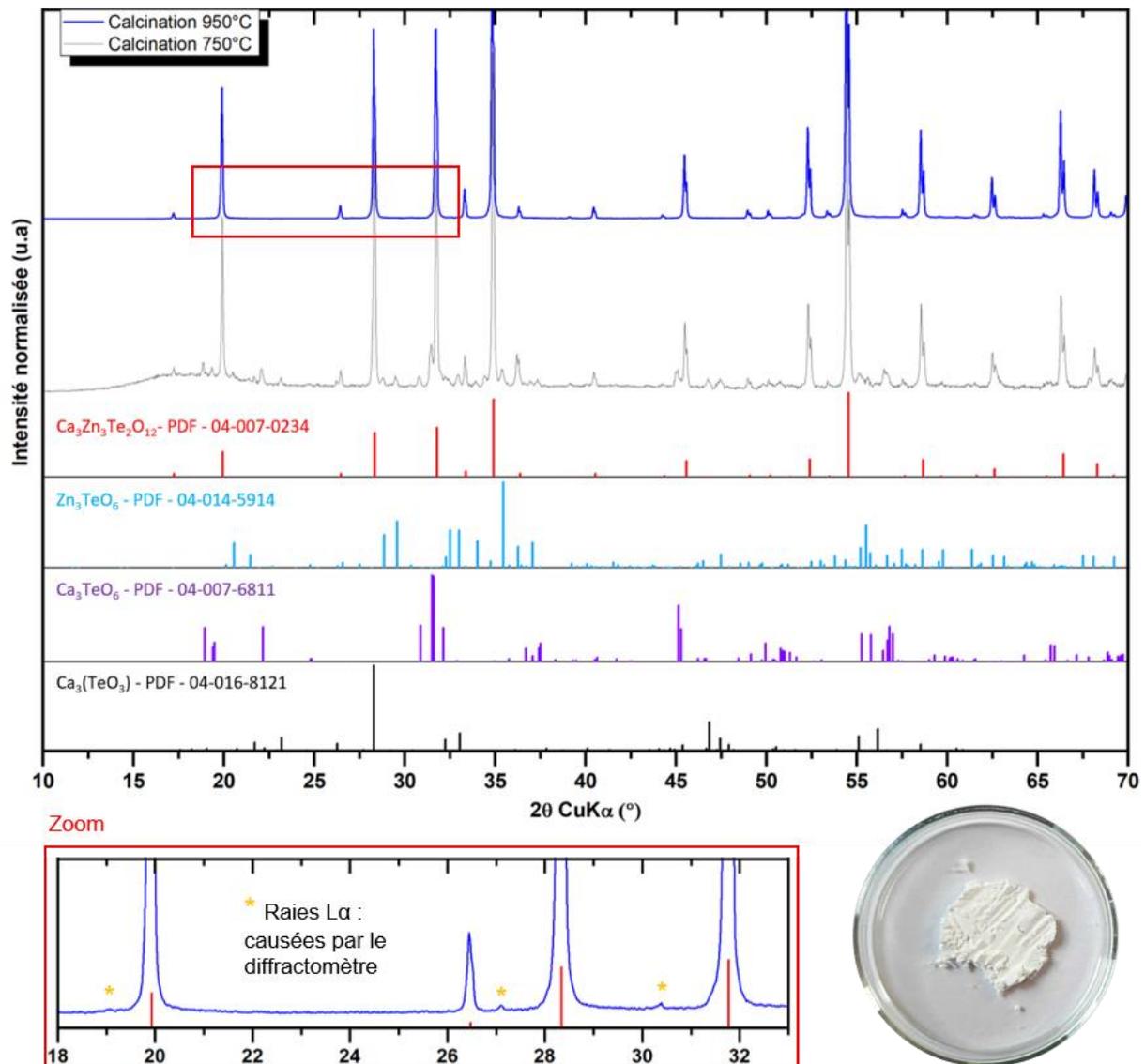


Tableau III-1 : Paramètres structuraux extraits suite à l'affinement de Rietveld réalisé sur les données DRX collectées sur la poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

| Atome | Site | X | y | z | Occupation | Uiso×100 |
|-------|------|---|------|-------|------------|----------|
| Ca | 24c | 0 | 0,25 | 0,125 | 1 | 2,18(5) |

| | | | | | | |
|--|-----|------------|-----------|-----------|---|---------|
| Te | 16a | 0 | 0 | 0 | 1 | 2,02(1) |
| Zn | 24d | 0 | 0,25 | 0,375 | 1 | 2,43(4) |
| O | 96h | -0,0267(1) | 0,0488(1) | 0,1418(1) | 1 | 1,75(7) |
| GE $1a-3d$, $a = 12,58205(2) \text{ \AA}$, $V = 1991,840(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. $wRp \sim 5,13\%$, $gof \sim 2,07\%$, $d = 5,0925 \text{ g/cm}^3$ | | | | | | |

Morphologie de la poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ synthétisée

La poudre est observée en microscopie électronique à balayage (MEB), et sa répartition en taille est déterminée par granulométrie laser (volume et nombre).

D'une part, les images MEB présentées en Figure III-7, montrent une poudre agglomérée avec des grains de forme irrégulière. Leur taille individuelle est hétérogène, et varie entre 150 nm et 500 nm. Il y a également des agglomérats de tailles supérieures à 3 μm .

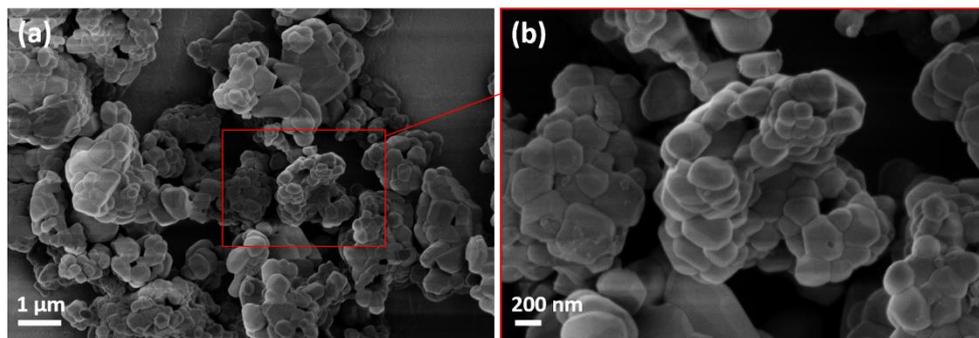


Figure III-7 : Clichés obtenus au MEB sur de la poudre post synthèse. L'image (b) est un zoom de l'image (a).

D'autre part, cette poudre est mise en suspension sous ultrasons et analysée en granulométrie laser. Lors cette thèse, cette technique est utilisée tout au long de l'étude de broyage pour déterminer le protocole de broyage adéquat (durée, vitesse, tailles des billes...). Les deux types de répartition (en volume et en nombre) sont utilisées sur la poudre synthétisée et représentés en Figure III-8. D'une part, la répartition volumique montre une répartition trimodale, avec trois populations centrées sur 0,34 μm pour la plus faible, 10,9 μm et 283,8 μm (gros agglomérats) pour les deux principales. Ceci conduisant à un d_{50} de 135,9 μm . Le d_{50} correspondant à la taille médiane de la distribution cumulée. D'autre part, la granulométrie en nombre indique une population monomodale centrée sur 0,48 μm , et un d_{50} de 0,54 μm . Finalement, les observations MEB et les mesures granulométriques sont en accord. Les deux indiquent des grains de poudre d'environ 400/500 nm et des agglomérats de tailles supérieures à 3 μm , avec quelques amas beaucoup plus gros.

Le broyage va permettre de casser ces plus gros amas, de réduire la taille des particules et d'homogénéiser leur forme. Cela facilitera ensuite l'étape de mise en forme de la poudre de Yafsoanite dans le but d'obtenir une céramique massive la plus transparente possible.



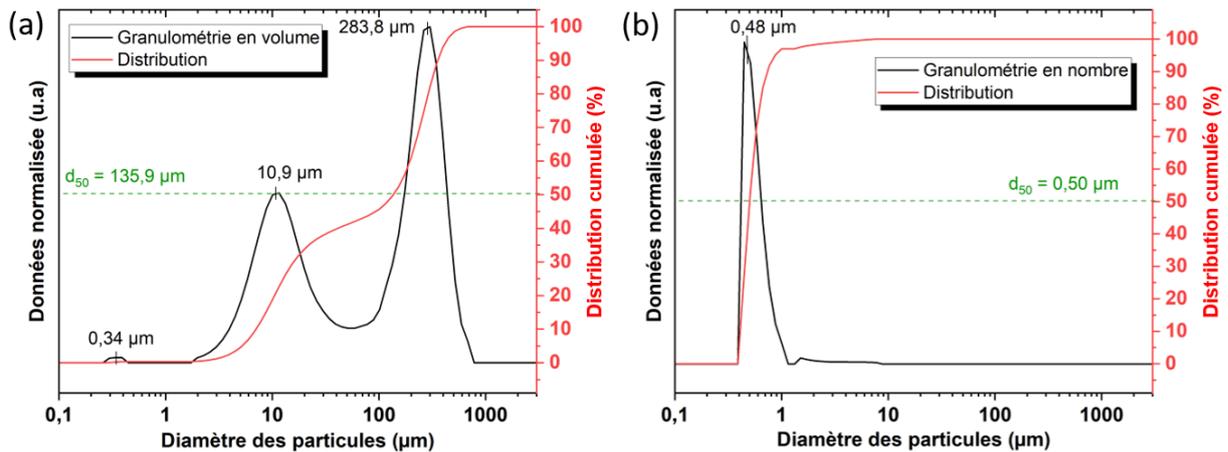


Figure III-8 : Données de granulométrie laser représentées en volume (a) et en nombre (b), et collectées sur la poudre grenat mélangée par broyage planétaire.

III.1.3. Etude du broyage pour l'optimisation de la taille des poudres synthétisés

L'étape de broyage est réalisée pour optimiser la poudre synthétisée afin de faciliter la densification de la céramique finale. Le but est d'obtenir une poudre dont la répartition granulométrique serait inférieure à 1 μm , sans agglomérats et dont les grains auraient une forme régulière de préférence sphérique pour faciliter le frittage. Cependant, cette étape est délicate, puisque le broyage doit être suffisamment long pour satisfaire les conditions précédentes, mais suffisamment court pour éviter d'induire de la pollution lors du broyage (pollution causée par les billes et le bol qui sont en ZrO_2 , un matériau dont la dureté est de 1200 (HV10) d'après le fournisseur). Des essais sont réalisés en attrition et au broyeur planétaire. Il s'avère que la Pulverisette 7 est très puissante, tout l'enjeu de cette phase de broyage sera donc d'éviter la pollution tout en atteignant une taille de grains satisfaisante (suffisamment réduite).

Broyage par attrition

Pour cette étude nous avons repris le lot de poudre où les précurseurs ont été mélangés par attrition (30 g). La poudre synthétisée jusqu'à 1050°C contenait encore des traces de phase secondaire (Ca_3TeO_6), mais très peu (Cf. Figure III-4). Nous utilisons donc ce lot pour le premier test de réduction de taille de poudre par attrition, en réduisant la taille des billes de broyage et augmentant la vitesse de rotation.

Pour cela, des billes de 3 mm, 1 mm et 0,5 mm sont successivement utilisées, avec de l'éthanol comme solvant et une vitesse de rotation de 1000 tr/min. Les attritions sont réalisées avec des durées allant jusqu'à 3h pour chaque taille de billes. Durant lesquelles un



suivi de la répartition granulométrique est réalisé en parallèle. La Figure III-9 montre le suivi granulométrique obtenu. Lorsqu'il n'y a plus d'évolution (i.e. billes trop grosses par rapport à la taille des particules pour parvenir à réduire cette dernière), les billes sont filtrées et rincées, la suspension séchée (24h, pour évaporer l'intégralité du solvant), et une attrition avec une taille de billes inférieure est faite le lendemain.

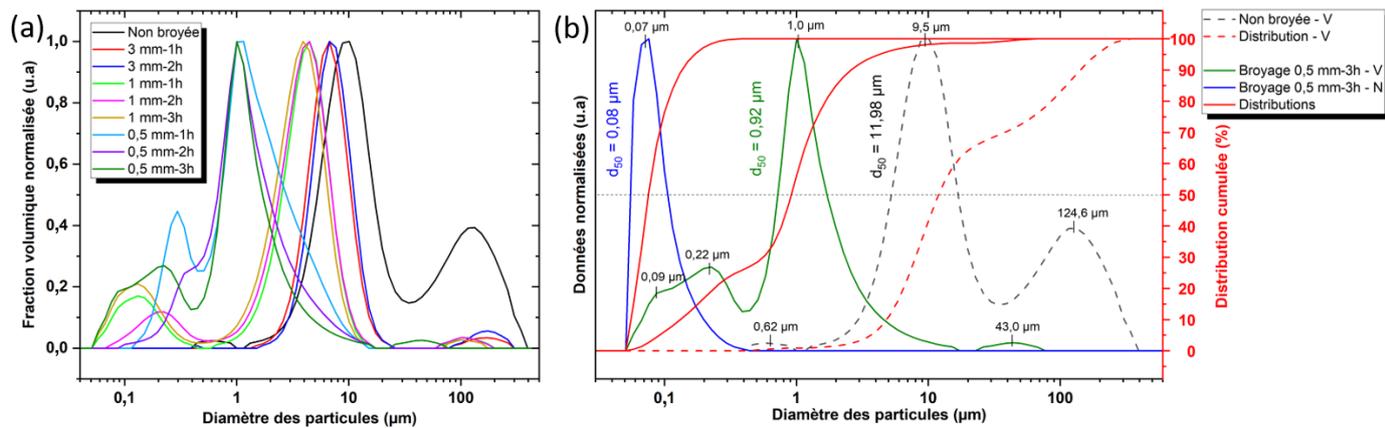


Figure III-9 : (a) Suivi de la répartition granulométrique en volume du lot de poudre broyée par attrition avec différentes tailles de billes : 3, 1 et 0,5 mm durant plusieurs heures. (b) Granulométrie en volume, de la poudre non broyée, et en volume et en nombre de la poudre en fin de broyage. Les courbes de distribution correspondantes sont aussi présentes.

Entre la poudre non broyée (Figure III-9-a-noir) et chaque changement de lot de billes, la répartition granulométrique de la poudre est bien diminuée. Le premier broyage, permet d'éliminer une grande partie de la population d'amas à 100 µm, mais n'est pas assez efficace sur le reste des agglomérats. Au-delà de 1h, pour chaque lot de billes, l'attrition n'a plus d'effet. Par exemple, pour les billes de 3 mm, la répartition granulométrique reste figée à environ 6,9 µm (diamètre des particules). Il en est de même pour les billes de 1 mm ou 0,5 mm, où seul l'apparition d'une population proche de 0,1 µm est observable. En faisant l'hypothèse que chaque lot de billes ne parvienne à attriter efficacement que pendant 1h (au lieu de 3h), la durée totale du broyage s'élèverait tout de même à 3h, soit 3 jours en comptant les 24h d'évaporation du solvant à chaque changement de lot de billes. Par ailleurs, une population faible ($< 0,1 \mu\text{m}$) est mesurée pour la première fois à l'étape 1 mm-1h, puis ne l'est plus à l'étape 0,5 mm-1h, mais réapparaît à l'étape finale. Il y aurait donc une re-agglomération qui se déroulerait pendant le broyage. Ce point est très discutable, et souligne plutôt le manque de reproductibilité que nous avons pu parfois remarquer entre deux mesures. Finalement, la taille des grains est fortement diminuée et inférieure à l'objectif de 1 µm. Leur taille médiane s'élève à $d_{50} = 0,08 \mu\text{m}$ (répartition en nombre). Néanmoins, la poudre broyée est clairement multimodale, avec une population d'agglomérats majoritairement comprise entre 1 et 10 µm, mais pouvant aussi aller jusqu'à 43 µm.

Pour un second lot de poudre, nous avons donc envisagé de réaliser un premier broyage avec le broyeur planétaire, qui grâce à sa haute énergie devrait permettre de casser les agglomérats.

Broyage au broyeur planétaire et attrition

Pour casser les gros agglomérats et limiter la durée du broyage (15h pour le test précédent), il est envisagé de démarrer l'étape de réduction de la taille des grains par une phase au broyeur planétaire (BP). Les billes de 10 mm de diamètre sont employées dans le but de casser les gros amas présents dans la poudre synthétisée. Ici et pour la suite, tous les essais de broyage sont réalisés sur des lots de 10 g obtenus par mélange dans le BP, comme évoqué précédemment dans la sous partie : Synthèse de la poudre céramique avec un mélange des poudres précurseurs par le broyeur planétaire.

Le broyage planétaire avec les billes de 10 mm est réalisé par des cycles de 5 min à 500 rpm, fractionnés par 10 min de pause (Conseil fournisseur : $v_{\max-10\text{mm}} = 850 \text{ rpm}$). Un suivi de la répartition en taille est fait au bout de 15 et 30 min de broyage effectif. Ensuite, la poudre est broyée en attrition avec les billes de 3 mm, 1 mm et 0,5 mm, pendant 2h pour chaque taille de billes. Les granulométries obtenues sont présentées en Figure III-10.

Un premier broyage au BP avec les billes de 10 mm pendant 30 min (Figure III-10-a), diminue légèrement la taille de la poudre comparée à l'étape 1h-3 mm en attrition (Cf. Figure III-9). Un faible changement est visible avec les billes de 1 mm, où au bout de 2h les populations avec broyage au BP, sont très proches de celles de l'étape 0,5 mm-1h pour le mélange à l'attrition. Tout comme le broyage totalement par attrition, ce test de broyage « BP + attrition », conduit à une réduction granulométrique finale avec un $d_{50} = 0,08 \mu\text{m}$ (répartition en nombre), ce qui est inférieur à $1 \mu\text{m}$ donc satisfaisant.

Avec les figures (b) (Figure III-9 (Attrition) et Figure III-10 (BP + attrition)), il est possible de comparer les granulométries des poudres synthétisées suivant la voie de broyage utilisé : attrition ou BP + attrition. Dans les deux cas, la poudre broyée finale est multimodale avec une majorité d'agglomérats d'environ $1 \mu\text{m}$ ($0,92 \mu\text{m}$). Il reste également quelques plus gros agglomérats d'environ $40 \mu\text{m}$ ($48,3 \mu\text{m}$), mais cette population reste tout de même faible (Figure III-10-b). En fin de compte, cette première étape au BP, n'apporte que très peu de modification. Par ailleurs, le manque de reproductibilité observé lors du test de broyage à l'attrition est également présent ici (probable présence d'agglomération pendant le broyage).



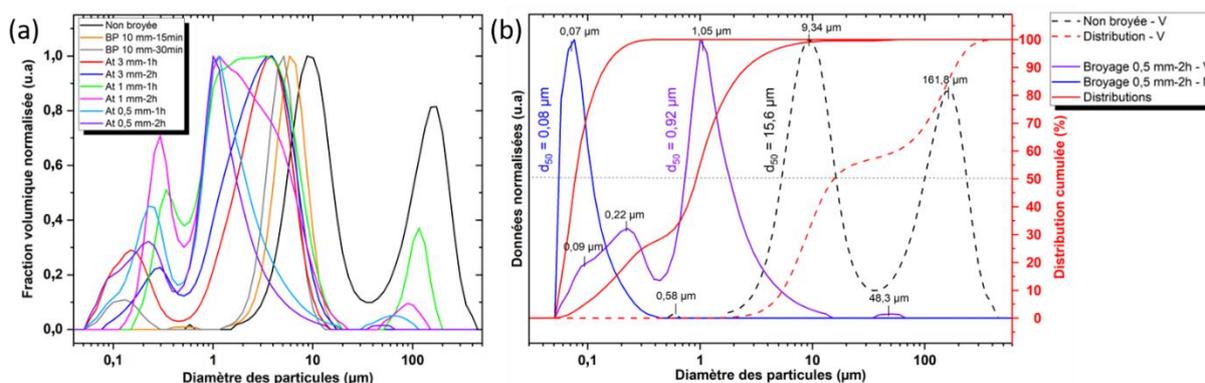


Figure III-10 : (a) Suivi de la répartition granulométrique en volume du lot de poudre broyée au BP avec les billes de 10 mm, puis par attrition avec les billes de 3, 1 et 0,5 mm par fraction de 2h. (b) Courbes granulométriques des poudres : non broyée (en volume) et en fin de broyage (volume et nombre). Les courbes de distribution en taille correspondantes sont également présentées.

L'utilisation du BP en début de phase de broyage, ne permet pas de réduire la taille de poudre de manière assez conséquente pour pouvoir diminuer la durée des étapes d'attrition qui suivent ces premières. Finalement, la durée effective de ce broyage s'élève à 9h45 réparties sur 4 jours (évaporation du solvant durant une nuit entre chaque changement de taille de billes). Ce qui est encore trop long. L'idée suivante est alors de réaliser un broyage intégralement au BP, tout en veillant à contrôler la pollution causée par ce broyage à haute énergie.

Broyage au broyeur planétaire

Après abandon de l'utilisation de la méthode d'attrition, autant pour le mélange des poudres précurseurs que pour la phase de broyage, les lots (10 g) sont préparés et broyés avec le BP.

Des essais multiples sont réalisés sur différents lots, avec des billes de tailles différentes (10 mm, 3 mm, 1 mm et 0,5 mm), en variant les durées des cycles, les pauses entre chaque cycle (pour limiter l'échauffement), et également la vitesse de rotation. Concernant cette dernière, nous avons pris pour base les préconisations du fournisseur, à savoir les vitesses maximales de rotations suivantes : $v_{\text{max}>10\text{mm}} = 850 \text{ rpm}$ et $v_{\text{max}<5\text{mm}} = 1100 \text{ rpm}$.

Tout d'abord, pour faire une analogie avec le broyage en attrition, les étapes suivantes de broyage sont faites sur un lot de 10 g :

- BP_10mm_30min (6x5min, pause de 10min), 500 rpm ;
- BP_3mm_20min (10x2min, pause 15min), 1100 rpm ;
- BP_1mm_1h (30x2min, pause 20min), 1100 rpm.

Un suivi granulométrique (en volume) est réalisé après chaque étape. Comme le montre la Figure III-11, le premier cycle de broyage, BP10mm-30min a un effet drastique sur la réduction des gros amas : aucun agglomérat ne mesure plus de 20 μm , contre 40-50 μm pour les tests précédents. A ce stade, la répartition en volume est donc bimodale. Ensuite, la population principale diminue, mais stagne rapidement de 5,4 μm (BP10mm-30min) à 3,2 μm (BP1mm-1h). La taille des billes de 3 et 1 mm est-elle trop grande pour pouvoir impacter correctement la poudre ? La réponse sera apportée plus tard. De plus, les étapes ne sont pas cohérentes, la population majeure obtenue à l'étape BP1mm-20min montre une taille de particules équivalente à celle de BP-10mm-30min, et supérieure à celle rencontrée suite à l'utilisation des billes de 3 mm. Ce broyage n'est donc pas optimal.

Cependant, le d_{50} de la poudre broyée (BP-1mm-1h, répartition en nombre) est équivalent aux tests précédents : 0,11 μm . Et la taille des agglomérats n'excède pas 10 μm . Mais les phases avec les billes de 3 mm suivies de celles à 1 mm, apportent très peu pour une telle durée (2h). Pour le prochain test, il sera alors nécessaire d'utiliser des billes de taille inférieure à 1 mm après le premier cycle avec celles de 10 mm.

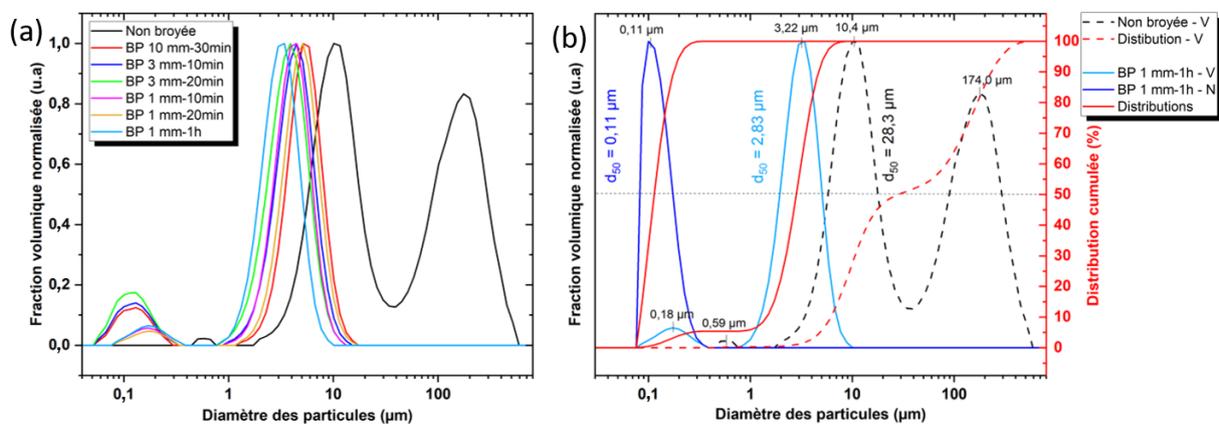


Figure III-11 : (a) Suivi granulométrique en volume de la poudre broyée par broyeur planétaire avec différentes tailles de billes : 10, 3 et 1 mm. (b) Répartition en taille de la poudre non broyée (en volume) et de la poudre broyée finale (volume et nombre).

Par ailleurs, afin de vérifier s'il y a ou non une pollution par ZrO_2 , à cause d'un broyage trop énergétique et trop long (durée effective : 2,5h), la poudre récoltée est analysée par DRX. Une faible quantité de poudre broyée est traitée 2h à 1000°C sous air (traitement thermique permettant de mieux « révéler » la présence éventuelle de zircon en la faisant croître). La Figure III-12 présente trois diffractogrammes : la poudre synthétisée et non broyée, la poudre broyée, et la poudre broyée et traitée 2h à 1000°C.

Après synthèse, la poudre de Yafsoanite était monophasée (non broyé). Après broyage, nous constatons un élargissement des pics de diffraction reflétant la diminution de la taille des cristallites (domaines cohérents diffractants). Effectivement, les élargissements



commencent à être visibles lorsque la taille des domaines cohérents est inférieure à 1 μm . De plus, il semblerait qu'une phase amorphe soit présente (le fond continu présente certaines modulations), ainsi qu'une phase cristalline de ZrO_2 dont les pics les plus intenses sont encadrés en vert.

Après traitement thermique à 1000°C pendant 2h, la phase ZrO_2 est clairement révélée, tandis que cette phase amorphe n'est plus présente. Cette phase amorphe n'était probablement que de la zircone mal cristallisée, qui grâce au traitement thermique sous air, a pu mieux cristalliser et croître. Un broyage comportant les étapes 10mm-30min, 3mm-20min et 1mm-1h, n'est pas optimal, comme évoqué précédemment. En plus de cela, la poudre est polluée après broyage. De ce fait, il est nécessaire de réduire l'exposition de la poudre dans le BP.

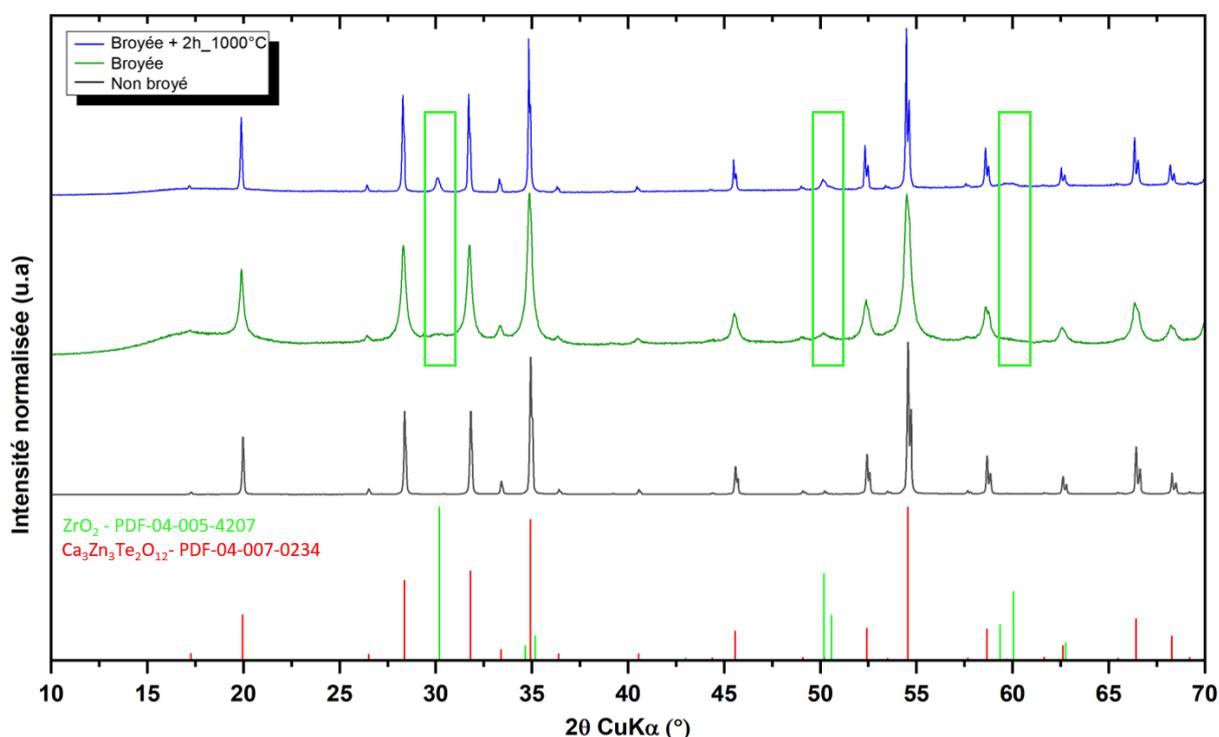


Figure III-12 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre non broyée, de la poudre broyée totalement au BP (10mm-30min, 3mm-20min et 1mm-1h), et de la poudre broyée et traitée thermiquement (2h-1000°C). La poudre broyée est polluée, puisqu'avant et après traitement thermique de « révélation », une phase cristalline de ZrO_2 est détectable par DRX (encadrés verts).

Tout d'abord, nous vérifions qu'aucune trace de pollution n'est éventuellement causée par l'homogénéisation des poudres précurseurs avant la synthèse. Pour cela, de la poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ et non broyée après synthèse est analysée en DRX après un traitement thermique de 2h à 1000°C sous air. Nous confirmons qu'aucune trace de pollution par ZrO_2 n'a pu être détectée (Cf. Annexe III-2).



Ensuite, pour la première étape de broyage BP 10mm-30min, nous avons pu observer, durant le suivi granulométrique de l'étude du broyage combinant le BP et l'attrition, qu'il n'y avait finalement que peu de différence entre les granulométries obtenues après 15 et 30 min de BP (Cf. Figure III-10-a). La première étape du broyage sera donc divisée par deux : BP 10mm-15min.

Pour finir, les étapes avec les billes de 3 et 1 mm n'ont pas été concluantes, une autre solution a été testée avec un broyage avec des billes de 0,5 mm directement après celles de 10 mm.

Finalement, les étapes suivantes sont réalisées sur un nouveau lot (BP) :

- Homogénéisation (mélange avec broyage modéré) : 10min (2x5min, pause de 10min), 500 rpm ;
- Calcinations de 2h à 750°C et 2h à 950°C ;
- BP_10mm_15min (3x5min, pause de 10min), 500 rpm ;
- BP_0,5mm_10min (5x2min, pause 15min), 900 rpm.

Une faible quantité de la poudre broyée est traitée 2h à 1000°C et analysée par DRX. La présence d'impuretés de broyage est observée. Une phase secondaire de ZrO_2 est présente, mais la fraction volumique correspondante a déjà été nettement réduite (Figure III-13-noir vs Figure III-12). Il est donc nécessaire de diminuer encore les étapes de broyage, et notamment la dernière avec les billes de 0,5 mm qui est particulièrement longue pour une telle vitesse. Un nouvel essai est produit avec cette fois un broyage de 4 min au lieu de 10 min avec les billes de 0,5 mm. De la même manière, une faible quantité de la poudre est traitée 2h à 1000°C, et analysée par DRX. La phase secondaire de ZrO_2 est beaucoup moins présente (Figure III-13-bleu). Cette même figure présente un zoom sur le pic de pollution en ZrO_2 , le plus intense à $30,1^\circ$. A $50,2^\circ$, se trouvent un pic caractéristique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ d'intensité équivalente à celui de $49,1^\circ$, mais également un pic caractéristique de la phase ZrO_2 (deuxième pic le plus intense de la fiche JCPDS). La faible intensité du pic présent à cette position angulaire ($50,2^\circ$) ne permet pas de certifier la présence de pollution sur les diffractogrammes DRX bleu et noir. Dans le cas des analyses DRX, nous nous reporterons donc seulement au pic à $30,1^\circ$ pour vérifier la présence ou non de pollution par la zirconie.

En réduisant le broyage de 10 à 4 min pour les billes de 0,5 mm, il est donc possible de constater que la présence de pollution est fortement diminuée, voire quasiment absente. Un pic de très faible intensité demeure effectivement visible pour le temps de broyage le plus court. Plus tard, sa présence/absence sera évaluée différemment, par analyse chimique



EDS. Visuellement, la poudre broyée est identique à la poudre post synthèse : de couleur blanche.

Par ailleurs, entre 10 et 4 min de broyage, nous pouvons remarquer que les pics de Bragg relatifs à la Yafsoanite ne se sont que très peu élargis, ce qui atteste d'une taille de poudre très similaire. Il n'est donc pas nécessaire de broyer jusqu'à 10 min.

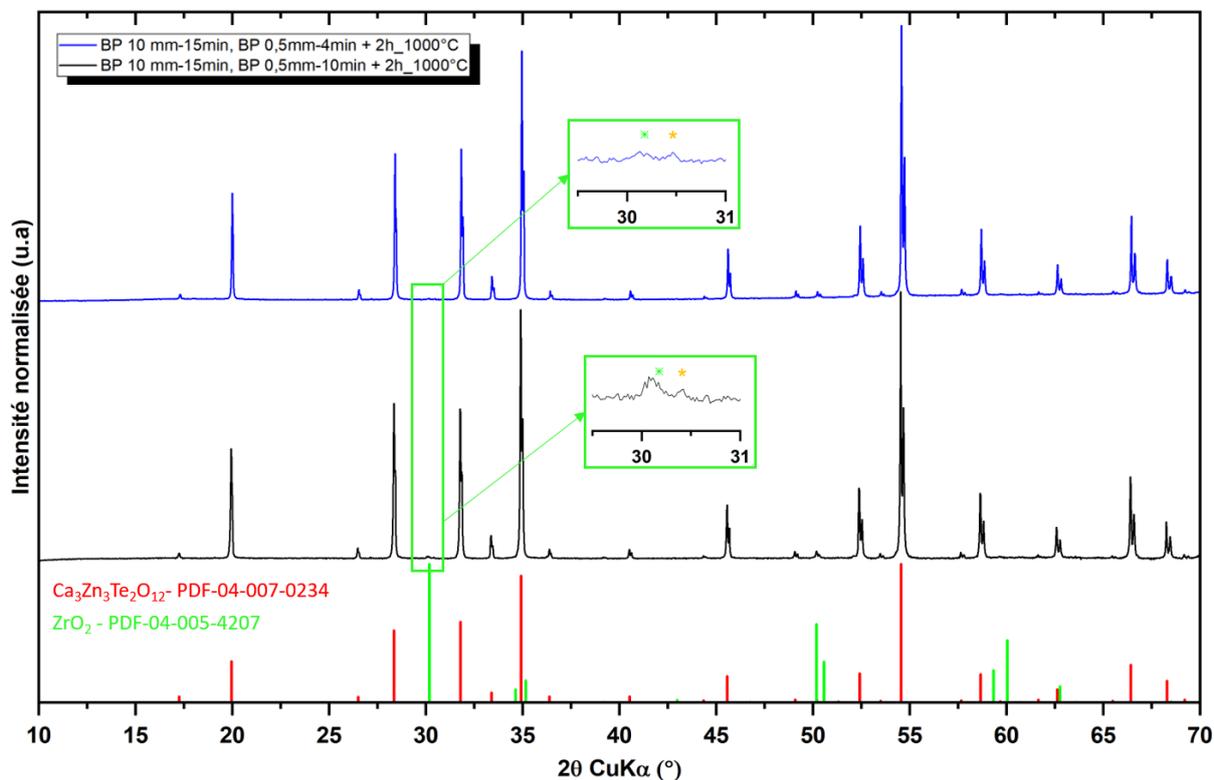


Figure III-13 : Diffractogrammes des rayons X des poudres broyées au BP jusqu'aux billes de 0,5 mm, avec des durées différentes (4 min en bleu, et 10 min en noir), avec traitement thermique (2h-1000°C). Dans les deux cas, les phases ZrO_2 et $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sont indexées. Les encadrés verts sont des zooms du pic de Bragg le plus intense représentant ZrO_2 . Les étoiles jaunes pointent les raies $L\alpha$ générées par le diffractomètre.

Ensuite, les répartitions granulométriques en volume et en nombre de la poudre où le broyage est de 4 min avec les billes de 0,5 mm, sont reportées sur la Figure III-14. Celles-ci sont équivalentes à celles obtenues pour le précédents lot (BP : 10, 3 et 1 mm, Cf. Figure III-11), mais avec une réduction drastique de la durée effective de broyage (2,5h contre 19 min ici) et donc de la pollution par ZrO_2 .

La poudre finale est bimodale et avec des populations d'agglomérats centrées sur 3,55 μm et 0,11 μm . La taille médiane des grains est elle de 0,07 μm (d_{50} en nombre), ce qui est faible et plus que correcte pour réaliser des essais de frittage.

Par ailleurs, tout au long des essais de broyage, d'autres paramètres ont été ajustés :



- Le volume d'eau distillée ajouté dans la jarre ;
- La vitesse de rotation : une vitesse de rotation trop faible fait stagner les billes au fond du bol et peut engendrer la formation d'un sillon et donc une pollution en ZrO_2 ; une vitesse de rotation trop élevée provoque un échauffement du bol et une forte pollution de la poudre en ZrO_2 ;
- Le temps de pause suivant la taille des billes, la vitesse de rotation et le nombre de cycles réalisés.

Les essais furent nombreux, ils ne peuvent donc pas tous être énumérés et développés.

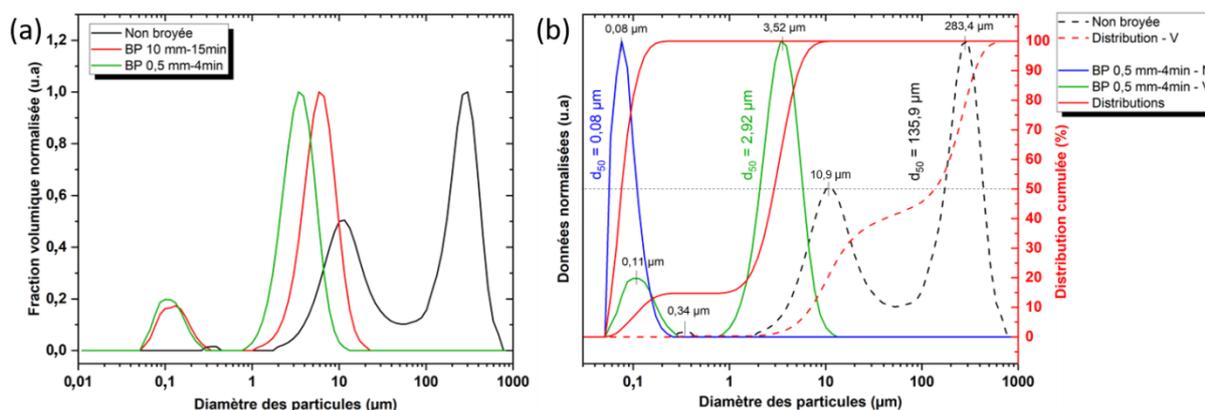


Figure III-14 : (a) Suivi de la répartition granulométrique en volume du lot de poudre broyée au BP : 10mm-15min, 0,5mm-4min. (b) Courbes granulométriques de la poudre non broyée (en volume) et de la poudre en fin de broyage (volume et nombre), avec les courbes de distribution cumulées.

Finalement, la poudre céramique de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, a été broyée au broyeur planétaire à haute énergie. En diminuant au maximum la durée des étapes d'homogénéisation des poudres précurseurs, et du broyage de la poudre céramique, de très bons résultats ont été obtenus avec seulement des traces résiduelles de pollution à la zircone. Cette pollution minimale doit toutefois être quantifiée par analyse chimique EDS. La répartition granulométrique finale de la poudre a un d_{50} -nombre de $0,08 \mu\text{m}$, et un d_{50} -volume de $2,92 \mu\text{m}$ (présence d'agglomérats), ce qui est donc encourageant pour de futurs essais de densification.

III.1.4. Caractérisation de la poudre céramique broyée

Après détermination des étapes de synthèse, et optimisation d'un cycle de broyage permettant l'obtention de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ avec des particules de moins d' $1 \mu\text{m}$, il est nécessaire de poursuivre et compléter les caractérisations déjà entamées. Pour cela, les caractérisations suivantes sont réalisées : microscopie électronique à balayage (MEB) et

analyse chimique (EDS), analyses thermiques (ATG/ATD), pycnométrie à hélium, mesure de surface spécifique (BET).

Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique (EDS)

Dans un premier temps, le MEB est utilisé pour visualiser la forme et la taille des particules de poudre. Dans un second temps, il est couplé à une analyse chimique EDS semi-quantitative, afin d'évaluer les proportions des éléments chimiques composant la phase cristalline, mais également vérifier la présence d'éventuelles pollutions (notamment ZrO_2 , comme discuté ci-dessus). Pour acquérir correctement les images MEB de la poudre, l'échantillon est tout d'abord métallisé au platine. Pour l'EDS, un compact de poudre broyée est réalisé et observé avec métallisation au carbone.

La Figure III-15-ab montre la poudre céramique finale, qui est agglomérée. Outre l'agglomération de la poudre, la taille des grains individuels les plus gros est d'environ 500 nm, et inférieure à 30 nm pour les plus petits.

Puis, concernant l'analyse chimique EDS, les pourcentages obtenus sont les suivants (moyenne calculée sur 10 zones) : %at Ca = 37,48 ; %at Zn = 37,78 ; %at Te = 24,74. Ceux-ci sont très proches des valeurs théoriques : %at Ca = 37,5 ; %at Zn = 37,5 ; %at Te = 25 (Figure III-15-c). En considérant, des incertitudes provenant de l'expérimentation de synthèse et des mesures propres à l'analyse chimique, les écarts à la théorie constatés sont négligeables. La stœchiométrie de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est donc bien respectée. La présence de l'élément aluminium (Al) est causée par une pollution du détecteur et elle n'est en rien relative à notre matériau.



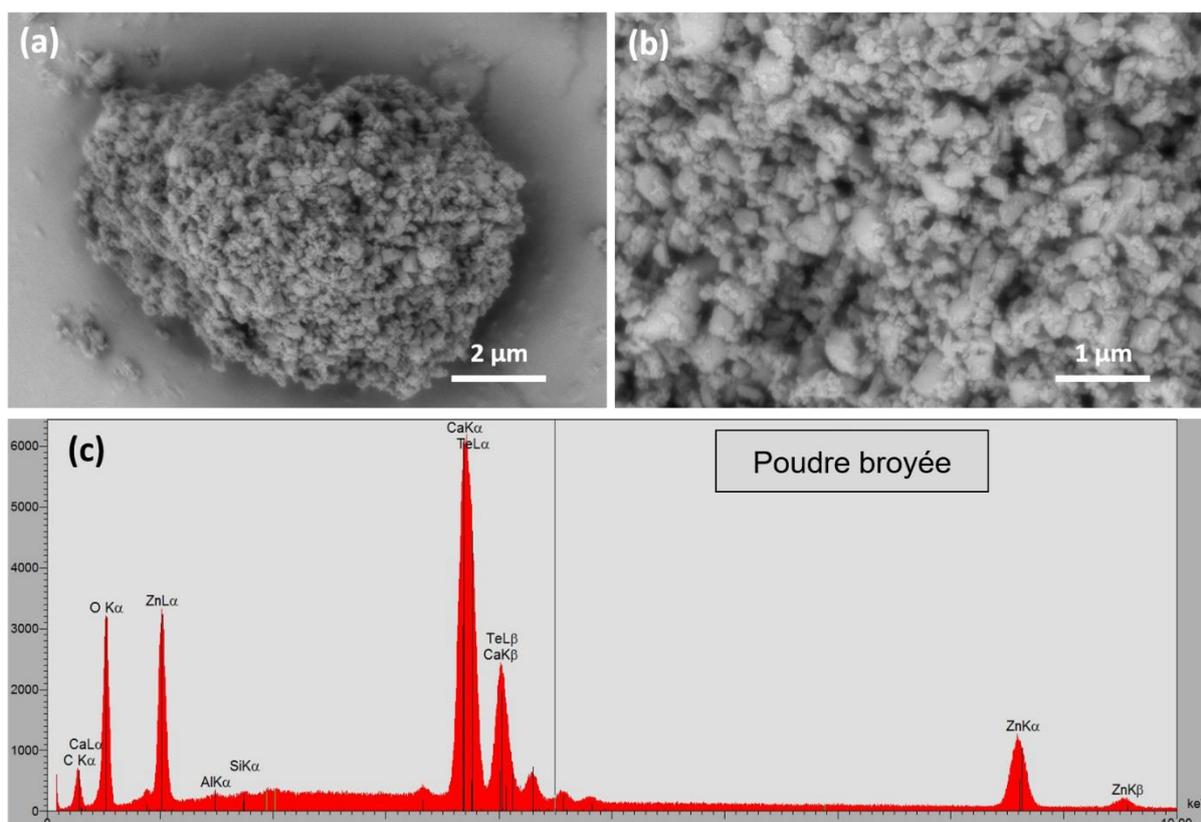


Figure III-15 : (a et b) Images MEB réalisées en électrons rétrodiffusés sur la poudre broyée BP-10mm-10min + BP-0,5mm-4min (avec métallisation au platine), avec deux grossissements différents.

(c) Analyses EDS réalisées sur un compact de poudre broyée, avec une métallisation carbone.

Ensuite, aucune trace de Zr n'a pu être détectée, mais ZrO_2 étant présent en analyse DRX, sa présence ne peut pas être complètement exclue. Pour la vérifier, il aurait été intéressant de solubiliser la poudre et de réaliser une mesure par ICP. La spectroscopie à plasma à couplage inductif, ICP pour le nom anglais « Inductively Coupled Plasma », est une technique analytique permettant de quantifier la teneur d'un élément inorganique dans un échantillon liquide. Par ailleurs, une analyse WDS « Wavelength Dispersive spectroscopy », pourrait être conduite pour doser la présence/absence de l'élément Zr. Il s'agit d'une technique de spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde permettant une analyse élémentaire et chimique d'un échantillon à l'intérieur d'un microscope électronique (MEB, MET, FIB) ou d'une microsonde.

Dilatométrie

Afin de compléter les informations sur le comportement thermique de notre poudre $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ broyée, un compact de poudre est réalisé et soumis à une analyse dilatométrique. La dilatométrie est une technique d'analyse qui mesure la dilatation linéaire, la dimension en une seule direction d'un objet massif en fonction de la température. Cette



analyse est utilisée pour déterminer le retrait thermique d'un matériau, mais surtout de déterminer la température de début de frittage du matériau étudié.

Dans notre cas, l'analyse est réalisée sous air, de 25°C à 1500°C, avec un chauffage de 10°C/min. La courbe résultante est présentée en Figure III-16. Aucune variation de dimension n'est observée jusqu'à 960°C. A cette température le ratio dL/L_0 , correspondant à la variation de la longueur du compact en fonction de sa longueur initiale, commence à diminuer. Les données indiquent que le frittage naturel sous air de notre compact démarre donc à 960°C.

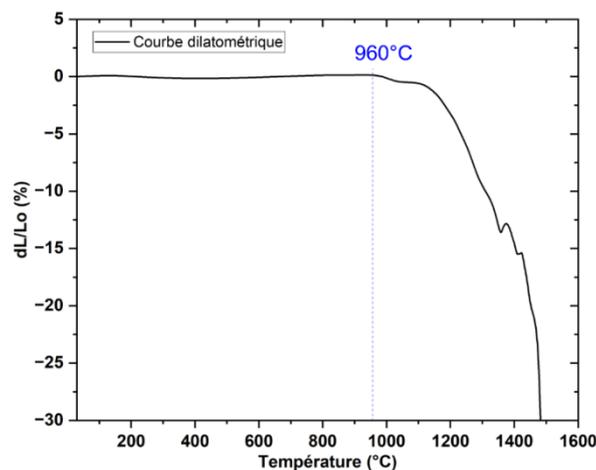


Figure III-16 : Courbe dilatométrique d'un compact de notre poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ broyée, réalisée sous air avec une rampe en température de 10°C/min. Un début de perte de masse est observé à 960°C.

Pour obtenir une céramique massive, nous utiliserons le frittage SPS, où les conditions de frittage seront différentes. En effet, l'atmosphère ne sera plus de l'air mais de l'argon, la vitesse de chauffage ne sera plus de 10°C/min mais pourra varier jusqu'à 100°C/min, et une pression uniaxiale d'un minimum de 100 MPa sera appliquée sur notre matériau. Ainsi, sous pression, l'étape de densification débutera forcément à plus basse température.

Analyses thermiques (ATG/ATD)

Les analyses thermiques réalisées sont l'analyse thermogravimétrique (ATG), et l'analyse thermique différentielle (ATD). Celles-ci sont faites sur poudre, et permettent de mesurer l'évolution de la masse du matériau lorsqu'il est soumis à une variation de température. Elles donnent accès aux phénomènes endothermiques et exothermiques, et aussi aux variations de masse lors du chauffage. Ces données permettent la réalisation de traitements thermiques adéquats, pour notamment prévoir l'élimination de certains résidus de synthèse. L'analyse est faite sous atmosphère contrôlée (air, azote, argon ...). Ici elle a été réalisée



sous air, sur une masse de poudre de 70,68 mg, avec une rampe de montée en température de 10°C/min, de 19,5 à 900°C. Les courbes obtenues sont présentées en Figure III-17.

D'après l'ATG (noir), une perte de masse jusqu'à 800°C est observée, au-delà de cette température, la masse n'évolue plus. La perte de masse totale est estimée à 0,68%, ce qui est de faible amplitude. D'après l'ATD (bleu), deux phénomènes thermiques, eux aussi peu marqués, sont présents : un phénomène endothermique d'environ 155°C à presque 600°C, correspondant en grande partie à la faible perte de masse mise en évidence ; un phénomène exothermique de 600°C à 900°C, correspondant au phénomène de densification de la poudre.

Les variations observées entre 19,5 et 46°C pour l'ATG, et jusqu'à environ 55°C pour l'ATD, ne sont pas caractéristiques du matériau, mais de la mise en route de l'essai de mesure.

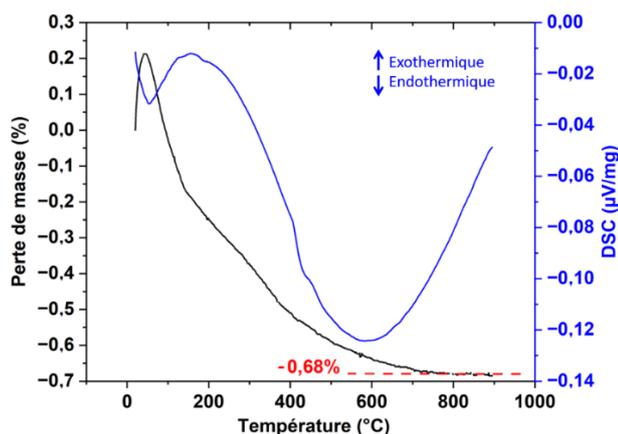


Figure III-17 : Analyses thermogravimétrique (noire) et différentielle thermique (bleue) de la poudre céramique broyée (10mm-15min et 0,5mm-4min). La mesure est réalisée sous air avec un chauffage de 10°C/min.

Le comportement thermique de notre Yafsoanite a été réalisé sous air. Par la suite, les essais de frittage SPS seront réalisés sous atmosphère d'argon (Cf. III.1.5.1). Nous considérons que notre matériau n'évolue pas selon l'atmosphère sélectionnée. En regroupant ses caractéristiques thermiques (une stabilisation de la perte de masse à 800°C (Cf. ATG) et un début de frittage naturel sous air à 960°C (Cf. Figure III-16), nous sélectionnons une gamme de température d'étude de frittage SPS allant de 775 à 850°C. Les essais n'excéderont pas cette gamme de température afin d'éviter surtout une réduction du Te^{6+} en Te^{4+} .

Pycnométrie à hélium

La pycnométrie à hélium, est une analyse qui permet de mesurer le volume d'une poudre, et ainsi calculer sa masse volumique théorique grâce à une mesure de volume de gaz déplacé. Cette technique donne accès à la densité du matériau.

La mesure a été faite à 19°C sur 1,07 g de poudre broyée, et estime une masse volumique théorique de 4,851 g/cm³.

Par ailleurs, l'affinement de Rietveld (Cf. Tableau III-1), a permis de calculer une masse volumique de notre poudre de Ca₃Zn₃Te₂O₁₂ de 5,0925 g/cm³. Cette valeur est légèrement supérieure à celle que nous mesurons par pycnométrie à Hélium. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'agglomérats dans la poudre, engendrant la présence de porosité fermée. La mesure de pycnométrie à Hélium prend alors en compte la poudre et l'air contenu dans la porosité, ce qui sous-estime la valeur de densité.

Mesure de surface spécifique (BET)

La surface spécifique d'un matériau est mesurée *via* la méthode Brunauer, Emmett, et Teller (BET). Pour cela, la quantité de gaz nécessaire à la formation d'une couche moléculaire adsorbée à la surface des grains de poudre de l'échantillon est déterminée. La connaissance du gaz utilisé permet d'évaluer la surface totale du solide. Cette mesure est, de la même manière que la granulométrie laser, un indicateur sur la taille des particules de poudre (en approximant qu'elles soient sphériques). Ici, la mesure est faite sur 0,67 g de poudre, avec un dégazage préalable de 10h à 350°C pour évacuer toutes les impuretés de surface, notamment l'humidité. La valeur obtenue est : 16,14 ± 1,18 m²/g. Actuellement, aucune valeur de surface spécifique de ce grenat n'est reportée dans la littérature.

III.1.5. Vers l'obtention d'une céramique massive la plus transparente possible

III.1.5.1. Mise en forme de la poudre céramique par frittage non conventionnel Spark Plasma Sintering (SPS), et caractérisations des pastilles obtenues

Des matrices en graphite, de 8 mm de diamètre, et avec un chemisage en papyex sont utilisées pour les essais de frittage SPS. La poudre est également mise en « sandwich » entre deux disques de papyex (Cf. Chapitre I). La Figure III-18, présente un cycle thermique de frittage SPS indiquant les paramètres qui resteront fixes pour l'intégralité des essais. Ces paramètres sont les suivants :

- Atmosphère d'argon ;
- Montée en température à 100°C/min de 20 à 500°C ;
- Application de la pression : 100 MPa en 2 min à 500°C, en début de palier ;



- Descente en température en 100°C/min avec maintien de la pression.

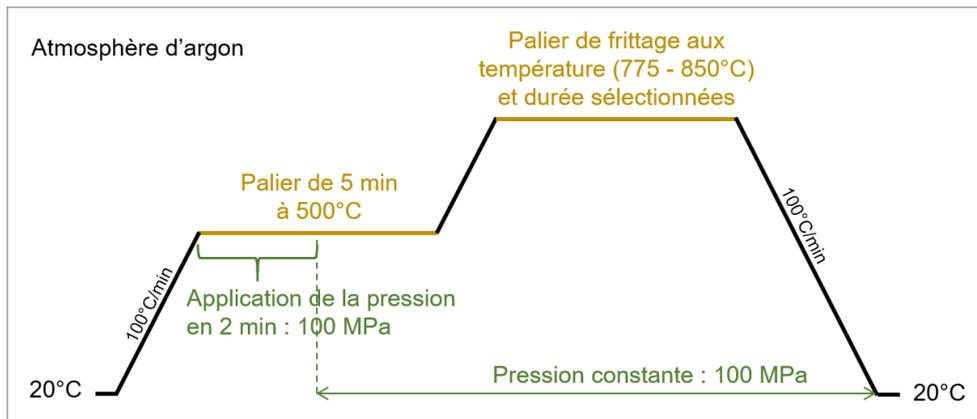


Figure III-18 : Schéma d'un cycle thermique utilisé dans cette étude pour le frittage SPS de la poudre $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

La nomenclature W-X-Y-Z sera utilisée pour énumérer les échantillons, avec :

- W = NB : pour poudre « non broyée » ; W = BP10 : pour une poudre broyée avec seulement les billes de 10 mm ; W = BP0,5 : pour une poudre broyée avec les billes de 10 puis de 0,5 mm ;
- X : la vitesse de montée en température entre 500°C et la température finale de frittage ;
- Y : la température de frittage ;
- Z : la durée de l'isotherme.

Par exemple, NB-100-800-5 est un essai sur poudre non broyée, avec une vitesse de chauffage de 100°C/min entre 500°C et 800°C, un palier de 5 min à 800°C et une descente en température de 100°C/min jusqu'à l'ambiante.

Dans un premier temps, quelques essais sont réalisés sur une poudre non broyée, afin d'observer son comportement en frittage non conventionnel.

Essais de frittage avec la poudre non broyée (NB)

Les essais de frittage sont réalisés sur une masse de poudre de 0,7 g, ce qui permet d'obtenir une pastille finale avec une épaisseur de l'ordre de 2-3 mm. Tout d'abord, seule la durée de l'isotherme varie : NB-100-800-5 ; NB-100-800-7,5 ; NB-100-800-15 ; NB-100-800-30. Ensuite, un test est fait avec une vitesse de chauffage différente, 50°C/min : NB-50-800-15. Et enfin, un autre test est effectué avec une température de palier plus élevée : NB-100-820-15. Tout d'abord, il est nécessaire de vérifier que la phase cristalline ne soit pas dégradée lors du frittage. Les diffractogrammes des rayons X indiquent que non, la phase



$\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ est bien conservée. Pour exemple, la Figure III-19 présente celui de la plus haute température (NB-100-820-15).

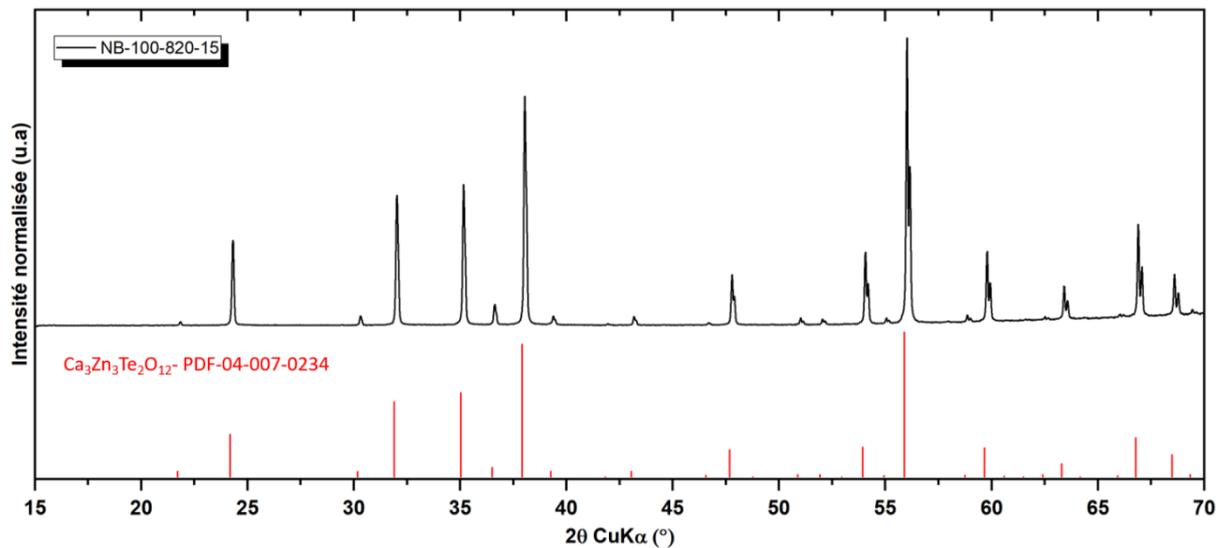


Figure III-19 : Diffractogramme des rayons X de la pastille NB-100-820-15 frittée au SPS, avec indexation de la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

Les pastilles obtenues sont présentées en Figure III-20, avec une photographie des pastilles polies à 1 mm et posées sur du texte. Après polissage optique jusqu'à 1 mm d'épaisseur, il est possible de voir sur les pastilles des zones blanches opaques, qui correspondent à des zones où la poudre ne s'est pas suffisamment densifiée. Pour tous les essais allant de (a) à (d), où seule la durée du palier augmente, la surface de cette zone moins bien frittée diminue jusqu'à ne plus être visible à partir de 15 min (ou à minima au-delà de 7,5 min). En périphérie de ces pastilles, une auréole translucide est présente. Celle-ci correspond à une zone mieux densifiée. La densification aurait donc tendance à démarrer en périphérie pour se propager ensuite vers le centre des échantillons.

Par ailleurs, les trois essais (c), (e) et (f) présentent une même durée de palier de 15 min. Pour (e), la vitesse de chauffage entre 500 et 800°C est divisée par deux (50°C/min) par rapport à (d) (100°C/min). Contrairement à ce que nous pensions, une diminution de la vitesse de chauffage, et donc un cycle d'une durée totale plus longue, ne permet pas de mieux densifier le matériau. C'est même l'effet inverse, le centre de la pastille (e) semblant similaire à celui de la pastille (b), avec la présence de cette zone blanche. Pour (f), la température de palier n'est plus de 800°C, mais de 820°C, ce qui semble conduire à un échantillon plus homogène. En effet, pour (c) (800°C), il n'y a plus de zone blanche opaque, mais une zone plus diffusante au centre de l'échantillon persiste tout de même.



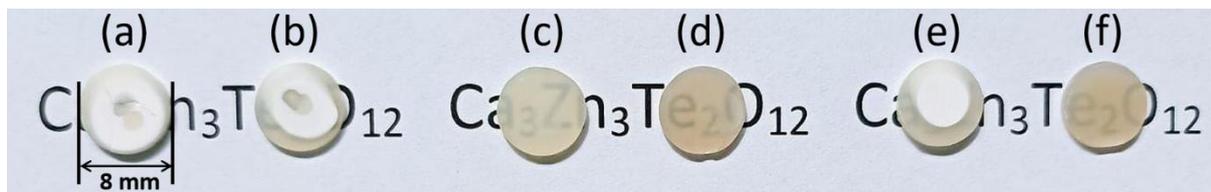


Figure III-20 : Photographie des pastilles frittées au SPS sur une poudre non broyée et polies à 1 mm d'épaisseur : (a) NB-100-800-5 ; (b) NB-100-800-7,5 ; (c) NB-100-800-15 ; (d) NB-100-800-30 ; (e) NB-50-800-15 ; (f) NB-100-820-15.

A l'œil nu, la coloration et la diffusion des pastilles affectent la perception de l'évolution de la transparence. La transmission optique des pastilles est donc mesurée (Figure III-21). La transmission optique en FTIR et UV-Vis a été mesurée pour les pastilles homogènes (sans zone blanche) : (c) NB-100-800-15 ; (d) NB-100-800-30 et (f) NB-100-820-15.

A la fin de cette partie sur la mise en forme de céramique massive translucide, la mesure expérimentale de l'indice de réfraction linéaire n de notre matériau est présentée. La mesure est réalisée de la même manière que pour le Chapitre II. Seule la loi permettant le calcul est différente, il s'agit ici d'une loi de Cauchy.

De cette mesure, il est possible de générer la transmission maximale théorique que notre céramique pourrait atteindre entre 300 nm et 8 μm . La courbe générée (pointillés verts) sera présentée sur chacun des graphiques de transmission optique, afin de se rendre visuellement compte de la marge de travail restante et des améliorations nécessaires quant à la densification des céramiques, pour atteindre une transparence optique optimale (84,8%).

Quels que soient les paramètres, les transmissions optiques mesurées sont similaires pour les trois échantillons. La transmission optique dans le domaine du visible (400-800 nm) est inférieure à 10% (~6,4 % à 800 nm pour NB-100-800-30), ce qui témoigne d'une diffusion importante de la lumière dans cette gamme spectrale. En effet, lorsque les pastilles (c), (d) et (f) sont levées du texte, ce dernier devient rapidement flou, ce qui atteste aussi de la forte diffusion de la lumière dans le visible. Ceci est en accord avec les données de transmission optique mesurées et présentées ci-dessus. Dans le domaine de l'infrarouge, la transmission maximale est mesurée à 70 % à 4500 nm pour NB-100-800-30, et cette valeur peut donc se comparer à la transmission optique maximale calculée à partir de l'indice de réfraction linéaire, qui est de 84,8%. Ce premier résultat est déjà « correct » pour une poudre de granulométrie non optimisée, qui conduira forcément à des céramiques finales fortement diffusantes.



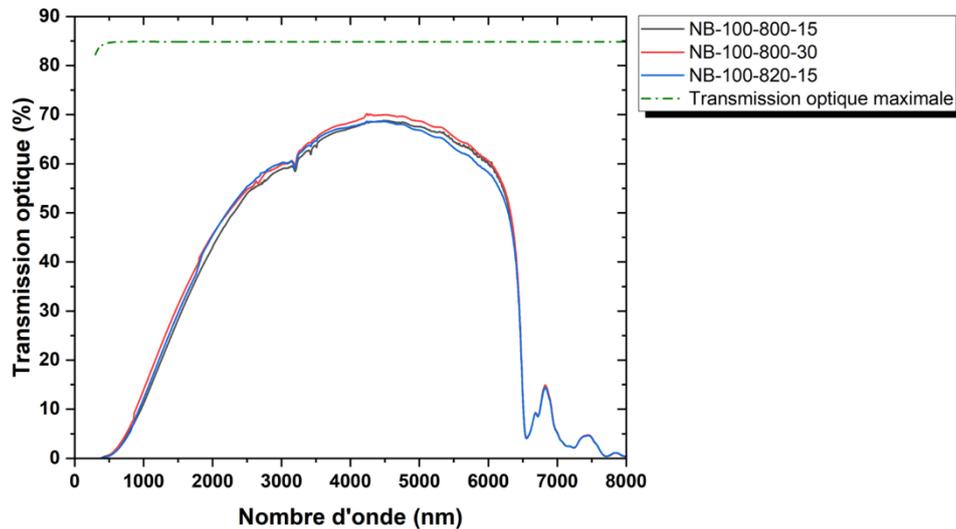


Figure III-21 : Transmission optique des pastilles frittées dans différentes conditions à partir de la poudre non broyée et polies à $1,0 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ d'épaisseur. La transmission optique maximale d'une céramique transparente de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ est aussi théoriquement présentée.

La pastille NB-100-800-30 a ensuite été observée en MEB et a montré un matériau assez dense. Les joints de grains se distinguent très nettement et leur épaisseur est faible, ce qui témoigne d'une bonne densification de la matière (Figure III-22). Cependant, de la porosité avec des tailles comprises entre 500 nm et $1 \mu\text{m}$ est nettement présente. Les grains sont de tailles différentes, allant de $\sim 80 \text{ nm}$ à $\sim 800 \text{ nm}$. Il est en outre possible de distinguer des grains de poudre ayant commencé à se densifier. Toutes ces remarques (i.e. conservation de la phase cristalline après SPS, faible transmittance dans le visible, présence de porosité), justifient la diffusion optique, et montrent une densification non optimale qui peut être déjà améliorée par diminution de granulométrie de la poudre. Les prochains essais de frittage SPS seront alors réalisés à partir de la poudre broyée.

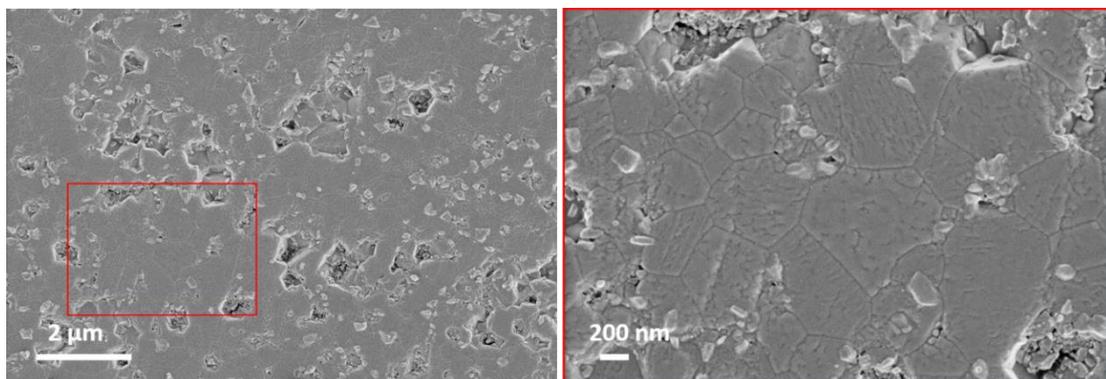


Figure III-22 : Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon NB-100-800-30 réalisé à partir de la poudre non broyée.

Pour les pastilles frittées (c) NB-100-800-15, (d) NB-100-800-30, et (f) NB-100-820-15, la densité volumique est mesurée en utilisant la méthode de poussée d'Archimède. Elle permet

indirectement de déterminer l'efficacité du frittage *via* la comparaison de la densité des échantillons massifs à la valeur théorique.

Les valeurs obtenues sont : $d_{(c)} = 5,03$; $d_{(d)} = 5,01$; $d_{(f)} = 5,05 \text{ g/cm}^3$, ce qui représente au maximum 99,1% de la densité calculée par affinement de Rietveld (Cf. Figure III-6 et Tableau III-1 : $d = 5,0925 \text{ g/cm}^3$), et est donc cohérent avec les observations MEB et la présence de porosité.

Essais de frittage avec la poudre broyée 15 min avec les billes de 10 mm (BP10)

Pour limiter la diffusion de la lumière, il est donc nécessaire d'optimiser l'étape de frittage en partant des poudres possédant des plus petites tailles. C'est ce que nous faisons en réalisant des essais post broyage, à commencer par la première étape : après 15 min de broyage avec les billes de 10 mm. Quatre essais sont conduits :

- BP10-100-800-15, comparable à NB-100-800-15 ;
- BP10-100-800-30, comparable à NB-100-800-30 ;
- BP10-100-820-15 comparable à NB-100-820-15 ;
- BP10-100-840-15 où la température de palier a été accrue. Lors de cet essai, un léger dégagement de vapeur est observé entre 820 et 840°C. Il a donc été décidé de ne pas faire d'essai avec une température de palier au-delà de 840°C.

Les échantillons résultants sont ensuite polis à 1 mm et posés sur du texte (Figure III-23). Chacun d'entre eux est analysé par DRX et confirme la conservation de la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, même avec une température de frittage atteignant 840°C.

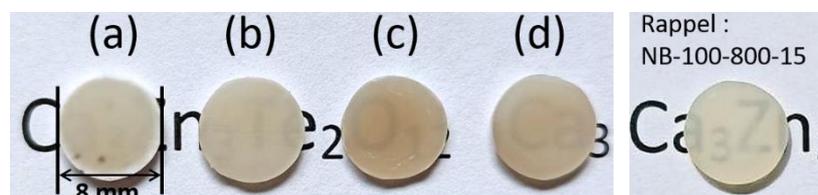


Figure III-23 : Photographie des pastilles frittées au SPS sur une poudre broyée avec les billes de 10 mm pendant 15 min ($1,0 \pm 0,1 \text{ mm}$ d'épaisseur) : (a) BP10-100-800-15 ; (b) BP10-100-800-30 ; (c) BP10-100-820-15 ; (d) BP10-100-840-15. Une photo de la pastille NB-100-800-15 est ici en rappel pour être comparée à (a) (mêmes paramètres de frittage SPS).

Tout d'abord, nous pouvons établir un premier constat : pour une épaisseur identique, les pastilles sont moins transparentes à l'œil nu que celles obtenues avec la poudre non broyée. La transmission optique dans le domaine du visible sera donc moindre. C'est effectivement flagrant entre les pastilles BP10-100-800-15 et NB-100-800-15 (Cf. Figure III-23-Rappel), qui sont réalisées avec les mêmes paramètres de frittage. En effet, il est possible que l'utilisation



d'une poudre broyée conduite à des pastilles de transmission optique plus faible que celle mesurée sur des pastilles fabriquées avec une poudre non broyée. Par exemple, une étude sur des céramiques Lu_2O_3 fabriquées par frittage SPS a montré cette diminution de transmission optique [175]. Dans leur cas de figure, les auteurs indiquent un changement de couleur de la poudre non broyée légèrement grise, à plus foncée après broyage. Dans notre cas, la poudre est blanche qu'elle soit broyée ou non.

Le deuxième constat correspond à la coloration des pastilles frittées qui est probablement accentuée par la taille de poudre plus petite, puisque cette dernière a été broyée. Ce phénomène a déjà été noté dans la littérature, et peut se justifier par plusieurs hypothèses :

- La pollution par le carbone [60], [61], [132], [176], [177] (à cause de la matrice en graphite chemisée avec du papyex, ex : points noirs dans la pastille (a)) ;
- La création de lacunes d'oxygène dans le matériau lors du frittage SPS [132], [177], où dans notre cas plus précis une éventuelle réduction du Te^{6+} en Te^{4+} qui ne peut pas être exclue à cause de l'environnement de frittage pouvant se montrer réducteur.

Plus tard, dans cette partie, des essais de traitements thermiques post SPS sous air sont présentés dans le but de réduire cette coloration.

Le troisième constat est qu'une granulométrie plus fine engendre une meilleure homogénéité des pastilles. Les zones opaques blanches observées précédemment pour les essais avec la poudre NB, ne sont plus présentes ici. De plus, l'augmentation de la durée du palier de 15 min à 30 min ((a) BP10-100-800-15 → (b) BP10-100-800-30), permet d'atteindre une meilleure densification. En effet, la pastille (a) présente un halo plus opaque en circonférence qui semble témoigner d'une zone moins bien frittée que le reste de la pastille. Pour les pastilles réalisées avec la poudre NB, la densification semblait logiquement démarrer du contour de l'échantillon (i.e. au plus proche de la matrice) pour se diriger vers le centre.

La transmission optique des échantillons est mesurée au centre des pastilles (Figure III-24). Elle n'est pas mesurée pour (a) BP10-100-800-15 car il n'est pas homogène. Pour tous les échantillons, la transmission optique est identique dans l'UV-Visible (~1% à 800 nm), et légèrement différente dans la partie infrarouge, à partir de 2000 nm. La valeur maximale de la transmission est de ~62 % à 4760 nm pour (b) BP10-100-800-30. La gamme de température de palier explorée ne semble donc pas avoir d'impact drastique sur la transparence du matériau. Une température plus faible (800°C) avec un palier plus long (30 min) semble conduire à un résultat équivalent que pour une température de 20°C supérieure (820°C), avec une durée de palier deux fois plus courte (15 min). Une différence notable est



présente entre 6500 et 7000 nm, pour l'essai à 820°C. Par ailleurs, il semblerait qu'une légère diminution soit présente dans le moyen infrarouge pour l'essai à 840°C.

D'autre part, si l'on compare la transparence des pastilles NB et BP10, elle est plus élevée pour la poudre non broyée (NB). La poudre NB est proche de 60% à 3000 nm, contre 45% pour BP10, et proche de 70% à 4500 nm contre 60%. L'écart de transmission optique se réduit avec l'augmentation de la longueur d'onde. Effectivement, plus la longueur d'onde augmente, plus l'effet de diffusion de la lumière s'atténue.

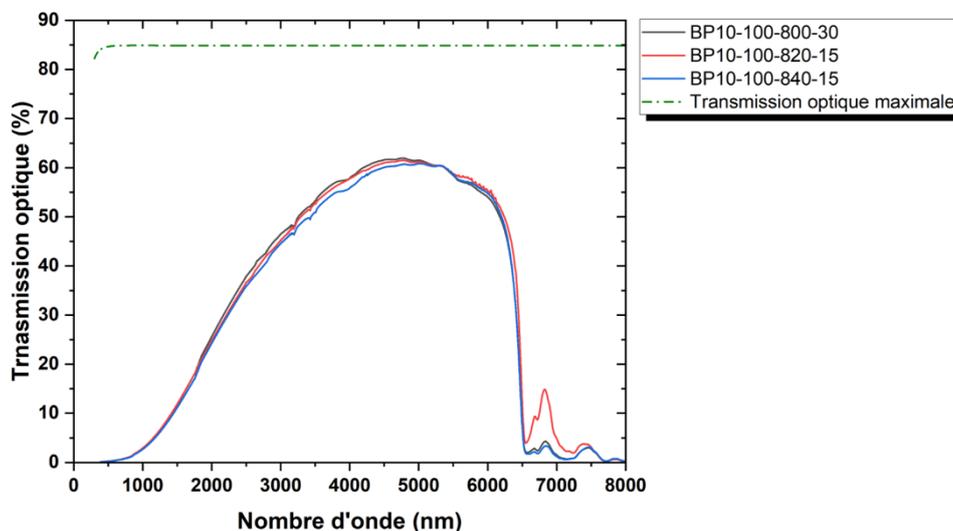


Figure III-24 : Transmission optique des pastilles frittées à partir de la poudre broyée avec les billes de 10 mm pendant 15min ($1,0 \pm 0,1$ mm d'épaisseur).

Finalement, la comparaison des Figures III-21 et III-24 révèle que la forme des courbes de transmissions optiques des pastilles réalisées avec la poudre NB et la poudre BP10 est équivalente. Pour la suite, des essais de frittage seront réalisés sur de la poudre plus fortement broyée (BP0,5), car il est connu que l'utilisation de poudres submicroniques favorise la densification [178].

Par ailleurs, la densité de ces pastilles est mesurée : $d_{(b)} = 5,02$; $d_{(c)} = 5,01$; $d_{(d)} = 5,03$ g/cm^3 , ce qui est complètement équivalent à celles des pastilles élaborées à partir de la poudre non broyée.

Essais de frittage avec la poudre broyée 15 min avec les billes de 10 mm, puis 4 min avec celles de 0,5 mm (BP0,5)

Pour finir, des essais de frittage SPS sont conduits avec la poudre broyée avec les billes de 10 mm (15 min), et de 0,5 mm (4 min). Une première série d'essais est réalisée :

- BP0,5-100-800-0 ;
- BP0,5-100-800-30 ;



- BP0,5-100-840-0 ;
- BP0,5-100-840-15.

Les pastilles obtenues sont photographiées et présentées en Figure III-25.

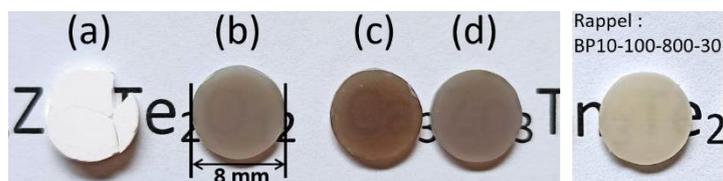


Figure III-25 : Photographie des pastilles frittées au SPS sur une poudre broyée avec des billes de 10 mm pendant 15 min, puis avec des billes 0,5 mm durant 4 min : (a) BP0,5-100-800-0 ; (b) BP0,5-100-800-30 ; (c) BP0,5-100-840-0 ; (d) BP0,5-100-840-15 ; rappel de la pastille BP10-100-800-30. Les pastilles sont polies à $1,0 \pm 0,1$ mm d'épaisseur.

Pour le premier essai, une montée et descente jusqu'à 800°C, n'a pas permis de densifier la poudre. L'échantillon reste donc sous forme de compact de poudre. Ce n'est pas le cas pour les trois autres pastilles qui semblent bien densifiées et où le texte est lisible lorsqu'elles sont posées dessus.

Les échantillons (b) BP0,5-100-800-30 et (d) BP0,5-100-840-15 ont une coloration grise similaire, et paraissent (à l'œil nu) conduire à une diffusion optique plus importante que dans le cas de (c) BP0,5-100-840-0 et qui tend plutôt vers une coloration marron. Cette coloration est beaucoup plus marquée que pour les pastilles BP10 (Cf. Figure III-25-(b) vs Rappel), ce qui atteste que la poudre broyée finement pourrait présenter une plus grande réactivité lors du frittage, et notamment vis-à-vis du carbone (s'il l'on retient cette hypothèse comme étant responsable de la coloration).

Entre (c) BP0,5-100-840-0 et (d) BP0,5-100-840-15, seule la durée de palier augmente. Pour les pastilles NB, nous avons vu que l'augmentation de la durée du palier améliorerait la densification des échantillons. Ici, c'est plutôt l'observation inverse qui peut être faite, à savoir que l'allongement du temps de palier aurait un effet délétère sur la transparence visuelle des échantillons. Les pastilles (b) et (d), pourraient donc avoir subi un frittage qui aurait provoqué une microstructure hétérogène avec des grains qui auraient fortement grossis, et d'autres non, créant ainsi davantage de porosité et donc de diffusion optique. Pour savoir si ce « sur » frittage provient de la température de 840°C (qui serait alors trop élevée), ou d'une vitesse de chauffage trop brutale, d'autres échantillons sont produits.

Pour cette deuxième série d'échantillons : la température de frittage est fixée à 800°C ou 840°C, et la vitesse de chauffage (entre 500°C et la température finale ($\leq 840^\circ\text{C}$)) est diminuée. Cette dernière a été modifiée de 100°C/min à 5°C/min aux températures



suivantes : 670, 710, 750 et 775°C. Plus la vitesse est modifiée à une température basse, plus la durée totale de l'essai augmente. Les essais réalisés sont :

- BP0,5-100-775/5-800-0 (500 à 775°C en 100°C/min et 775 à 800°C en 5°C/min) ;
- BP0,5-100-710/5-800-0 ;
- BP0,5-100-670/5-800-0 ;
- BP0,5-100-750/5-840-0.

Après polissage à 1 mm d'épaisseur, les pastilles obtenues sont illustrées en Figure III-26, et leur transmission optique est présentée en Figure III-27 où celle des essais (b), (c) et (d) sont également reportées.

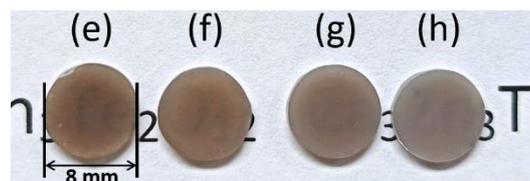


Figure III-26 : Photographie des pastilles frittées au SPS sur une poudre broyée BP10mm-15min, BP0,5mm-4min : (e) BP0,5-100-775/5-800-0 ; (f) BP0,5-100-710/5-800-0 ; (g) BP0,5-100-670/5-800-0 et (h) BP0,5-100-750/5-840-0 (1,0 mm \pm 0,1 mm).

Tout d'abord, toutes les pastilles semblent bien densifiées et le texte est lisible lorsqu'elles sont posées dessus. Le texte est plus lisible pour l'échantillon (e) BP0,5-100-775/5-800-0, qui est fabriqué en 25,75min, contre 45,7 min pour (g) BP0,5-100-670/5-800-0, et 38,9 min pour (h) BP0,5-100-750/5-840-0. La lisibilité semble identique pour (e - 25,75 min) et (f - 38,1 min). Ensuite, la Figure III-27, montre les transmissions optiques qui sont encore une fois très similaires quels que soient les changements de paramètres de frittage opérés. Cependant, des comportements différents peuvent être notés en fonction du domaine de longueur d'onde :

- Dans le domaine du visible : où les transmissions sont inférieures à 9%, des durées de frittage plus courtes sont favorables à une meilleure transmission optique. Entre 7,5 et 8,5% pour les essais les plus courts : (c) 21,8 min, (e) 25,75 min et (f) 38,1 min. Et inférieur à 5% pour (b) 51 min, (d) 51,8 min, (g) 45,7 min et (h) 38,9 min.
- Dans le domaine du moyen infrarouge (MIR) (ex : 3700 nm) : où une durée des essais plus longue est favorable à une meilleure transmission optique : par exemple pour (g- 45,7 min) $T_{3700 \text{ nm}} \sim 73\%$ et pour (c-21,8 min) $T_{3700 \text{ nm}} \sim 69\%$.

Finalement, il semblerait qu'une augmentation de la durée du frittage engendre une croissance différentielle des grains (que nous observerons plus tard au MEB : présence de gros et de petits grains), conduisant ainsi à une sensibilité de la transparence dans le visible



comparé au MIR (T_{visible} diminuée et T_{NIR} augmentée). Par ailleurs, une transmission faible dans le MIR pourrait être en liant avec une présence de porosité importante, qui engendrerait des pastilles moins denses pour des frittages plus courts.

La durée totale de l'essai aurait donc un impact sur la transparence des échantillons, et ce en fonction du domaine de longueur d'onde considéré.

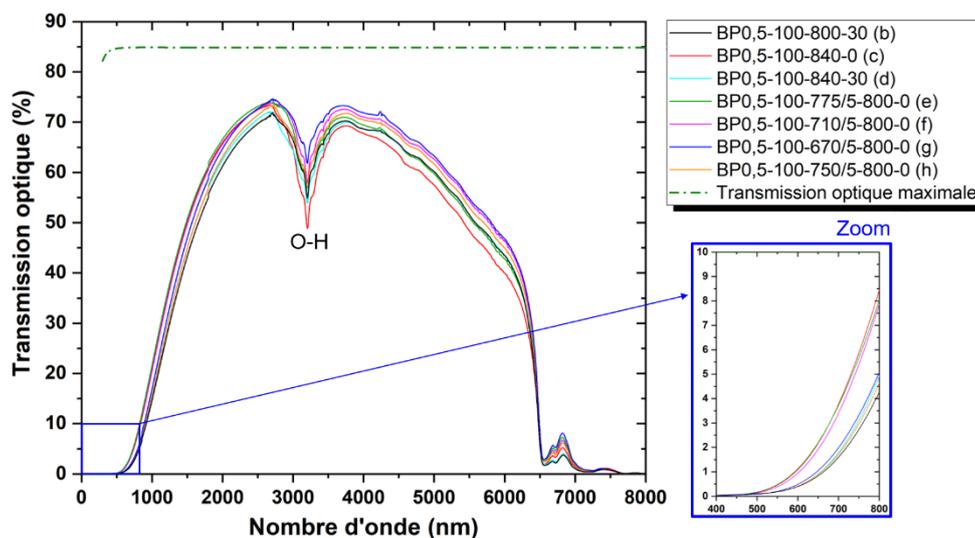


Figure III-27 : Transmission optique mesurée sur les pastilles frittées avec la poudre broyée BP10mm-15min, et BP0,5mm-4min, et polies à 1 mm d'épaisseur. L'encadré bleu est un zoom sur le domaine du visible.

Par la suite, pour favoriser la transparence dans le domaine du visible, il faudra préférer des essais à température un peu plus haute afin de limiter la durée de l'essai de frittage, comme par exemple (c) BP0,5-100-840-0 fabriqué en 21,8 min. Cependant, il faudra bien suivre l'essai et vérifier que le léger dégagement de vapeur observé à entre 820 et 840°C ne devienne pas trop conséquent.

Comparaison des transmissions optiques pour les essais avec les poudres NB, BP10 et BP0,5

Si maintenant nous comparons les courbes de transmissions optiques de toutes les pastilles, nous pouvons constater que la diminution de la taille des grains de poudre (après l'avoir fortement broyée : BP0,5) permet une nette amélioration. Un broyage intermédiaire (BP10) n'est quant à lui pas suffisant. Les courbes obtenues pour les échantillons présentant les transmissions optiques maximales (dans l'infrarouge) de chaque étape de broyage NB, BP10 et BP0,5 sont représentées en Figure III-28. Un tableau annonçant les valeurs maximales dans l'infrarouge et à 800 nm est également présent.



Nous pouvons par exemple noter que dans le MIR, entre NB ou BP10 et BP0,5 la transmission maximale a été augmentée jusqu'à 10 points (~74%), se rapprochant ainsi de la courbe de transmission optimale calculée (~84,9%). Une augmentation dans le visible de 1% à 8,4% à 800 nm est également engendrée avec la réduction granulométrique de la poudre.

A l'œil nu, la coloration et la diffusion des pastilles affectent la perception de l'évolution de la transparence. Cependant, l'amélioration de la transmission optique des échantillons est mesurée et bien réelle dans les domaines du visible et de l'infrarouge avec la diminution en taille de la poudre.

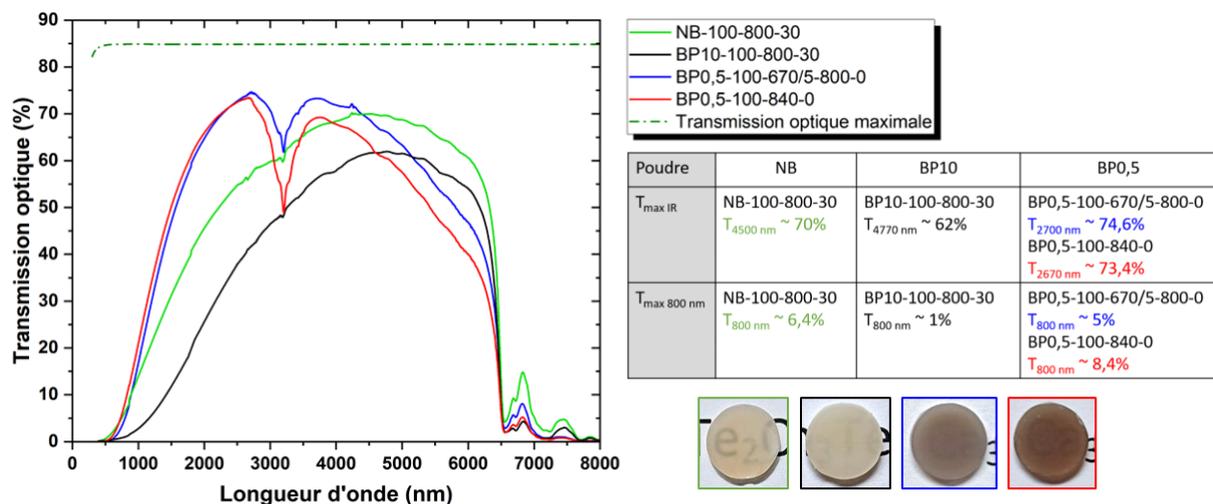


Figure III-28 : Comparaison des transmissions optiques des échantillons : NB-100-800-30, BP10-800-30, BP0,5-100-670/5-800-0 et BP0,5-100-840. Tableau des transmission optiques les plus élevées dans l'infrarouge et à 800 nm pour les pastilles obtenues avec les poudres NB, BP10 et BP0,5.

Plusieurs observations peuvent être faites :

- La bande d'absorption O-H (centrée à 3,5 μm) à peine visible pour les essais NB et BP10, est très prononcée pour BP0,5. Celle-ci est également plus importante pour un frittage SPS à 840°C qu'à 800°C (BP0,5) ;
- Le front de montée de la transmission optique (jusqu'à ~2500 nm) présente une pente nettement plus élevée pour les essais BP0,5 que BP10 et NB où il était à peu près équivalent. Cela signifie indirectement que la manière dont la lumière est diffusée a été impactée, et donc que ceci est lien avec la microstructure des céramiques densifiées.
- La coupure multiphonons se termine à une longueur d'onde identique quels que soient les étapes de broyage ~ 6500 nm (caractéristique des matériaux tellurates).
- La fenêtre de transparence optique démarre à une longueur d'onde plus basse pour les essais BP0,5, mais chute beaucoup plus « tôt », à ~3750 nm, contre ~4800 nm pour

BP10 et ~ 4550 nm pour NB. Ceci est probablement dû à la réactivité de la poudre causée par le broyage à haute énergie (à vitesse élevée avec les billes de 0,5 mm), et réalisé dans l'eau. Ce qui explique une bande O-H nettement plus importante dans le cas de la poudre BP0,5, et la fenêtre de transparence optique sur une gamme de longueur d'onde réduite.

L'utilisation d'eau distillée comme solvant dans un broyeur à haute énergie, a permis de broyer la poudre céramique de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, en limitant la pollution de broyage au maximum. Cependant, il s'agit d'un frein pour la fabrication de céramiques massives transparentes. Seulement des céramiques translucides ont pu être obtenues avec ce protocole de synthèse en voie solide, et de broyage planétaire. Toutefois, il s'agit tout de même d'une première, puisque pour l'heure, la littérature présente des travaux de recherche sur les propriétés optiques des poudres céramiques de Yafsoanite dopées, mais aucune équipe n'a encore reportée de travaux portant sur la mise forme de ces poudres, ni donc sur une quelconque obtention de céramiques translucides.

Analyse par DRX des essais de frittage avec la poudre broyée BP0,5

En parallèle des essais de mise en forme, comme pour chacun des essais NB ou BP10, les pastilles BP0,5 sont caractérisées par DRX afin de notamment de vérifier la conservation de la phase cristalline initiale. Pour cela, les deux faces des pastilles sont polies, ce qui signifie que les diffractogrammes obtenus sont à chaque fois représentatifs du cœur des échantillons frittés.

Il s'avère que les diffractogrammes des essais BP0,5 comportent des pics supplémentaires à la phase Yafsoanite indexée depuis le début de l'étude avec la fiche JCPDS : $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ -PDF-04-007-0234 (Figure III-29). Il semblerait que la présence de ces pics soit aléatoire (des intensités différentes suivants les essais).

Tout d'abord, un pic de très faible intensité à $30,2^\circ$ est indexé par ZrO_2 , comme c'était le cas dans la poudre broyée et traitée 2h à 1000°C (Cf. Figure III-13). Ce qui confirme que même si la présence de zircon ne s'est pas confirmée par analyse EDS sur la poudre céramique synthétisée, elle ne peut pas être totalement écartée.

Ensuite, un pic caractéristique de la Yafsoanite ($\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ -PDF-04-007-0234) à $\sim 36,5^\circ$ retient notre attention. Celui-ci n'est plus fin et bien défini, mais dédoublé avec un pic plus large localisé vers les bas angles à $\sim 36,3^\circ$. D'autre part, deux pics larges et peu intenses entre 47° et 48° , et entre 57° et 58° , sont observés. Finalement, ces trois pics $\sim 36,3^\circ$, $47-48^\circ$ et $57-58^\circ$, s'avère correspondre à une phase d'oxyde de zinc, dont la fiche ZnO-PDF-00-036-1451 permet l'indexation. Visiblement leur présence n'est pas liée à des paramètres



de frittage, elle est donc aléatoire et probablement « noyée » dans le bruit de fond, lorsqu'elle est en faible quantité.

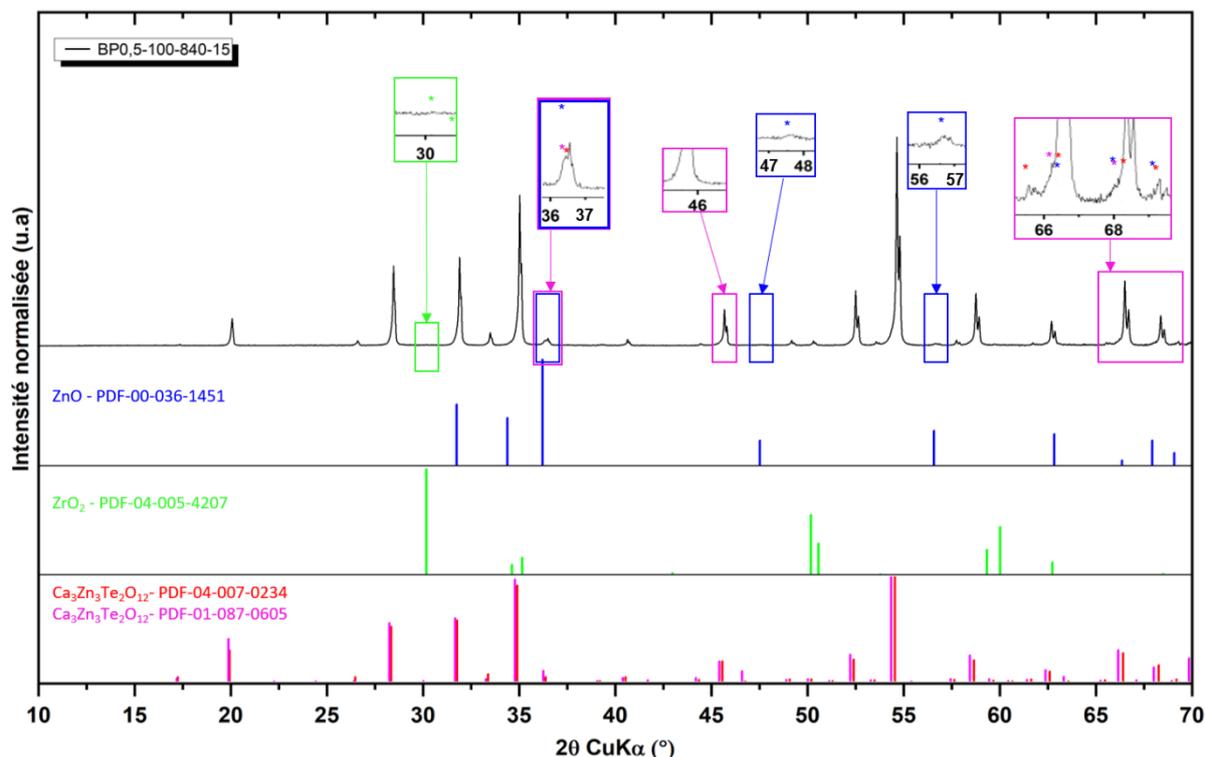


Figure III-29 : Diffractogramme des rayons X de la pastille BP0,5-100-840-15, composé de : très majoritairement de la phase cristalline recherchée $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ avec la fiche PDF-04-007-0234, mais également la fiche PDF-01-087-0605 indexant des pics de très faible intensité (encadrés roses) ; une phase secondaire de ZnO (encadrés bleus) ; une légère pollution en ZrO_2 (encadré vert).

Par ailleurs, des pics de faible intensité aux pieds des pics les plus intenses de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ sont perceptibles. En effet, la base de données comporte deux fiches correspondantes à la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. La fiche $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ -PDF-04-007-0234 ($a = 12,580 \text{ \AA}$ et $GE = I\alpha-3d(230)$), qualifiée de « Prototype à grande précision », que nous avons utilisée depuis la synthèse de la poudre. Et une autre avec un label différent, $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ -PDF-01-087-0605 ($a = 12,621 \text{ \AA}$ et $GE = I4132(214)$), qualifiée de « Faible précision ». Entre les deux, seul le paramètre de maille diffère légèrement. Ces pics apparaissent pour des essais de frittage BP0,5 plus longs et/ou à température de palier plus élevée.

La géométrie de la maille est la même (cubique), et il apparaît plus approprié de parler d'asymétrie de pic vers les bas angles 2θ : cette asymétrie se caractérise en fait par un gradient de paramètres de maille tous légèrement différents les uns des autres (et systématiquement plus grands que celui de la phase « Prototype »). L'origine d'un tel gradient peut être chimique (légère variation de la composition chimique) et/ou mécanique (présence de contraintes en lien avec le pressage uniaxial au sein du dispositif SPS) ; les



deux causes pouvant être corrélées. Par la suite, lorsqu'il sera nécessaire, les deux fiches JCPDS seront utilisées pour les indexations sur les diffractogrammes, afin d'aider à mettre en exergue cette question d'asymétrie des pics de Bragg de la Yafsoanite. Une comparaison des diffractogrammes de la poudre synthétisée et de l'essai SPS (d) permet de bien imaginer cette asymétrie de pic. En effet, l'élargissement du pic est très bien visible sur les bas angles comme le montre la Figure III-30 où les asymétries sont pointées par des flèches noires.

En guise d'exemple, la Figure III-29 présente le diffractogramme de l'essai (d) BP0,5-100-840-15, où ces pics supplémentaires sont les plus intenses. Des zooms angulaires ont été réalisés afin de mieux percevoir les changements (encadré en vert pour ZrO_2 , encadré en bleu pour ZnO et en rose pour la seconde fiche de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$).

Le Tableau III-2 recense par ailleurs les essais où les pics supplémentaires ($Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ -PDF-01-087-0605 et ZnO-PDF-00-036-1451) sont présents. Ces pics n'étaient pas présents dans les essais SPS NB et BP10, ce qui appuie l'hypothèse d'une légère modification de la structure cristalline lors du frittage SPS dans le cas d'une poudre broyée fortement.

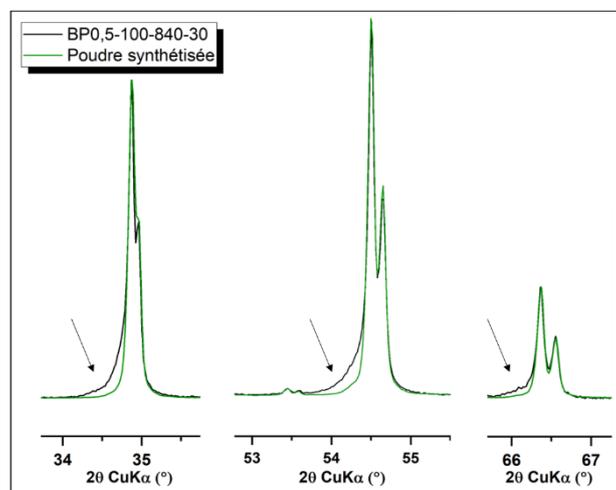


Figure III-30 : Zooms angulaires sur les diffractogrammes acquis sur la poudre synthétisée et sur l'essai SPS (d) BP0,5-100-840-15. Les intensités de chaque pic sont normalisées, ce qui permet de mettre en exergue l'asymétrie des pics vers les bas angles pointées par les flèches noires.

Tableau III-2 : Récapitulatif des pastilles SPS présentant (validé) ou non (case vide) des phases supplémentaires présentes dans la première colonne du tableau.

| | (a) BP0,5-100-800-0 | (b) BP0,5-100-800-30 | (c) BP0,5-100-840-0 | (d) BP0,5-100-840-15 | (e) BP0,5-100-775/5-800-0 | (f) BP0,5-100-710/5-800-0 | (g) BP0,5-100-670/5-800-0 | (h) BP0,5-100-750/5-800-0 |
|--|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Ca ₃ Zn ₃ Te ₂ O ₁₂ PDF-01-087-0605 | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ZnO PDF-00-036-1451 | ✓ | ✓ | | ✓ | | | | |

Comme l'indique le tableau précédent, les asymétries des pics apparaissent pour des essais de frittage BP0,5 plus longs et/ou à température plus élevée.

La présence de pics supplémentaires de ZnO est quant à elle aléatoire, c'est-à-dire qu'elle n'a aucune logique et ne semble pas dépendre des paramètres de frittage. Cela pourrait en revanche provenir d'un écart à la stœchiométrie de la poudre synthétisée, à cause d'une mauvaise réactivité de la poudre précurseur de ZnO. Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de reprendre l'étude sur la poudre synthétisée.

Retour sur la cristallinité de la poudre synthétisée

Remarque : L'analyse DRX conduite ici a été réalisée en employant un autre diffractomètre. Il s'agit d'un diffractomètre BRUCKER D8 Kalpa1, équivalent au D8 Advance Bruker (montage Bragg-Brentano), et équipé d'un monochromateur avant permettant la sélection de la raie K α 1. Ce diffractomètre permet d'éviter la contribution de la raie K α 2 qui peut s'avérer gênante au niveau des indexations, mais nécessite en revanche des analyses de plusieurs heures (contre 1h pour celui utilisé depuis le début de l'étude, pour une résolution similaire).

Le lot de poudre broyée (BP10mm-15min + BP0,5mm-4min) est analysé. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure III-31, où des pics de très faibles intensités peuvent correspondre à une phase d'oxyde de zinc. Les encadrés bleus les indiquent avec un zoom où des étoiles rappellent les positions des pics de Bragg des fiches JCPDS des phases cristallines.

Ainsi, la présence d'une phase de ZnO résiduelle suggère une réactivité de la poudre précurseur non optimale lors de la synthèse. Nous avons donc décidé d'élaborer un nouveau lot de Yafsoanite, en utilisant un autre précurseur d'oxyde de zinc. Il s'agit de ZnO, Aldrich Sigma, dont la taille des grains de poudre est inférieure à 100 nm, qui est stocké en boîte à gants pour limiter en particulier la réactivité avec l'humidité ambiante.



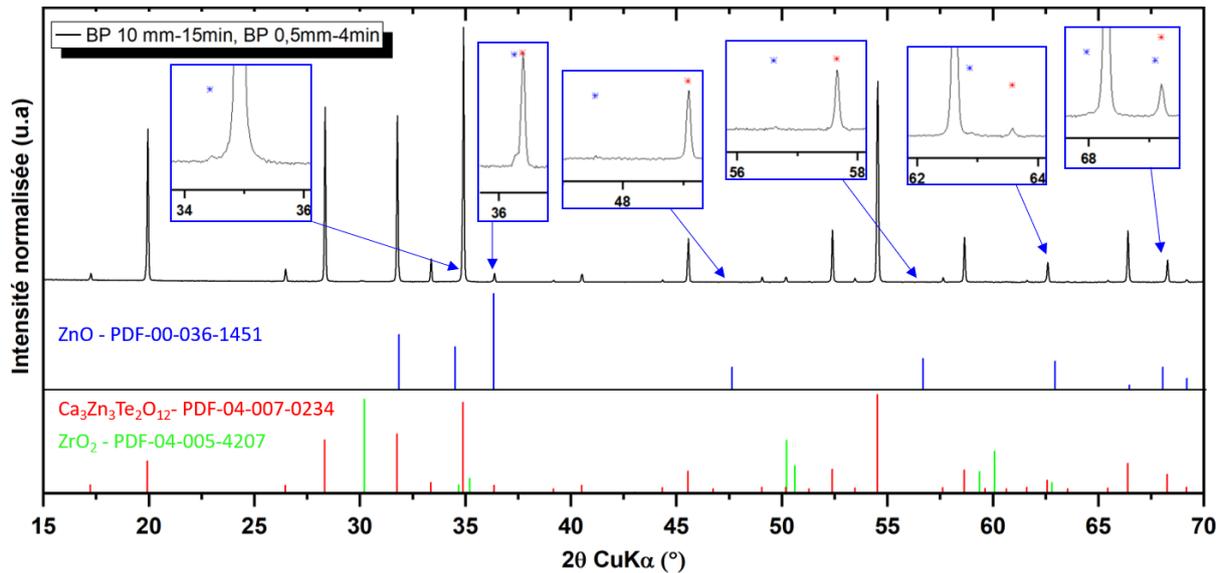


Figure III-31: Diffractogramme des rayons X (D8 Kalpha1) de la poudre broyée avec BP10-15min + BP0,5-4min, avec indexation des phases : $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, ZrO_2 et ZnO . Des zooms en bleu sont réalisés sur les pics de ZnO .

Synthèse de la poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ à partir d'un précurseur de ZnO nanométrique

Un nouveau lot de Yafsoanite est réalisé avec un autre précurseur d'oxyde de zinc. Celui-ci présente une distribution de taille de poudre inférieure au précédent, ce qui lui confère probablement une meilleure réactivité. La Figure III-32 montre effectivement une taille de petits agglomérats de poudre compris entre 100 et 200 nm.

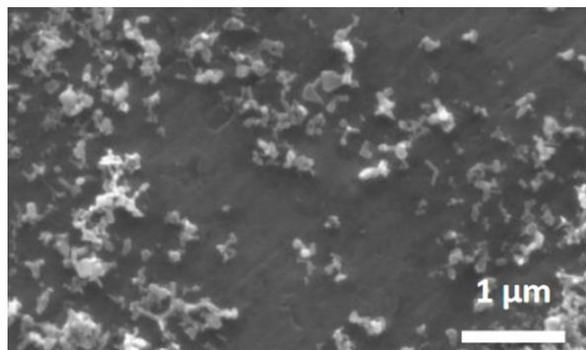


Figure III-32 : Image MEB précurseur nanométrique d'oxyde de zinc.

De la même manière qu'avec le lot précédent, le diffractogramme des rayons X de la poudre céramique broyée est réalisé et présenté en Figure III-33. Un zoom est fait sur la position du pic caractéristique de ZnO qui était le plus intense lors de la synthèse de la Yafsoanite à partir de l'autre précurseur de ZnO (Cf. encadré bleu entre 34 et 36°). Avec l'utilisation du nouveau précurseur, nous pouvons constater l'absence de ZnO . Cette réactivité accrue

permet donc à l'intégralité de la poudre ZnO de réagir avec les autres précurseurs pour former la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

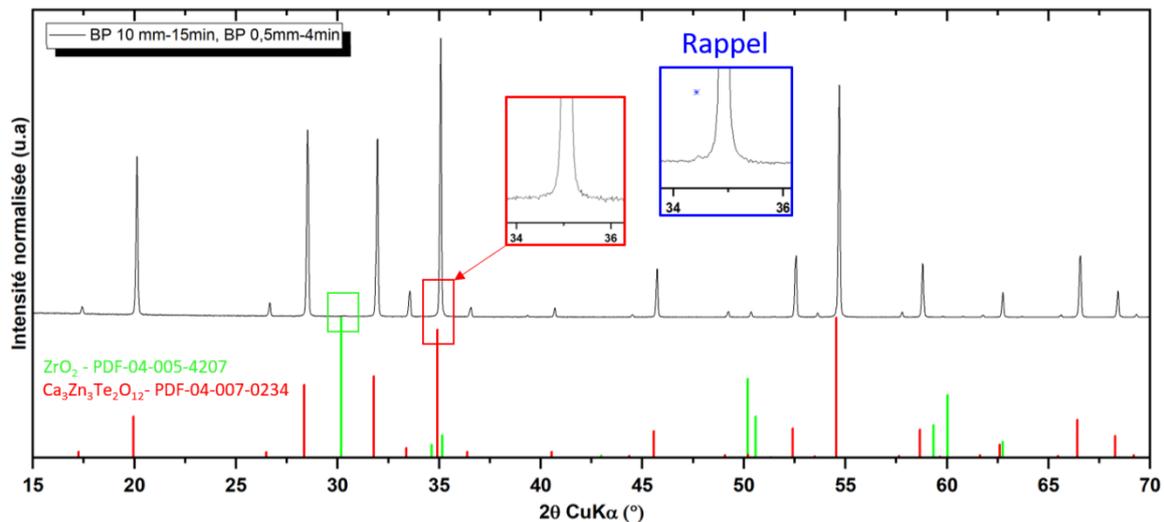


Figure III-33 : Diffractogramme des rayons X de la poudre synthétisée, avec le second précurseur de ZnO, après broyage et traitement thermique de 2 h à 1000°C. Les phases $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ et ZrO_2 sont indexables, mais pas ZnO, contrairement à la poudre avec le premier précurseur (rappel au pic le plus intense de ZnO dans l'encadré bleu).

La nouvelle poudre broyée est également observée en MEB. Les clichés obtenus sont présentés en Figure III-34. La poudre est de taille et de forme similaires à la précédente : agglomérée, multimodale. Les agglomérats sont compris entre 8 et 10 μm . Les grains de poudres sont eux inférieurs à 500 nm avec une forme homogène de cubes tronqués.

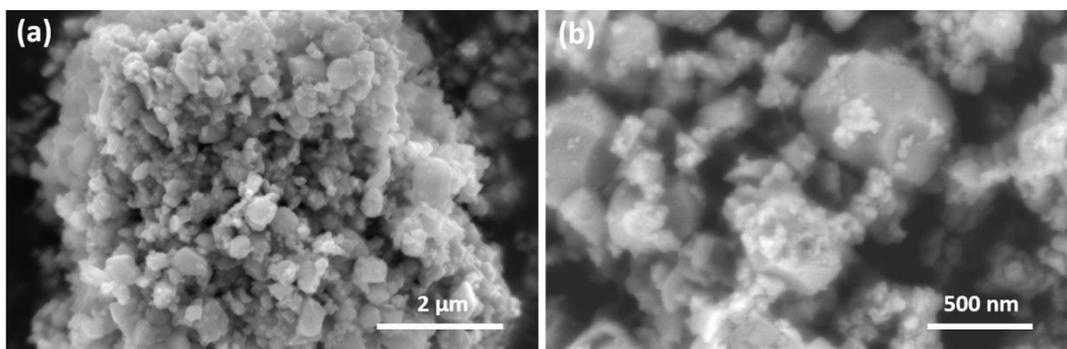


Figure III-34 : Clichés obtenus par MEB (en mode électrons secondaires (a), et électrons rétrodiffusés (b)), de la poudre céramique synthétisée à partir du second précurseur de ZnO puis broyée.

Essais de frittage avec la poudre synthétisée à partir du second précurseur de ZnO et broyée (BP10-15min + BP0,5-4min)

De nouveaux essais de frittage SPS sont faits à partir de cette nouvelle poudre céramique, pour être comparés aux précédents BP0,5. La présence de traces résiduelles de ZnO sera notamment scrutée. Les essais réalisés sont les suivants :



- (i) BP0,5-100-800-0-bis (idem que (a) BP0,5-100-800-0) ;
- (j) BP0,5-100-840-0-bis (idem que (c) BP0,5-100-840-0).

Les pastilles obtenues sont polies à 1 mm d'épaisseur, et placées sur du texte en Figure III-35. Visuellement, elles sont beaucoup plus foncées que (a) et (c) (Cf. Figure III-25 et Figure III-26), et le texte placé en-dessous est à peine visible. Par ailleurs, précédemment, à 800°C (avec 0 min de durée de palier), la poudre n'avait pas fritté, et il avait été nécessaire de monter à une température supérieure pour commencer à bien densifier. Avec cette nouvelle poudre, les deux pastilles finales ont bien densifié. Le changement du précurseur de ZnO a donc visiblement augmenté la réactivité de la poudre de Yafsoanite au frittage. En outre, leur diffractogramme ne présente pas de phase secondaire de ZnO. Par ailleurs, nous retrouvons l'asymétrie des pics de Bragg relatifs à la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$; asymétrie qui résulte donc de l'étape de frittage SPS, puisque le diffractogramme en Figure III-32, collecté sur la poudre, ne révélait quant à lui aucune asymétrie

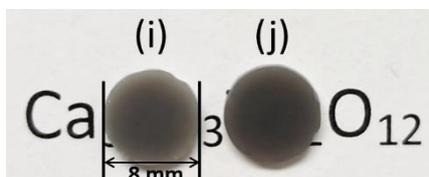


Figure III-35 : Photographie des pastilles frittées au SPS avec la poudre synthétisée avec le second précurseur de ZnO, et broyée BP10mm-15min + BP0,5mm-4min : (i) BP0,5-100-800-0-bis et (j) BP0,5-100-840-0-bis.

Leur transmission optique est représentée en Figure III-36. Sans surprise, la transmission dans le visible est moins élevée que pour tous les autres essais, avec 2,8% à 800 nm pour (j) BP0,5-100-840-bis. La valeur maximale de la transmission optique dans l'infrarouge est en outre de ~69,5% à ~3760 nm, ce qui est là aussi un peu inférieur par rapport à ce qui avait été mesuré pour les échantillons (a) et (c).

Globalement, les transmissions mesurées ici sont similaires à celles obtenues précédemment. A première vue, l'utilisation du second précurseur de ZnO n'apporte donc aucun changement au niveau des propriétés optiques de transmission de la lumière.

Finalement, l'utilisation du second précurseur de ZnO, augmente la réactivité de la poudre et permet de résoudre la présence de phase secondaire de ZnO observée avec la première poudre de Yafsoanite broyée. De plus, son comportement face au frittage SPS est différent, les conditions de frittage devront être optimisées (ex : diminution de la température de frittage).



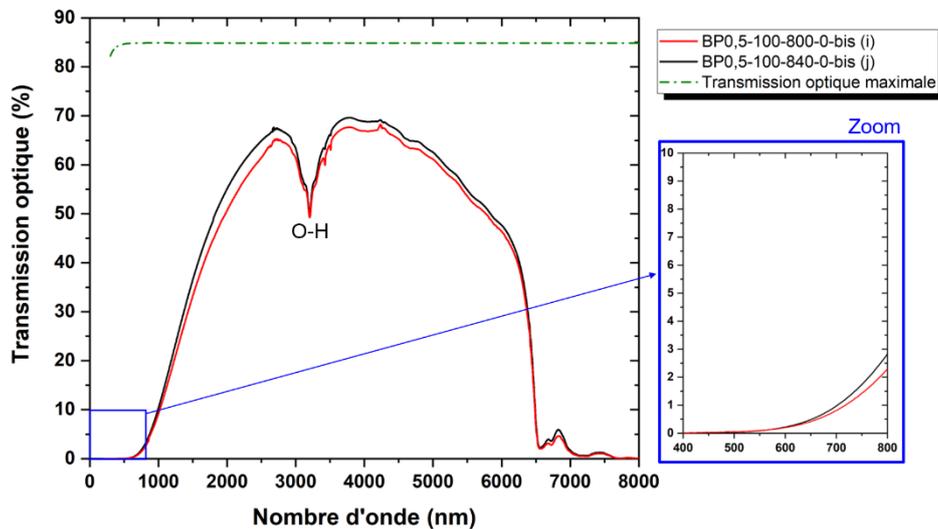


Figure III-36 : Transmission optique des pastilles frittées avec la poudre broyée BP10mm-15min + BP0,5mm-4min (second précurseur ZnO), et polies à 1 mm d'épaisseur. L'encadré bleu est un zoom sur le domaine du visible.

Observations MEB de la microstructure des pastilles BP0,5 (premier et second précurseur de ZnO)

Des pastilles sont observées en MEB : (c) BP0,5-100-840-0 et (j) BP0,5-100-840-0-bis qui ont chacune montré une transmission optique dans le visible légèrement supérieure par rapport aux autres pastilles réalisées avec les mêmes lots de poudre (respectivement avec le premier et le second précurseur de ZnO).

Tout d'abord, les observations sont faites sans métallisation et sans traitement de révélation. La Figure III-37 montre l'exemple de la pastille (c) BP0,5-100-840-0, où la porosité est nettement observable (< à 500 nm), et ce sur l'intégralité de l'échantillon. Avec cette porosité, la microstructure présente un aspect ressemblant à celui « d'une peau d'orange ». Sur les clichés 2 et 3, la microstructure présente un aspect fondu, c'est-à-dire une mauvaise distinction des grains et les joints de grains. Un traitement thermique de révélation sera nécessaire pour mieux les visualiser.

Cependant, il est déjà possible d'estimer la taille de la porosité : inférieure à 1 μm . De plus, des tâches de contraste chimique plus claires sont visibles et pointées par des flèches bleues (Figure III-37-2). Une analyse quantitative EDS est faite sur l'une de ces tâches, et indique la présence accentuée de l'élément Zr (Figure III-37-4). En effet, l'élément chimique zirconium (Zr) a une densité électronique moyenne plus lourde ($Z_{\text{Zr}} = 40$, $Z_{\text{Ca}} = 20$, $Z_{\text{Zn}} = 30$, $Z_{\text{Te}} = 52$). Une pollution par ZrO_2 a donc bien été induite lors de l'étape de broyage, comme le suggérait l'analyse DRX. Pour rappel, une analyse EDS avait été faite sur la poudre broyée (Cf. Figure III-15-c), mais aucune trace de pollution n'avait été démontrée par ce biais.



L'analyse EDS avait été réalisée à grandissement plus élevé, ce qui n'avait probablement pas permis d'évaluer la présence plus locale de Zr (et donc de ZrO_2). Par ailleurs, du carbone est aussi détecté. En effet, celui-ci peut être dû au frittage SPS réalisé en environnement graphitique, ou bien à une contamination de la surface de l'échantillon.

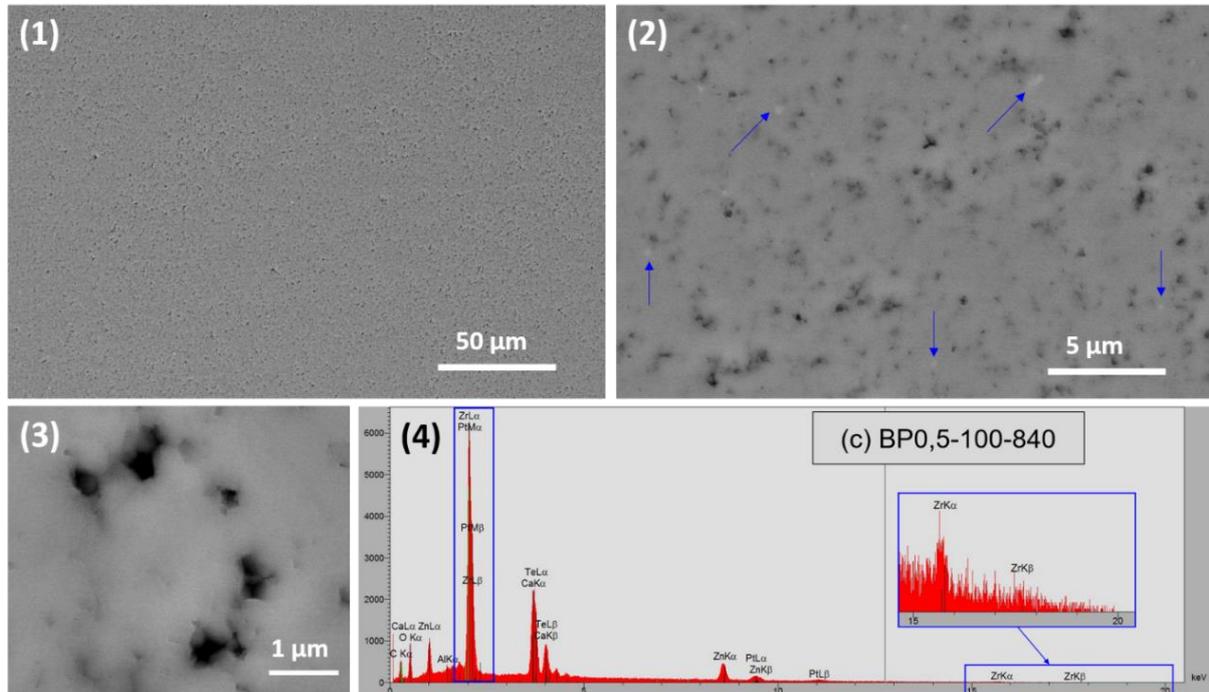


Figure III-37 : (1 à 3) Clichés obtenus par microscopie (électrons rétrodiffusés) de la pastille (c) BP0,5-100-840-0 **sans traitement de révélation thermique**. En (2) les flèches bleues pointent les tâches de contraste chimique plus clair. (4) Analyse EDS d'une de ces tâches, indiquant la présence accentuée de l'élément Zr : mise en évidence de la pollution par ZrO_2 .

Ensuite, un traitement thermique de révélation sous air, à 790°C (50°C en dessous de la température de frittage SPS) pendant 30 min avec une montée et descente en température de 10°C/min est appliqué sur les échantillons sélectionnés : (c) et (j).

Ces traitements thermiques sous air ont conduit à une décoloration totale des pastilles comme le montre la Figure III-38. Plus tard, nous reviendrons spécifiquement sur le traitement de décoloration qui sera mis en place (Cf. III.1.5.3). Comme c'était le cas avant, le texte est toujours distinguable à travers (c), et reste non visible à travers (j). Les échantillons sont observés en MEB : (c) BP0,5-100-840-0 (Figure III-39 de 1 à 3) et (j) BP0,5-100-840-0-bis (Figure III-39 de 4 à 6).

Les observations sont faites suivant les deux cas possibles, *via* les électrons rétrodiffusés (BSE) et les électrons secondaires (SE). En fonction de la qualité des images, certaines sont enregistrées en mode BSE (5 et 6), et d'autres en mode SE (de 1 à 4).



Pour rappel, en Figure III-22, étaient illustrés des clichés MEB d'une pastille frittée à partir de poudre NB. Celle-ci présentait des grains de tailles comprises entre ~80 nm, pour les plus petits, et ~800 nm pour les plus grands.

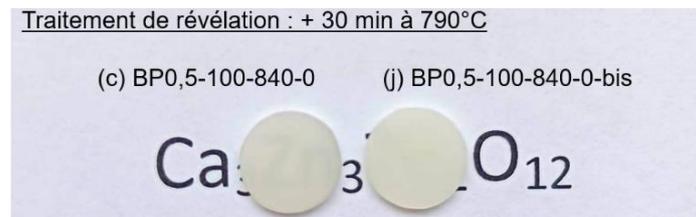


Figure III-38 : Photographies des pastilles (c) BP0,5-100-840-0 et (j) BP0,5-100-840-0-bis après le traitement thermique de révélation des joints de grains réalisé sous air à 790°C pendant 30 min (montée et descente 10°C/min).

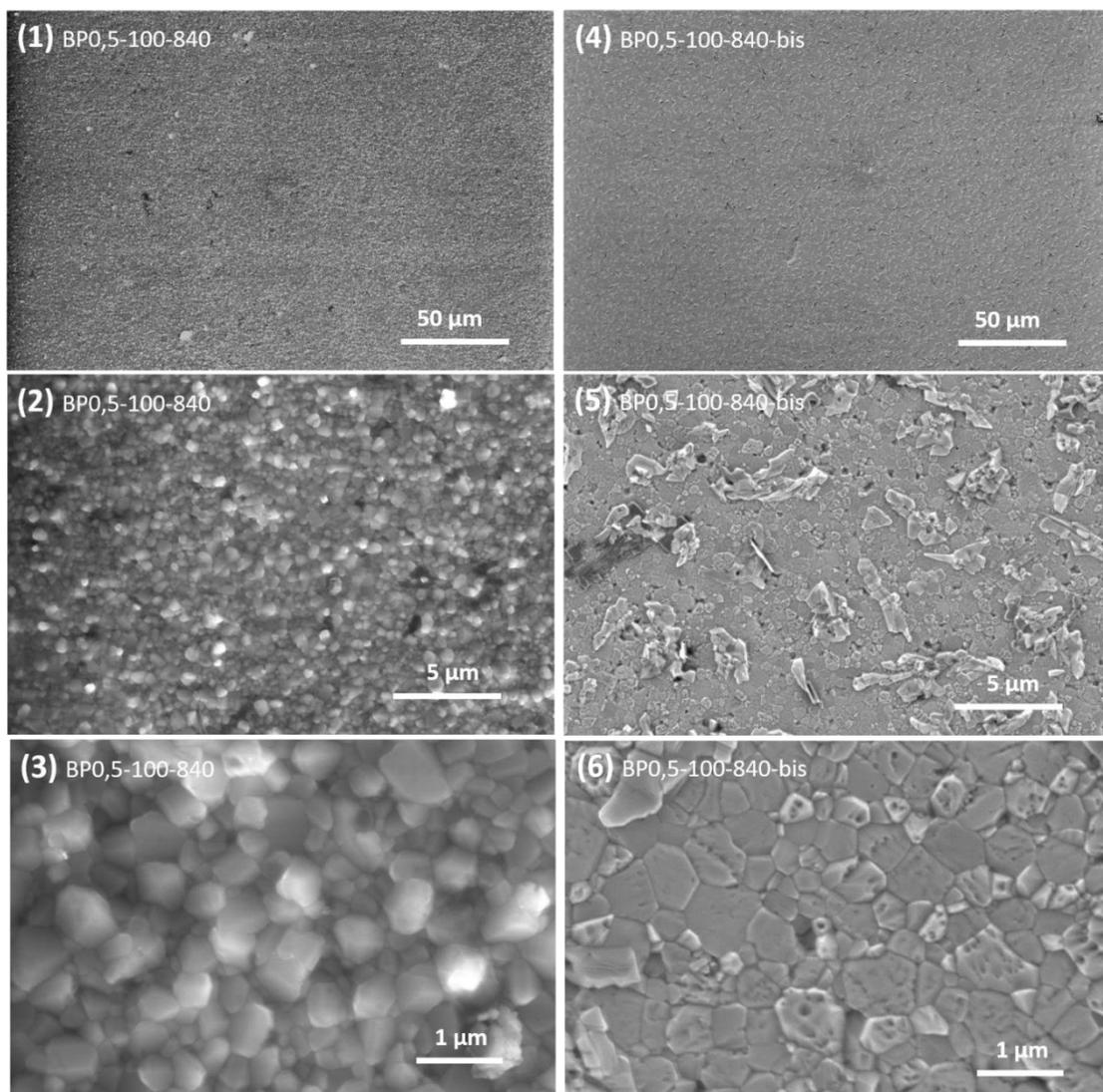


Figure III-39 : Clichés MEB après traitement thermique de révélation : (1, 2, 3) de la pastille (c) BP0,5-100-840-0 et (4, 5, 6) de la pastille (j) BP0,5-100-840-0-bis ; avec des grossissements

identiques. Certaines sont réalisées avec les électrons secondaires (1 à 4) et en électrons rétrodiffusés (5 et 6).

Maintenant, avec une poudre broyée BP0,5 et quel que soit le précurseur ZnO utilisé, les pastilles contiennent toujours de la porosité, mais de taille plus faible (< 500 nm). La taille des grains, elle, est comprise entre ~ 70 et ~ 900 nm pour les deux lots de poudre, ce qui reste équivalent à la pastille NB.

D'une part, il semblerait que l'échantillon (c) présente un aspect de surface plus « fondu » comparé à l'échantillon (j). De plus, la pastille (c) est composée de grains plus petits mais ayant bien grossis pendant le traitement thermique de révélation, diminuant ainsi la présence de porosité.

D'autre part, la pastille (j) présente des grains bien définis par des joints de grains peu larges, indiquant alors un échantillon nettement plus densifié. Toutefois, les clichés 4 et 5 montrent une présence de porosité plus importante pour l'échantillon (j) que (c) qui est majoritairement située aux joints de grains. Le cliché 6, montre également une présence de porosité intra-granulaire. En effet, les poudres synthétisées et broyées BP0,5 et BP0,5-bis, avaient montré la présence d'agglomérats, ce qui sous-entend la présence de porosité entre les grains de poudre dans les agglomérats (Figure III-15 et Figure III-34). Cette porosité se retrouve ici dans les grains des pastilles.

Par ailleurs, des excroissances de surface sont à noter (très visibles sur le cliché 5), mais peuvent être dues au traitement thermique de révélation des grains.

Finalement, les microstructures observées sont en accord avec les transmissions optiques mesurées : la pastille (c) BP0,5-100-840-0 réalisée avec le premier précurseur de ZnO est plus transparente que la pastille (j) BP0,5-100-840-0-bis, réalisée avec le second précurseur.

L'utilisation de ce nouveau précurseur de ZnO permet d'augmenter la réactivité et donc la densification des pastilles, mais avec davantage de porosité, ce qui créait donc plus de diffusion optique.

En parallèle de ces caractérisations, la densité volumique des pastilles a été mesurée. Certaines présentent des traces de phases secondaires de ZnO ($d_{\text{fiche JCPDS}} = 5,68 \text{ g/cm}^3$) et/ou de ZrO_2 ($d_{\text{fiche JCPDS}} = 6,08 \text{ g/cm}^3$) comme par exemple (d), ce qui engendre une densité légèrement plus élevée que les autres : $5,08 \text{ g/cm}^3$. Les densités volumiques des pastilles observées en microscopie sont les suivantes : $d_{(c)} = 5,06 \text{ g/cm}^3$ et $d_{(j)} = 5,02 \text{ g/cm}^3$. Toutes ces valeurs restent cependant du même ordre de grandeur, et leur différence peut s'expliquer par l'erreur expérimentale.



Finalement, la présence de porosité est en accord avec les phénomènes importants de diffusion de la lumière mis en évidence lors des mesures de la transmission optique. Il s'agit du facteur majeur limitant la transparence et également la densification des pastilles. Deux options pourraient permettre de réduire cette porosité :

- Soit réaliser un frittage supplémentaire post SPS, comme par exemple un frittage HIP ;
- Soit effectuer le frittage SPS à une pression plus élevée.

C'est cette deuxième option qui a pour l'heure été retenue. Cependant, il n'est pas possible d'appliquer une pression supérieure à 100 MPa sur les matrices en graphite en raison de leur propre résistance mécanique. Ce qui n'est pas le cas d'une matrice en carbure de tungstène, qui elle peut supporter plusieurs centaines de MPa et sera donc utilisée pour les essais suivants.

III.1.5.2. Frittage SPS sous air avec une matrice en carbure de tungstène (WC)

Afin de pouvoir appliquer une pression de frittage plus élevée, et tenter d'accroître la densification des céramiques finales, des essais de frittage ont été réalisés dans une matrice en carbure de tungstène (WC). Cette matrice, permet l'application d'une pression bien supérieure à 100 MPa.

Réalisation des essais de frittage SPS

Les premiers essais ont été réalisés au CIRIMAT de Toulouse, en collaboration avec Claude Estournes et Geoffroy Chevallier, sous atmosphère d'air (atmosphère envisageable avec cette matrice en WC, dans une certaine gamme de pression et de température toutefois), sur une poudre broyée à la première étape (BP10mm-15min) (essais suivants de (a) à (e)), avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 100°C/min. Ceux-ci ont été réalisés sous atmosphère d'air, puisque l'utilisation d'une matrice en WC le permet, et que le matériau que nous souhaitons fritter est un oxyde. Jusqu'ici nos essais étaient réalisés dans des matrices en graphite, avec lesquelles une atmosphère d'air n'est pas envisageable, c'est pourquoi il s'agissait d'une atmosphère d'argon.

Nous avons ensuite réalisé d'autres essais à Limoges avec cette matrice en WC, sur la poudre broyée au maximum BP0,5mm-4min. Réaliser un frittage sous air avec une matrice en WC engendre une forte oxydation de celle-ci lors des essais, ce qui engendre un démoulage des pastilles difficile et fragilise rapidement la matrice. Deux essais ont été conduits à Limoges : pour le premier, la pastille s'est délaminiée au démoulage (essai (f)), pour le second, la matrice a cassé durant le frittage.

Une photographie des essais suivants sont présentés en Figure III-40 :



- (a) BP10, 800°C-15min-100MPa-pression relâchée ;
- (b) BP10, 800°C-15min-300MPa-pression relâchée ;
- (c) BP10, 800°C-15min-200MPa-pression relâchée ;
- (d) BP10, 800°C-15min-200MPa-pression maintenue ;
- (e) BP10, 800°C-15min-200MPa-pression maintenue ;
- (f) BP0,5-100-800-15 avec 300 MPa et une pression maintenue.

Finalement, seulement deux d'entre eux sont relativement homogènes et non opaques. Il s'agit des essais (b) et (f) réalisés sous 300 MPa, c'est-à-dire la plus forte pression appliquée. Pour ces dernières pastilles nous retrouvons la coloration observée précédemment avec l'utilisation de la matrice en graphite. Les pastilles (a), (c), (d) et (e), sont quant à elles sous-frittées et donc blanches.

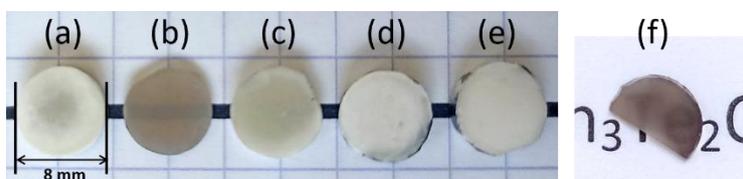


Figure III-40 : Photographies des échantillons frittés au SPS dans une matrice WC, à Toulouse (a) 800°C-15min-100MPa- pression relâchée, (b) 800°C-15min-300MPa- pression relâchée, (c) 800°C-15min-200MPa- pression relâchée, (d) 800°C-15min-200MPa-pression maintenue, (e) 800°C-15min-200MPa-pression maintenue, et à Limoges (f) BP0,5-100-800-15 avec 300MPa et une pression maintenue. Les pastilles sont polies à 1,0 mm d'épaisseur \pm 0,1 mm. (Les traces noires en bordures de (d) et (e) sont des restes de papyex).

Mesures de la transmission optique et de la densité volumique des pastilles

Leur transmission optique est mesurée et comparée à l'essai BP0,5-100-800-15 ((c) de la partie précédente) où la matrice en graphite était employée (Figure III-41). Les valeurs maximales de transmission optique des essais en WC sont : ~12 % à 800 nm et ~68 % à ~2630 nm, soit un niveau de transmission clairement supérieur dans le domaine du visible, et un niveau inférieur dans celui de l'infrarouge, qu'avec une pression de 100 MPa (matrice graphite). La coupure multiphonons démarre à une valeur de transmission identique. La bande d'absorption par les liaisons O-H est plus large mais semble un peu moins intense. L'utilisation de la matrice en WC, engendre une transmission optique du moyenne infrarouge (MIR : 4 -6,5 μ m) de la pastille fabriquée, plus élevée que pour une pastille élaborée avec une matrice en graphite. De plus, cette matrice en WC conduit à une transmission dans le domaine du visible légèrement plus élevée.



La densité volumique des pastilles (b) et (f) est évaluée par poussée d'Archimède à 5,02 et 5,03 g/cm³. Il ne semble donc y avoir strictement aucune évolution comparativement à tous les autres essais de cette étude, conduits en matrice graphite.

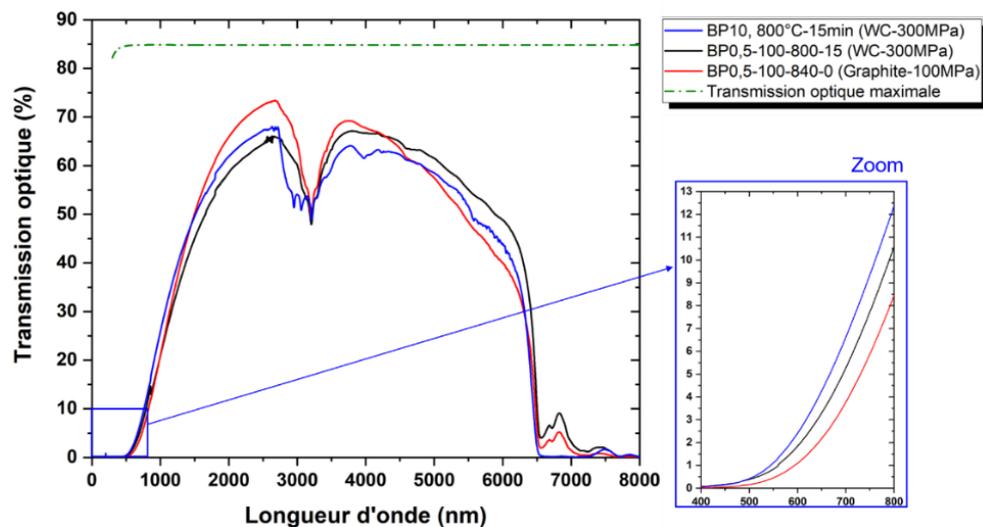


Figure III-41 : Transmission optique des pastilles frittées avec la matrice en WC sous air : (b) BP10,800°C-15min-300MPa ; (f) BP0,5-100-800-15, 300MPa ; et pour comparaison avec la matrice en graphite sous argon BP0,5-100-840-0 (1,0 mm d'épaisseur \pm 0,1 mm).

Analyse par diffraction des rayons X

Les deux meilleures pastilles (d'un point de vue homogénéité), (b) et (f), sont analysées par DRX. Leur diffractogramme des rayons X obtenu est présenté en Figure III-42. Tout d'abord, nous pouvons constater la conservation de la phase Yafsoanite. Celle-ci est quasi monophasée, avec uniquement des traces d'une phase secondaire de ZnO pour la pastille (b) BP10, 800°C-15min-300MPa-pression relâchée. Toutefois, seul le pic de Bragg à $2\theta \sim 56-57^\circ$ (encadré bleu), caractéristique de ZnO, est visible mais de très faible intensité.

D'autre part, concernant l'asymétrie des pics observée précédemment lors des essais SPS réalisés en matrice graphite, celle-ci est toujours présente pour l'essai réalisé avec un maintien de la pression jusqu'à la fin de l'essai de frittage (retour à 20°C), mais ne l'est plus du tout pour l'autre où la pression a été relâchée. Les zooms se trouvant en Figure III-43 ($\sim 53-56^\circ$) attestent de ces observations. Pour les essais avec la matrice en graphite, la pression était toujours maintenue. Il est donc envisageable que ce soit le maintien de la pression qui cause d'éventuelles distorsions de la maille et engendre cette asymétrie.

Finalement la cristallinité des pastilles est très équivalente à ce que nous avons pu obtenir avec la matrice en graphite.



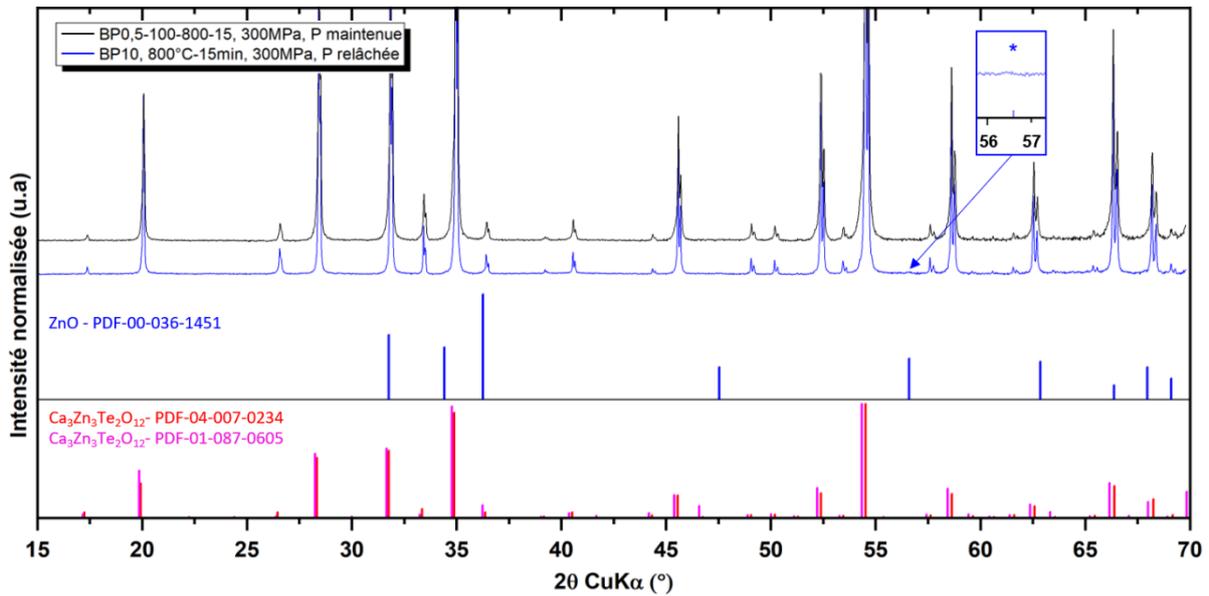


Figure III-42 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles frittées avec la matrice WC sous 300MPa : BP0,5-100-800-15, et BP10 800°C-15. Elles sont composées de : $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$; une phase secondaire de ZnO (encadré bleu) très faible et seulement présente pour une des pastilles.

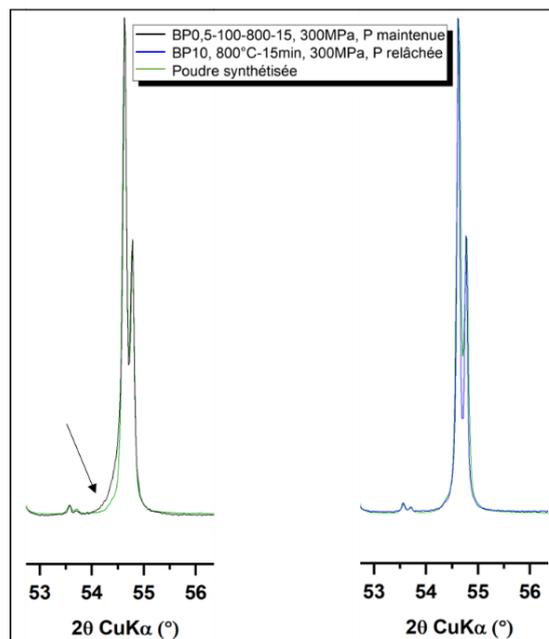


Figure III-43 : Zooms angulaires sur les diffractogrammes de la poudre synthétisée et des essais SPS (b) et (f) (matrice WC). Les intensités de chaque pic sont normalisées, ce qui permet de percevoir l'asymétrie des pics vers les bas angles pointées par les flèches noires.

Observations MEB d'une pastille densifiée en matrice WC

Le choix s'est porté sur la pastille (f) BP0,5-100-800-15 (300 MPa et une pression maintenue), puisque celle-ci semblait être visuellement plus homogène que (b) et qu'aucune phase secondaire de ZnO n'a pu être détectée par DRX.

Les observations MEB sont faites avant et après traitement thermiquement sous air de révélation des grains (Figure III-44 respectivement 1,2 et 3,4).

La microstructure de cette pastille est comparée à celles des pastilles réalisées avec la matrice en graphite (100 MPa). Avec une pression de 300 MPa, la taille de la porosité semble diminuée mais la distribution des pores semble équivalente. Des excroissances (grains semblant « sortir » de la surface des pastilles), sont également présentes suite au traitement thermique de révélation (clichés 3 et 4), comme il a déjà été observé dans le cas de l'échantillon BP0,5-100-840-0-bis.

Cependant, la fraction de petits grains est nettement plus importante, et celle des gros grains est beaucoup plus faible. La taille des grains de la céramique massive est en moyenne inférieure à 500 nm, pour beaucoup elle est même inférieure à 100 nm. L'utilisation de la matrice WC avec une pression isostatique de 300 MPa, permet de fabriquer des pastilles plus denses (la porosité ouverte semble diminuée (en taille)), limitant davantage le grossissement granulaire.

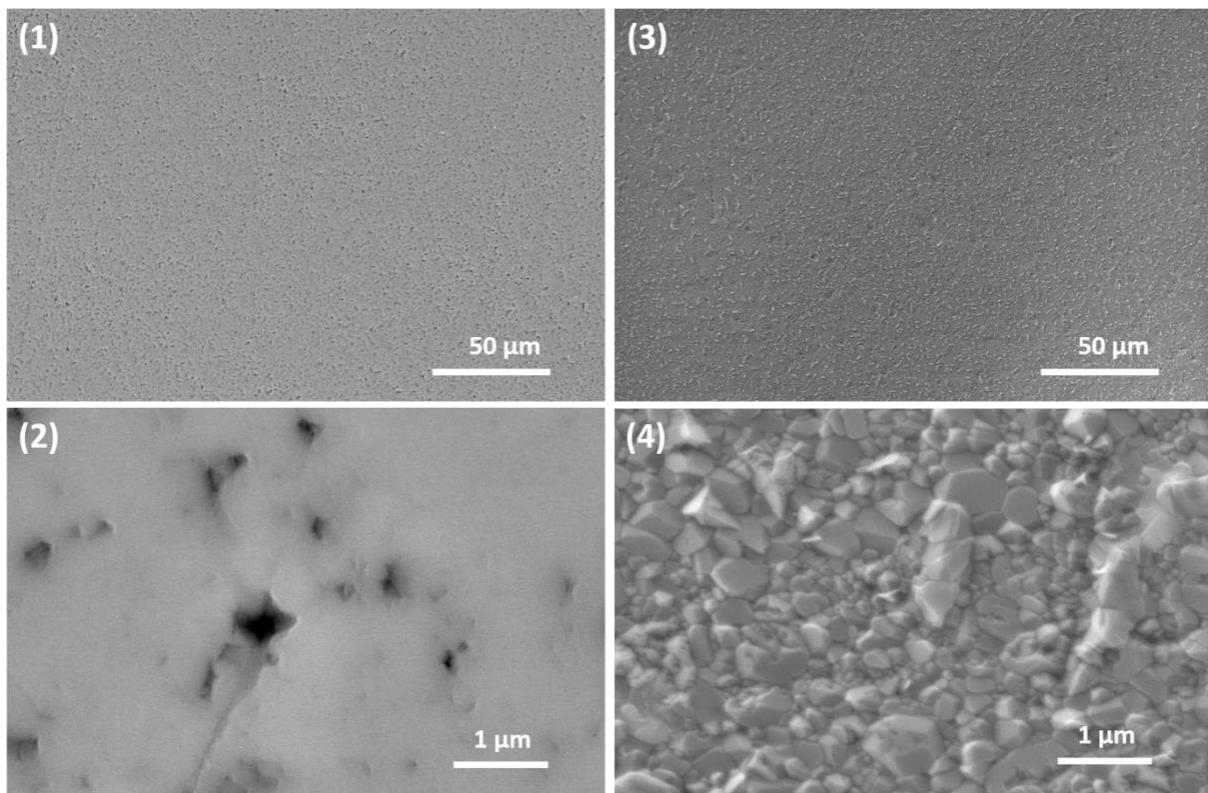


Figure III-44 : Clichés MEB (mode électrons rétrodiffusés) enregistrés sur la pastille (f) BP0,5-100-800-15 avant (1 et 2) et après (3 et 4) traitement thermique de révélation sous air (50°C en dessous de la température de frittage).

Finalement, l'utilisation de la matrice en WC a permis :

- D'améliorer un peu la transparence dans le MIR, entre 4 et 6,5 μm (même si la transmission maximale dans le NIR (proche infrarouge) est légèrement moindre par rapport aux essais avec la matrice en graphite) ;
- Et d'émettre une hypothèse sur la cause de l'asymétrie des pics : il s'agirait du maintien de la pression durant l'intégralité de l'essai (jusqu'au retour à 20°C).

En revanche, elle n'a pas permis d'éliminer complètement la présence de porosité avec une telle pression (300 MPa), même si la taille de cette dernière semble plus petite.

Il serait donc intéressant de poursuivre les essais avec la matrice en WC avec des pressions encore supérieures, telles que 400 ou 600 MPa. Mais aussi de tester d'autre atmosphère, comme l'argon. Par ailleurs, l'application d'un traitement thermique HIP pourrait venir compléter la densification de nos pastilles, comme suggéré précédemment.

III.1.5.3. Traitement thermique de décoloration des pastilles

Cette partie traite de l'élimination de la coloration des pastilles observée post frittage SPS. En effet, le traitement thermique de révélation des grains, engendre des pastilles blanches. Mais celui est réalisé 50°C en dessous de la température de frittage, ce qui est trop élevé car il conduit, comme nous avons pu le constater, à faire croître les grains et à créer des excroissances de ces grains en surface. Un traitement thermique de décoloration des pastilles nécessite donc d'être mis au point.

Plusieurs travaux ont montré que la fabrication de céramiques massives transparentes par frittage SPS conduisait très souvent à une coloration des pastilles. Coloration pouvant être causée par une contamination des échantillons au carbone [60], [61], [132], [176], [177]. La présence de carbone a d'ailleurs été prouvée par spectroscopie Raman [61], [176]. Ce fut le cas pour Morita et *al.* [176] qui ont fabriquées des spinelles MgAl_2O_4 colorées par frittage SPS ($T_{\text{SPS}} = 1300^\circ\text{C}$, 80MPa, 10°C/min). Pour éliminer la coloration de leurs céramiques, ils ont montré qu'en réalisant des post traitements thermiques sous air (de 1100°C à 1300°C pendant 1h), il était possible de décolorer totalement les pastilles, mais que cela limitait fortement la transparence optique. Ensuite, les auteurs indiquent qu'éliminer la coloration, ne signifie pas l'élimination totale de la contamination au carbone. En effet, il est très difficile de retirer le carbone encapsulé dans le cœur des matériaux. Avec le traitement thermique, le carbone se transforme en CO/CO_2 suite à une réaction avec l'oxygène et forment de nombreux pores le long des joints de grains [61], [176]. Par ailleurs, Sponchia et *al.* [179], décolorent leur céramique massive opaque noire de ZrO_2 fabriquée par frittage SPS à 1250°C, avec un post traitement de 12h à 1100°C sous air. La céramique devient blanche



opaque. Dans cette étude, ils n'évoquent pas la contamination au carbone, mais explique la couleur noire par la présence d'un sous-oxyde essentiellement avec des cations réduits et des lacunes d'oxygène abondantes, tandis que la céramique post-recuit est blanche car il s'agirait d'un oxyde sans lacunes et avec des cations seulement partiellement réduits.

C'est en se fiant à ces températures de post traitement, à savoir des températures comprises entre $T_{SPS} - 200^{\circ}\text{C}$ et T_{SPS} , que des tests de décoloration sur nos pastilles SPS obtenues avec la poudre broyée seront réalisés. Plusieurs tests dans des fours traditionnels (sous air) sont faits, en modifiant la température (600, 650 et 700°C) et également la durée du palier en température (de 1h à 10h). La température est sélectionnée et la durée de traitement optimisée. Par exemple, pour une température de 650°C , il était nécessaire de traiter la pastille 4h pour obtenir une décoloration homogène. Alors qu'à 700°C , 1h suffit et la couleur est identique jusqu'à 10h de traitement thermique. Ces exemples sont illustrés en Figure III-45. Finalement, le traitement thermique sous air de décoloration retenu est : 700°C pendant 1h.

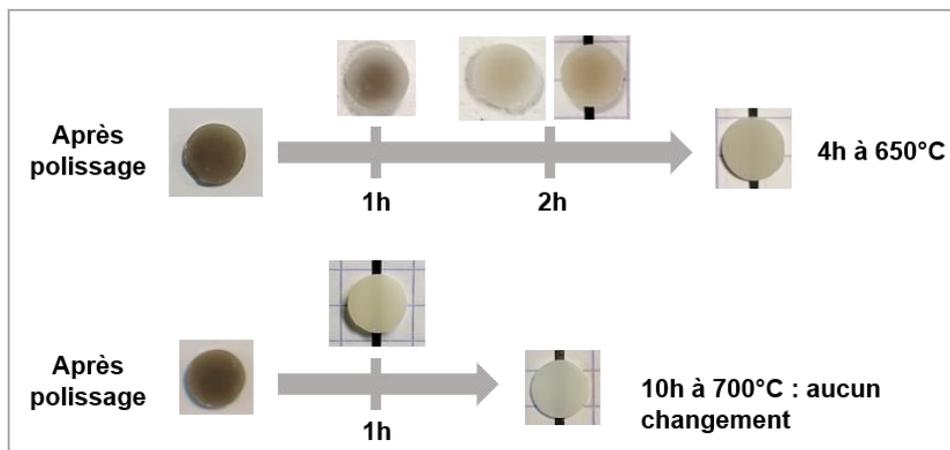


Figure III-45 : Photographies des pastilles lors des différents tests de décoloration à 650°C jusqu'à 4h et à 700°C jusqu'à 10h.

Le traitement thermique sélectionné est ensuite appliqué sur la pastille BP0,5-100-775/5-800-0 (Figure III-46-a). La transmission optique est contrôlée et présentée en Figure III-46-b. Aucun changement n'est observé jusqu'à 1800 nm. Au-delà, entre ~ 2500 et ~ 6500 nm, la transmission optique est clairement améliorée. Ceci permet de se rapprocher de la transmission optique maximale dans cette gamme de longueur d'onde. Au-delà de 6500 nm, la transmission optique est identique à celle mesurée avant le traitement thermique. D'un point de vue cristallinité, aucun changement n'est détecté par DRX, la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ est identique avant et après traitement thermique sous air.



Pour compléter cette étude de décoloration, il serait pertinent de réaliser une étude en spectroscopie Raman, afin d'évaluer la présence de carbone de type graphitique dans les pastilles avant et après traitement thermique sous air de décoloration.

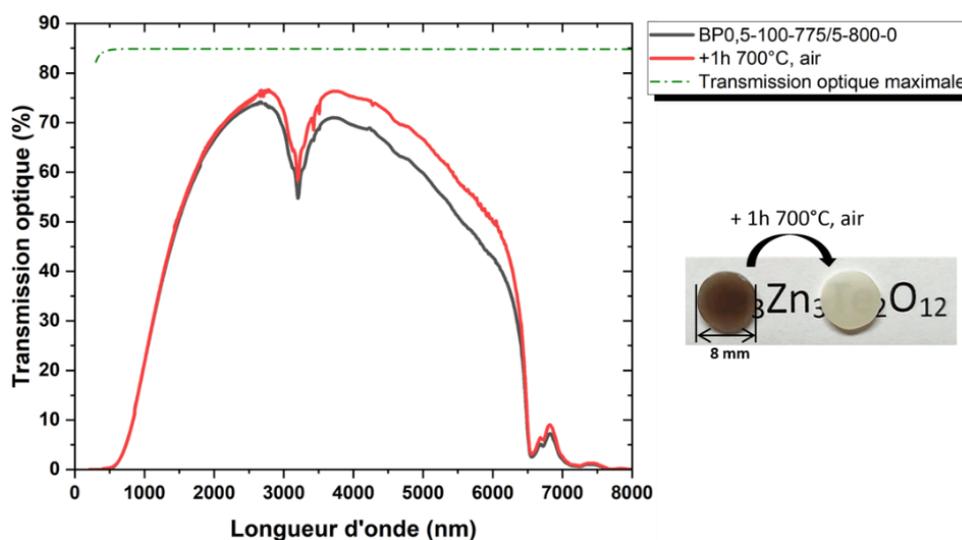


Figure III-46 : Transmission optique de cette même pastille post frittage SPS (noir) et après traitement de réoxygénation (rouge) (1,0 mm d'épaisseur ± 0,1 mm). Photographie d'un échantillon post SPS (BP0,5-100-775/5-800-0) avant et après traitement thermique de 1h à 700°C sous air, permettant l'élimination de la coloration.

III.1.5.4. Mesure expérimentale de l'indice de réfraction linéaire

Pour finir, l'indice de réfraction linéaire de la pastille BP0,5-100-710/5-800-0 (photographie en Figure III-26-f ; céramique $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ massive fabriquée avec une matrice en graphite sous 100 MPa et en atmosphère d'argon), qui fait partie des meilleures pastilles en terme de niveau de transmission optique, a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique, de la même manière qu'expliquée dans le chapitre II.

Les données expérimentales mesurées d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde sont représentées en Figure III-47 : il s'agit de ce que l'on appelle la dispersion chromatique de l'indice de réfraction. Cette dernière peut être modélisée suivant une loi de dispersion de type Cauchy. Ainsi, l'application de cette loi de dispersion ($r^2 = 0,9997$) a permis d'obtenir les valeurs des coefficients A, B, C et D permettant de « coller » au mieux aux données expérimentales $n(\lambda)$. Dans notre cas, l'indice de réfraction mesuré est $1,802 \pm 0,001$, pour λ qui tendrait vers l'infini.

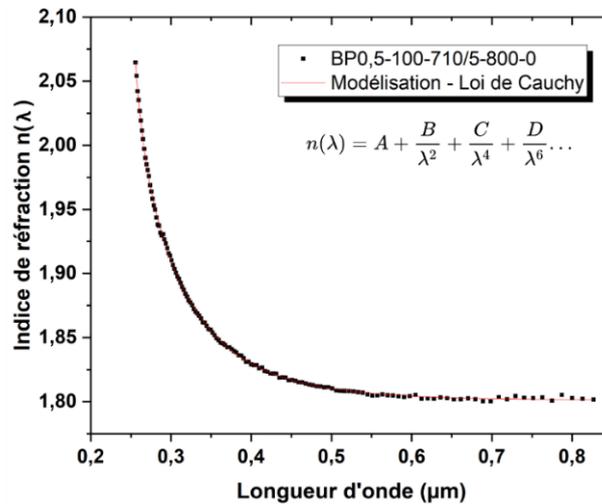


Figure III-47 : Mesure de la dispersion chromatique de l'indice de réfraction de la pastille BP0,5-100-750/5-800-0, avec la courbe de modélisation suivant la loi de Cauchy.

D'après la littérature, qui reste pauvre sur ce matériau, un document publié par *Mineral Data Publishing*, annonce un indice de réfraction linéaire de 1,800(5) mais sans préciser la longueur d'onde à laquelle la mesure ou la modélisation a été faite [141]. Notre valeur expérimentale est donc en excellent accord avec cette seule valeur référencée.

A l'aide de la relation simplifiée utilisant seulement cet indice (Equation I-8 : $T(\lambda) = \frac{2n(\lambda)}{n^2(\lambda)+1}$), il est possible d'avoir un ordre d'idée de la transmission optique maximale que pourrait atteindre $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. Avec $n = 1,802$, la transmission maximale est évaluée à 84,8%. D'après la Figure III-29, la transmission maximale de cette pastille est mesurée à 73,9% à ~2680 nm. Un écart de plus de 10 points demeure pour l'heure entre la théorie et nos résultats expérimentaux. Ceci peut s'expliquer par plusieurs points :

- La présence de porosité engendrant donc une diffusion optique ;
- Les traces de phases secondaires qui ont un indice de réfraction différent de la Yafsoanite. Ceci engendre l'existence de phénomène de biréfringence, ce qui est là encore source de diffusion optique ;
- La qualité du polissage et du parallélisme des faces des pastilles.

Finalement, la synthèse du grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ par voie solide, se montre énergivore et chronophage. Il s'est donc avéré intéressant de se diriger vers une synthèse en voie liquide, qui permettra d'éliminer toutes les étapes de broyage rencontrées avec la voie solide.



III.1.6. Vers une synthèse en voie liquide

Les matériaux de type grenat sont généralement obtenus par réaction à l'état solide à haute température. C'est l'objet premier de ce chapitre, avec une réaction entre trois précurseurs pulvérulents : deux oxydes (TeO_2 et ZnO) et un carbonate (CaCO_3). Après deux traitements thermiques sous air, et une étape broyage, cette voie génère une poudre agglomérée, polydisperse, non sphérique, mais tout de même inférieure à $1 \mu\text{m}$. De plus, quelques impuretés de broyage ZrO_2 , et parfois de ZnO ont pu être présentes dans les céramiques massives. La méthode de broyage utilisée, engendre même une réactivité de la poudre et colore les pastilles. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette coloration : pollution par le carbone, génération de lacunes d'oxygènes, réduction très partielle (voire infime) du Te^{6+} en Te^{4+} , pollution issue des billes et de la jarre de broyage en zircon. Pour un même cycle de frittage, les pastilles sont incolores lorsqu'elles sont fabriquées avec une poudre non broyée (surface spécifique faible). Tous ses points, sont des freins à la fabrication de céramiques massives hautement transparentes. Néanmoins, celles obtenues sont translucides, avec des transmissions dépassant 70% dans le proche infrarouge, mais sans amélioration notable rencontrée en faisant pourtant varier de nombreux paramètres. La synthèse par voie solide connaît alors des limites lorsque la poudre est destinée au domaine de l'optique, puisque les caractéristiques initiales de la poudre influencent grandement les propriétés de la céramique finale.

La poudre doit être idéalement constituée de particules submicroniques, sphériques, sans impureté ni agglomérat, et avec une dispersion granulométrique monodisperse. Une autre méthode de synthèse a donc été explorée lors d'un projet de stage de fin d'étude que j'ai partiellement co-encadré. Il s'agit de synthèse chimique par voie liquide, (co-précipitation / condensation), avec plusieurs agents précipitants testés. A l'issue de ce stage, une thèse a débuté en octobre 2022 pour poursuivre ces activités de synthèse par voie liquide.

Deux voies de synthèse sont ainsi développées, dont une qui est actuellement en phase de dépôt de brevet : cette méthode particulière ne sera volontairement pas présentée dans ce manuscrit de thèse. L'autre méthode, qui comme nous le verrons, utilise comme agent précipitant de l'hydrogénocarbonate d'ammonium ($\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$) sera en revanche présentée succinctement. Toutefois, toutes les informations détaillées en lien avec la réactivité chimique en solution ne seront pas fournies car cela ne correspond pas à mon expertise première et ne fut pas non plus le cœur de mes travaux. La poudre synthétisée sera analysée par DRX, sa distribution granulométrique sera établie par mesure de granulométrie laser et enfin cette poudre sera observée au MEB. Pour terminer, un premier essai de frittage SPS à partir d'une telle poudre obtenue par cette voie liquide sera réalisé et bien entendu comparé à ceux réalisés à partir de la poudre synthétisée par voie solide.



Synthèse de la Yafsoanite en voie liquide (agent précipitant : $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$)

Les précurseurs retenus pour l'étude de la synthèse d'une poudre de Yafsoanite par co-précipitation sont : des nitrates de calcium et de zinc hydratés $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (puretés > 99%), et l'acide tellurique $\text{Te}(\text{OH})_6$ (pureté > 99%). La base premièrement employée dans cette étude comme agent précipitant est l'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) (base faible), qui est utilisée par exemple pour la co-précipitation de matériaux type grenat, notamment du YAG [123], en partie car la présence des contre-ions NH_4^+ et HCO_3^- à la surface des grains de poudre limite leur agglomération.

La première étape de cette étude sur la co-précipitation consiste à observer le comportement des cations métalliques (Ca^{2+} , Zn^{2+} et Te^{6+}) neutralisés individuellement par l'agent précipitant, et d'observer la zone de pH dans laquelle ils précipitent. Pour cela, des suivis pH-métriques (non montrés ici) ont été réalisés avec NH_4HCO_3 , mais également avec de la soude (NaOH) (base forte), pour observer le comportement des cations sur une large plage de pH.

Des solutions incolores contenant chacune un cation Ca^{2+} , Zn^{2+} ou Te^{6+} sont préparées en dissolvant le précurseur dans une solution d'acide nitrique HNO_3 diluée à $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$, dans laquelle les nitrates sont complètement solubles. Il a été décidé de travailler avec une solution de tellure, tout en conservant les proportions stœchiométriques de la Yafsoanite : $\frac{n\text{Ca}}{3} = \frac{n\text{Zn}}{3} = \frac{n\text{Te}}{2}$. Le montage des suivis pH-métriques est présenté en Figure III-48-a.

La synthèse par co-précipitation, en utilisant la méthode directe (agent précipitant localisé dans la burette), est réalisée à température ambiante. L'agent précipitant est ajouté au goutte à goutte (avec un débit de l'ordre d'une goutte par seconde), au sein de la solution légèrement acide qui contient l'ensemble des trois cations métalliques aux concentrations suivantes : pour les cations Ca^{2+} , Zn^{2+} et Te^{6+} , respectivement, $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Ceci permet l'obtention d'un précipité qui sera laissé à maturer pendant une nuit (durée totale de la maturation de 15h). A l'issue de cette étape de maturation, la suspension sera alors filtrée par la méthode de la filtration sous-vide (ou filtration sur Büchner), et la poudre sera ensuite séchée à l'étuve à 90°C simplement pour accélérer le séchage (Cf. étapes décrites en Figure III-48-b). Cette étape n'a aucun impact sur la cristallisation du précipité. Celui-ci est de couleur blanche.

Les phases attendues lors des essais de co-précipitation par l'hydrogénocarbonate d'ammonium sont : CaCO_3 , ZnCO_3 et $(\text{NH}_4)\text{TeO}(\text{OH})_5$. Après l'étape de synthèse par co-précipitation, le but est de traiter thermiquement la poudre obtenue afin de faire cristalliser la phase Yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_6$, par réaction entre les phases contenues dans le précipité formé (étape de calcination).



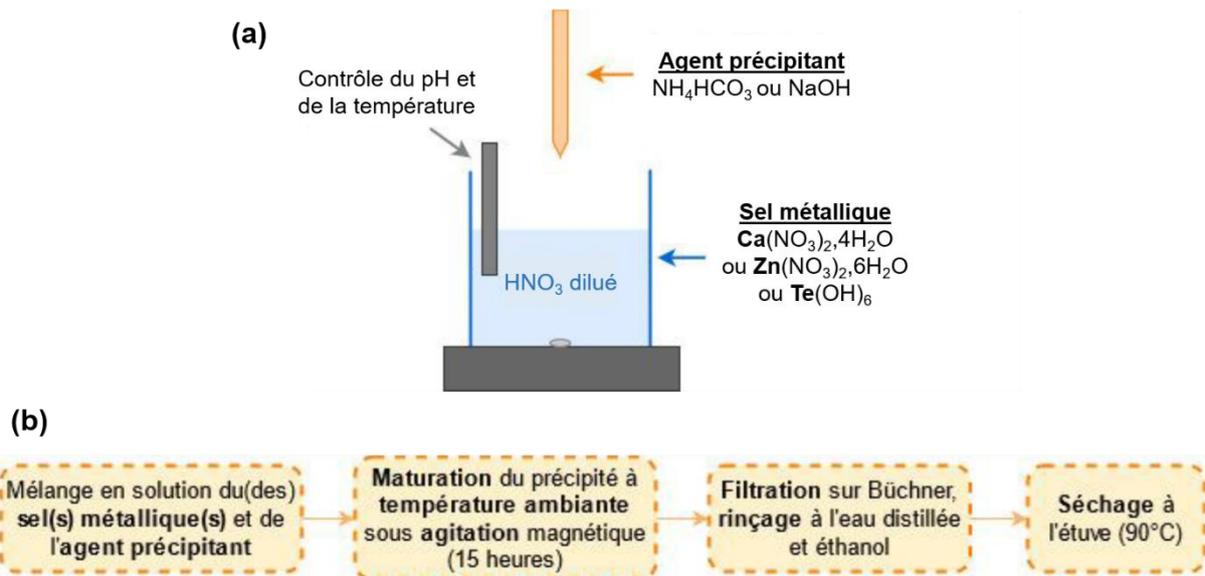


Figure III-48 : (a) Schémas de montage des suivis pH-métriques. (b) Etapes permettant l'obtention d'un précipité via la synthèse en voie liquide.

Caractérisations du précipité obtenu

Le précipité séché est finalement broyé à la main dans un mortier en agate, puis caractérisé par DRX pour déterminer la nature des phases cristallisées. La taille des grains de poudre brute obtenue est mesurée par granulométrie laser, et la poudre est également observée par MEB.

Tout d'abord, l'étude de la cristallinité montre que la poudre synthétisée à température ambiante est composée de la phase recherchée $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ représentée par des pics de Bragg beaucoup plus larges que la synthèse en voie solide, ce qui atteste des cristallites beaucoup plus petites. Ensuite, nous pouvons noter la présence d'une phase secondaire de calcite (CaCO_3), qui elle est bien cristallisée (pic principal fin à $\sim 29,4^\circ$) ; mais aussi d'une fraction volumique non négligeable de phase amorphe (Figure III-49). Une calcination sous air a donc été appliquée, sans être à température trop élevée pour limiter le grossissement de taille de la poudre, mais suffisamment élevée pour permettre d'éliminer CaCO_3 et de faire cristalliser la portion de phase amorphe. La poudre a été calcinée à plusieurs températures. Après 1h à 800°C sous air, la poudre calcinée présente trois phases cristallines : très majoritairement $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, en faible quantité CaCO_3 où l'on voit très bien que la proportion a quasiment disparue comparativement à la poudre synthétisée brute (pic de Bragg relatif à $2\theta = 29,4^\circ$, flèche verte), et la dagenaisite Zn_3TeO_6 en faible quantité (le pic de Bragg le plus intense est pointé par la flèche bleue). Il s'agit d'un autre minéral tellurate, où quelques articles traitent sa synthèse en voie solide [180]–[182]. Il reste également une faible proportion de phase amorphe (léger dôme localisé dans l'intervalle $12\text{-}22^\circ$), et celle-ci

semble équivalente à ce que nous avons pu obtenir post broyage en voie solide (Cf. Figure III-12). Ainsi, la présence de ces deux phases secondaires après la calcination à 800°C est la signature d'une réaction chimique non totale, et il est donc nécessaire de monter à plus forte température pour une meilleure réactivité. Après 1h à 900°C sous air, ces phases secondaires ne semblent plus être présentes (il demeure peut-être encore une faible contribution de Zn_3TeO_6 aux alentours de $2\theta \sim 35^\circ$).

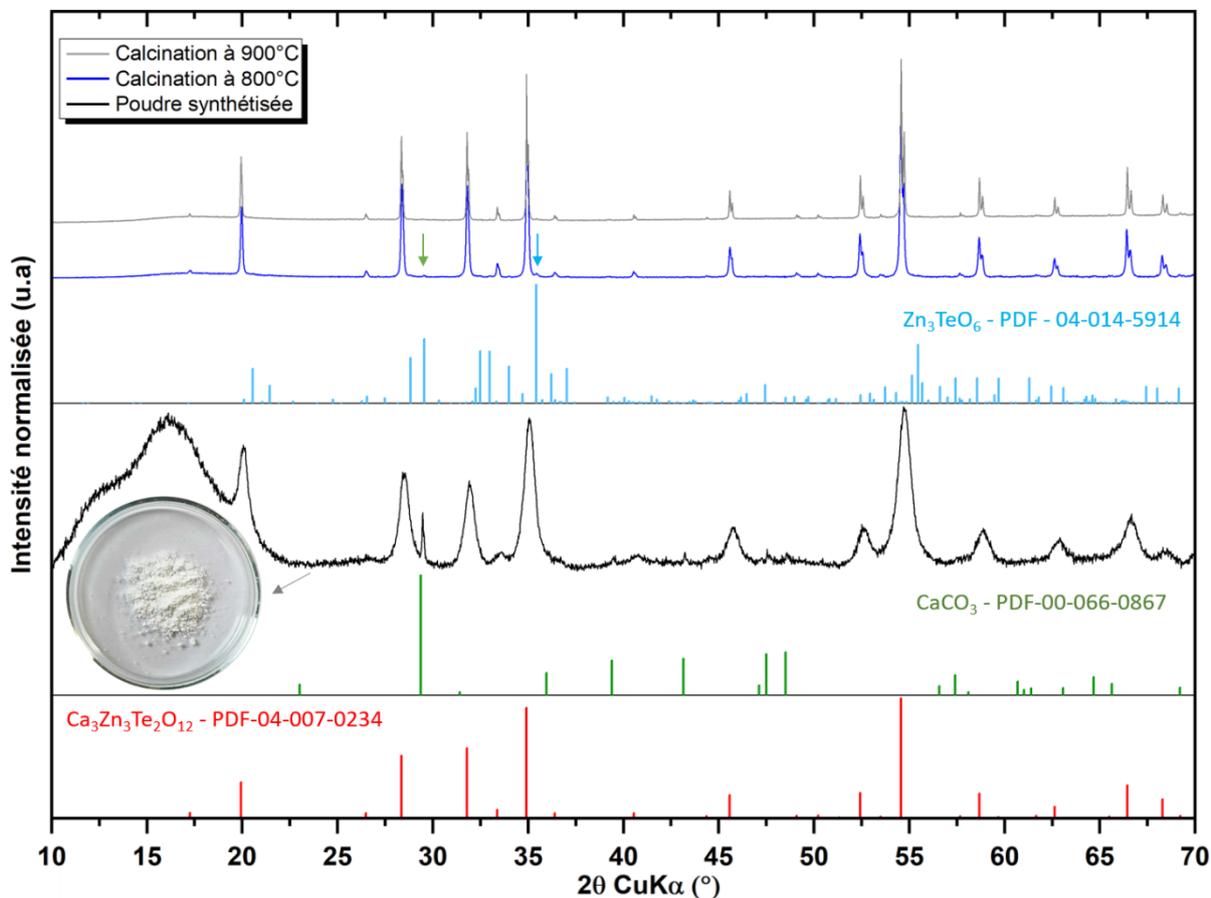


Figure III-49 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre synthétisée en voie liquide à température ambiante et après simple séchage à 90°C (noir), et après calcinations à 800°C (bleu) et 900°C (gris), avec les phases cristallines permettant leur indexation : $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, $CaCO_3$, et $Zn_3(TeO_6)$.

Photographie de la poudre brute synthétisée.

En parallèle, pour les poudres synthétisée et calcinée pendant 1h à 800°C, la taille des grains et leur morphologie sont analysées.

Dans un premier temps, les caractérisations par granulométrie laser de la poudre synthétisée en suspension présente un d_{50} (en nombre) de 0,1 μm (Figure III-50), et de 0,08 μm pour la poudre calcinée à 800°C après broyage manuel. Si l'on tient compte de l'erreur de mesure, nous pouvons dire que les granulométries en nombre sont équivalentes avant et après l'étape de calcination. De plus, les mesures granulométriques en volume des poudres



indiquent qu'après la calcination de la poudre une agglomération des grains de la poudre est toujours présente ($d_{50} = 4,5 \mu\text{m}$). Il s'agit là d'un résultat attendu. Ces valeurs sont équivalentes à celle obtenue après broyage de la poudre synthétisée par voie solide. Cependant la poudre synthétisée indique des agglomérats bien plus gros que la poudre calcinée, ceci à cause d'un broyage manuel post analyse moins efficace pour casser les gros agglomérats.

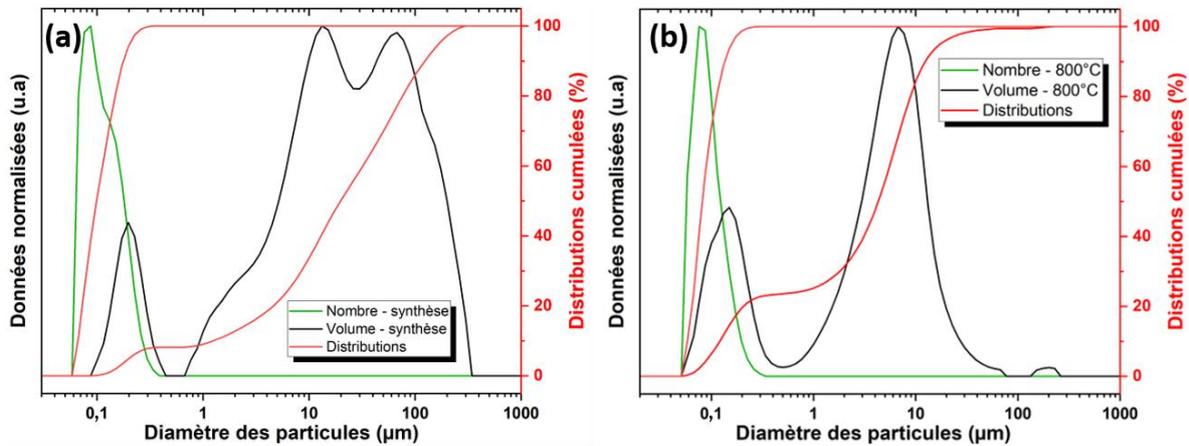


Figure III-50 : Granulométrie en nombre et en volume avec les courbes de distribution correspondantes : (a) de la poudre synthétisée par voie liquide, (b) après calcination à 800°C pendant 1h.

Dans un second temps, les poudres sont observées au MEB en utilisant le mode électron rétrodiffusés (Figure III-51).

Que ce soit avant ou après la calcination à 800°C, les grains de poudre obtenus sont sphériques. Avec des tailles en moyenne d'environ 200 nm (500 nm pour les plus gros grains) et composent des petits agglomérats de taille équivalente (d'environ 500 nm Cf. Figure III-51-b encart rouge), pour les deux poudres. La poudre calcinée contient également des grains de poudre plus gros, d'environ 1 µm comme le montre le cliché (d), mais ceux-ci sont rares. La granulométrie en volume et les clichés MEB, montrent la présence d'agglomérats plus gros, mais très peu comparé à la voie solide.

C'est donc de manière flagrante, que cette voie liquide permet de fabriquer une poudre de taille plus homogène que la voie solide ($d_{50} = 0,08 \mu\text{m}$ en nombre) même après broyage. De plus, les particules sont toutes sphériques.

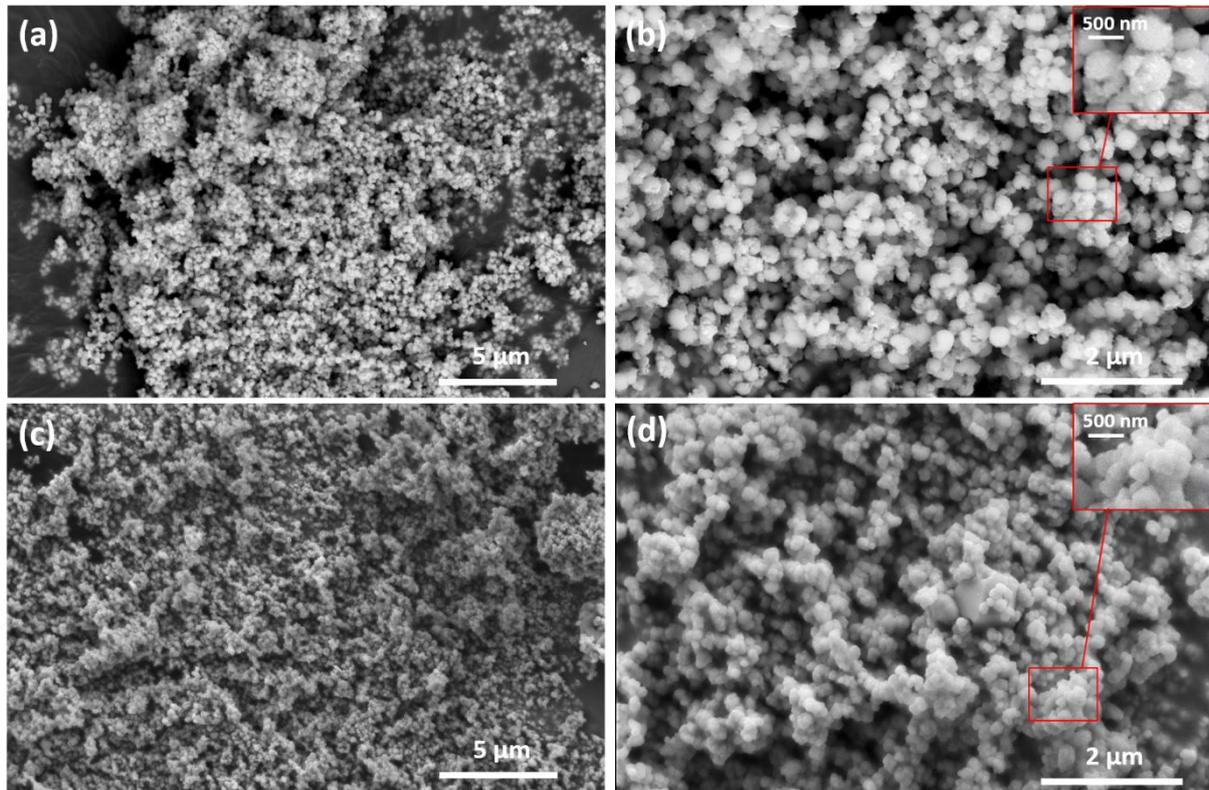


Figure III-51 : Clichés obtenus par MEB (électrons rétrodiffusés) sur : (a) la poudre synthétisée en voie liquide, (b) la poudre calcinée à 800°C-1h ; avec deux grossissements différents.

Essai de mise en forme par frittage SPS

Comme écrit précédemment, la présence des deux phases secondaires CaCO_3 et Zn_3TeO_6 après la calcination à 800°C est la signature d'une réaction chimique non totale. Un frittage SPS de cette poudre aura alors deux objectifs :

- Chercher à terminer la réaction chimique (élimination totale des phases secondaires) ;
- Et tenter de fabriquer une céramique massive de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ à minima translucide.

La poudre sélectionnée pour le premier (et le seul pour l'heure) essai de mise en forme est donc celle calcinée à 800°C. Elle comporte certes plus de phases secondaires que celle calcinée à 900°C, mais nous estimons que cette poudre sera suffisamment réactive pour que la synthèse se poursuive lors du frittage SPS et conduise à $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ monophasée. L'essai est réalisé dans les mêmes conditions que BP0,5-100-800-0-bis (0,6 g de poudre, matrice en graphite, 100 MPa, atmosphère d'argon), qui s'est avéré bien densifié.

Une pastille jaunâtre (très pâle) et opaque dans le visible, nommée VL-100-80-0 (VL pour voie liquide) est obtenue (Figure III-52-a). Plusieurs constats visuels peuvent être faits. D'une part, cet échantillon ressemble beaucoup à BP10-100-800-15, qui n'était pas assez fritté. D'autre part, il n'y a aucune coloration foncée, comme c'était le cas pour BP0,5-100-800-0-



bis, mais plutôt jaune/beige (Figure III-52-a). La coloration n'est donc pas causée par une réactivité de la poudre provoquée par une grande surface spécifique, mais probablement bien à cause d'une réactivité de la poudre causée par le broyage, ainsi qu'il a été suggéré lors de la comparaison des essais NB et BP0,5.

Pour les prochains essais, il est donc envisageable de porter cette même poudre calcinée à une température de palier SPS de 840°C, qui est la température de frittage ayant conduit à la densification la plus forte pour les essais de mise en forme de la poudre synthétisée par voie solide.

Après polissage à 1 mm, la transmission optique de la pastille SPS est mesurée (Cf. Figure III-52-b). Comme attendu, la transparence dans le domaine du visible est très faible, ~0,3% à 800 nm. Dans le domaine de l'infrarouge, elle demeure limitée à ~37% à 2510 nm. Plusieurs bandes d'absorption sont présentes : O-H et O=C=O. Celle de l'eau (O-H) déjà observée pour les essais en voie solide-solide, est beaucoup moins présente ici. Celle de CO₂ (O=C=O) piégé dans la pastille est probablement causée :

- Par les groupements carbonates issus des traces de calcite mise en évidence par analyse DRX après calcination à 800°C ;
- Et/ou l'environnement graphitique du frittage SPS. En effet, ce phénomène a déjà été rencontré au sein de travaux antérieurs du laboratoire IRCER [112].

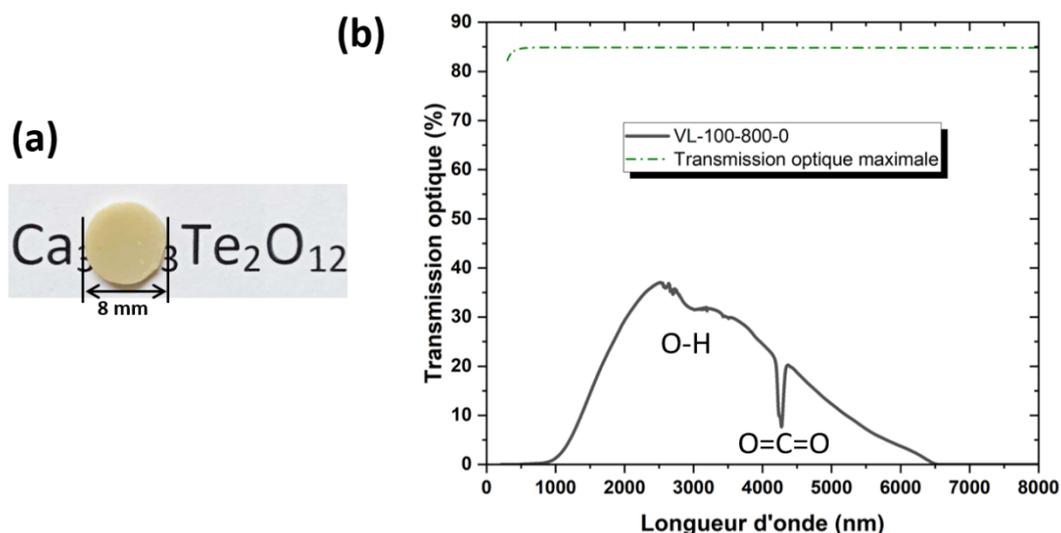


Figure III-52 : (a) Photographie de l'échantillon VL-100-800-0 fritté au SPS, à partir de la poudre réalisée en voie liquide et calcinée. (b) Transmission optique de cette même pastille ayant une épaisseur de 1,0 mm ± 0,1 mm.

La pastille obtenue après frittage SPS est également analysée par DRX et le diffractogramme correspondant est présenté en Figure III-53. Celui-ci est très proche de celui de BP0,5-100-840-15, avec la présence très majoritaire de la phase Ca₃Zn₃Te₂O₁₂, la

présence de ZnO qui s'est formé, et la présence d'un autre pic bien cristallisé vers 25,5° (encadré vert), et non identifié pour l'heure.

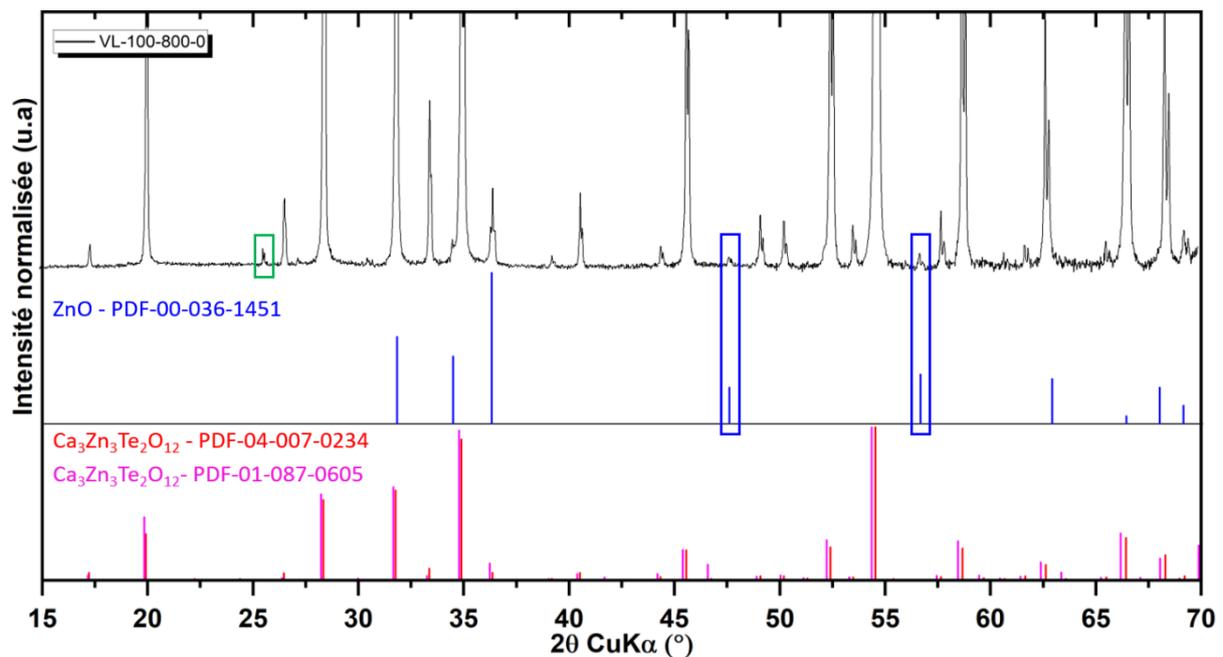


Figure III-53 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS fabriquée avec la poudre synthétisée en voie liquide et calcinée à 800°C. Les encadrés bleus indiquent la présence de ZnO, et l'encadré vert de la phase non identifiée.

Le frittage SPS d'une poudre obtenue par voie liquide dont la méthode de synthèse est pour l'heure encore non optimisée, a permis de tester la réactivité de la poudre à un frittage sous argon et sous pression. La poudre calcinée contenait des impuretés (CaCO_3 et Zn_3TeO_6 , mais conduit à une céramique proche de celle fabriquée à partir de la voie solide (d'un point de vue cristallinité). Par ailleurs, il s'avère que les problématiques finales sont très proches : présence de ZnO qui s'est formé lors du frittage, présence de la distorsion d'une proportion de la Yafsoanite (indexation par les deux fiches JCPDS). Sur d'autres aspects, la qualité de la poudre synthétisée en terme de granulométrie et de morphologie, semble déjà remplir le cahier des charges que nécessite une poudre pour le domaine de l'optique.

La thèse en cours, a actuellement montré qu'il était possible d'obtenir une poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ monophasée, à travers une voie chimique légèrement différente de celle utilisée pour la poudre étudiée ici (utilisation d'autre agent précipitant). Cette nouvelle voie de synthèse, pour laquelle un dépôt de brevet est en cours, est très prometteuse.



III.2. Elaboration, caractérisations et mise en forme d'une céramique grenat dopée aux ions Ce^{3+} avec compensateur de charge Na^+ : $\text{Ca}_{3-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$

III.2.1. Synthèse de céramiques dopées (voie solide) et mise en forme par frittage SPS

III.2.1.1. Synthèse de poudre dopée à partir d'une réaction par voie solide

En parallèle de l'étude de frittage de la céramique massive non dopée $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, des essais de dopage au Cérium III+ sur ce grenat sont réalisés. Comme annoncé dans le premier chapitre, cette structure grenat a déjà été synthétisée sous forme pulvérulente et dopée par des ions terres rares. Les propriétés de photoluminescence ont notamment été étudiées avec l'insertion des ions suivants : l'euporium III+ (Eu^{3+}) [10], le dysprosium (Dy^{3+}) [9] et le samarium (Sm^{3+}) [12], dans les deux cas avec compensateur de charge au sodium (Na^+) puisque ces TR vont substituer du calcium (Ca^{2+}), et un co-dopage d'euporium et de bismuth (Eu^{3+} et Bi^{3+}) [11].

Notre choix s'est porté sur un dopage au cérium III+ afin de conférer à ce grenat des propriétés d'émission aux longueurs d'onde du jaune ou proche, et ce, à des fins de réalisation de nouveaux matériaux inorganiques intégrés dans des dispositifs émetteurs de lumière blanche. En effet, la combinaison d'une excitation dans le bleu, et de l'émission dans le jaune du Ce^{3+} , permettra de générer une lumière blanche [170]. La scintillation (conversion d'un rayonnement ionisant (rayons X, γ) en lumière visible) correspondra à un autre domaine d'application envisageable pour le grenat dopé Ce^{3+} [119].

Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de substitution du Dy^{3+} [9] et Sm^{3+} [12]. En substituant un ion Ca^{2+} par un ion chargé III+, il y a un déficit de charge, c'est pourquoi une compensation de charge électronique est nécessaire et a été faite avec du Na^+ . Les auteurs réalisent leur synthèse de poudre en voie solide, à 1050°C sous air respectivement pendant 12h et 10h, avec les précurseurs suivants : TeO_2 , CaCO_3 , ZnO , Na_2CO_3 et Dy_2O_3 ou Sm_2O_3 . Le cérium existe sous forme d'oxyde, au degré d'oxydation III+ (Ce_2O_3), et également au degré d'oxydation +IV (CeO_2) qui est le plus stable. **Le précurseur de cérium sélectionné, que nous avons utilisé pour la plus grande partie de nos essais, est donc un carbonate de cérium (III+) hydraté : $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$,hydraté.**

Caractérisation du carbonate de cérium (III+) hydraté : $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$,hydraté

Le carbonate commercial est noté $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sans indication sur la valeur de x. Or pour les pesées des quantités de matière, il est nécessaire de connaître précisément cette valeur. Pour cela, nous avons caractérisé le carbonate de cérium (III+) hydraté avec une analyse thermogravimétrique ATG et une analyse DRX.



Dans un premier temps, l'ATG est réalisée sous air, jusqu'à 750°C avec une rampe en température de 10°C/min. Celle-ci est présentée en Figure III-54. Comme attendu, deux pertes de masses sont visibles et identifiables. Une première, de 50°C à ~170°C correspondante à la déshydratation (-18,7%), et la seconde de ~170°C à ~500°C correspondante à la décarbonatation (-17,0%). C'est cette première perte de masse en eau qui nous intéresse, elle représente une perte de masse de 18,7%. En considérant que la masse molaire du carbonate non hydraté ($M_{\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3} = 460,3 \text{ g/mol}$) correspond à 81,3% du carbonate hydraté, nous pouvons déduire que la perte de masse causée par la déshydratation (18,7%) correspond à ~105,9 g/mol, soit ~5,9 molécules d'H₂O. Nous disposons donc d'un carbonate de cérium (III) hexahydraté ($x = 6$).

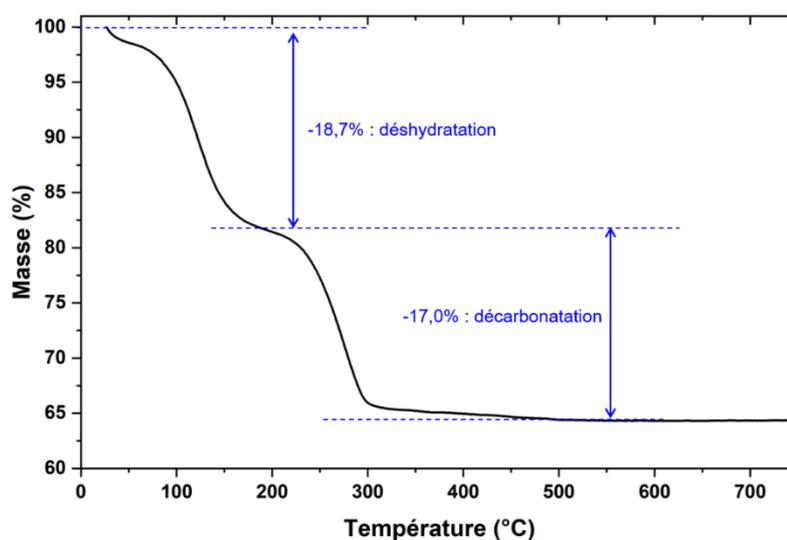


Figure III-54 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du précurseur carbonate de cérium hydraté $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Concernant la seconde perte de masse (17,0%), celle-ci ne correspond pas à l'intégralité des carbonates contenus dans le précurseur. Si la décarbonatation avait été totale, la théorie nous prévoit qu'il y aurait dû y avoir une perte de masse finale de 42,2 % et non de 35,7 % (rapporter à l'échelle de la masse molaire, il semble manquer l'équivalent d'une ½ mole de CO₂ qui n'a pas été dégagée). Le cycle thermique sélectionné n'intégrait donc pas une température maximale suffisante pour atteindre la décarbonatation complète. Il serait ainsi intéressant de réaliser une seconde ATG avec une température plus élevée, jusqu'à 900°C par exemple.

Toutefois, cette analyse thermique nous a permis de déterminer le facteur x (ce qui constituait le point important), et nous pouvons considérer le carbonate suivant : $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dans un second temps, nous vérifions la phase cristalline du carbonate de cérium hydraté. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure III-55. Malheureusement, aucune fiche



JCPDS de $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'existe dans la base de données. En revanche, le diffractogramme peut être indexé avec la fiche phase cristalline JCPDS de la phase cristalline $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (PDF-04-018-8441). Néanmoins, les rapports d'intensité de cette fiche ne correspondent pas totalement à celles de la poudre. De plus, nous avons remarqué que le précurseur contenait aussi initialement une faible proportion d'oxyde de cérium (CeO_2), c'est-à-dire composé d'ions cérium au degré d'oxydation +IV. Par ailleurs, il semblerait qu'une phase amorphe soit présente et représentée par un dôme entre 12 et 22°.

C'est pourquoi, en parallèle de l'analyse DRX du précurseur, une faible quantité de ce dernier a été traitée à 200°C pendant une nuit (12h) sous air, pour chercher à tester l'oxydation éventuelle de l'élément cérium sous conditions « légèrement oxydantes » (uniquement 200°C). Cette poudre traitée est également analysée par DRX, où la formation d'un dioxyde de cérium +IV (CeO_2 -PDF-04-016-4361) est clairement mise en évidence (Figure III-55). Ceci atteste de la forte sensibilité du précurseur de carbonate de cérium hydraté face aux conditions oxydantes : il est extrêmement facile d'oxyder le Ce^{3+} en Ce^{4+} . Ce diffractogramme des rayons X nous permet de bien d'identifier la position des pics de Bragg relatifs au dioxyde de cérium (i.e. présence d'ions Ce^{4+} provenant de l'oxydation des ions Ce^{3+}). Ce qui servira de référence pour détecter une éventuelle oxydation du cérium dans les poudres résultantes de nos essais de dopage.



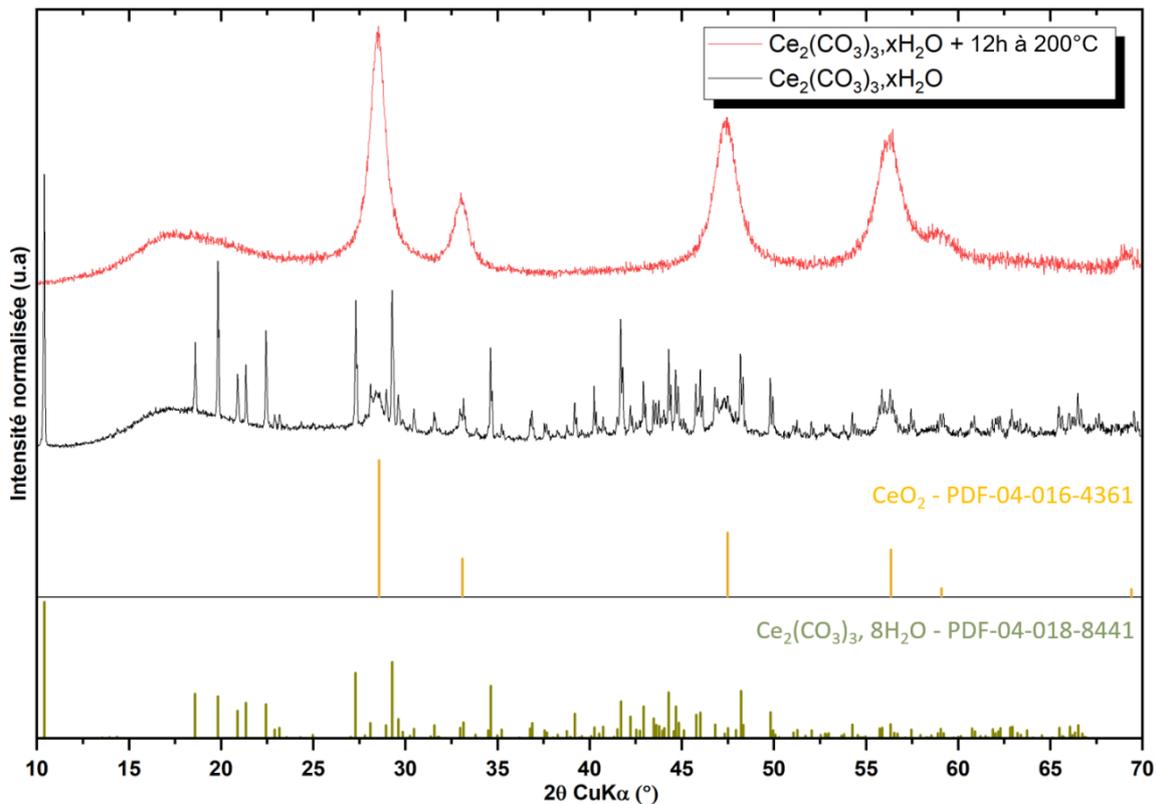


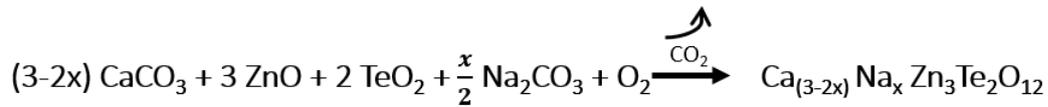
Figure III-55 : Diffractogramme des rayons X du précurseur de cérium $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avant et après traitement à 200°C sous air pendant 12h. Les fiches JCPDS permettant les indexations sont CeO_2 -PDF-04-016-4361 et $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -PDF-04-018-8441.

Pour le dopage, différentes problématiques se posent à nous : conserver le bon degré d'oxydation Te^{6+} du tellurate, et conserver le degré l'oxydation III+ du cérium. Ces deux problématiques sont délicates à concilier. D'une part, la synthèse doit être réalisée en environnement oxydant, pour fabriquer un matériau tellurate (Te^{6+} seul, sans valences mixtes Te^{6+} et Te^{4+}), et apporter la quantité d'oxygène nécessaire à la structure grenat (même problématique que dans la partie I de ce chapitre). D'autre part, la synthèse doit être réalisée en environnement suffisamment réducteur pour éviter au Ce^{3+} de s'oxyder en Ce^{4+} , qui est l'ion du cérium le plus stable, mais qui ne présente aucune propriété de luminescence.

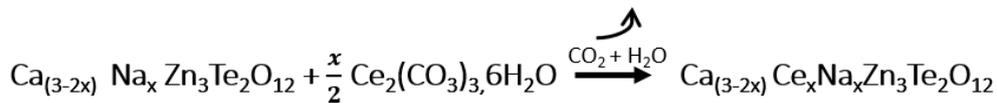
Pour satisfaire ces contraintes, la synthèse de poudre est réalisée en deux temps. Une première étape, où une poudre céramique déficitaire en calcium et avec le compensateur de charge est élaborée, comme l'indique la réaction chimique Eq. III - 2. Celle-ci est réalisée suivant le même protocole que pour $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, c'est-à-dire avec deux calcinations sous air de 2h chacune, à 750°C puis à 950°C . Une deuxième étape, où l'ajout du précurseur de cérium est effectué, avec une homogénéisation manuelle et un traitement thermique sous atmosphère neutre voire réductrice (Eq. III - 3). Pour éviter que cette atmosphère soit « trop » réductrice et réduise le Te^{6+} , un four sous flux de gaz est utilisé. Deux gaz sont



testés : argon et azote. La poudre synthétisée après l'étape 1, est nommée « poudre déficitaire », tandis que celle élaborée après l'étape 2 est qualifiée de « poudre dopée ».



Eq. III - 2



Eq. III - 3

Etape 1 : Synthèse de la poudre déficitaire

Pour la synthèse en voie solide de la poudre déficitaire, nous utilisons les précurseurs suivants : TeO_2 , CaCO_3 identiques à ceux de la synthèse de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Cf.III.1) et ZnO (il s'agit du premier précurseur ZnO de l'étude III.1. car l'étude de dopage était conduite en même temps, c'est-à-dire avant l'utilisation du deuxième précurseur de ZnO) ; et un carbonate anhydre de sodium (Na_2CO_3 - 99,95%, Aldrich). Les précurseurs sont mélangés à l'aide du BP avec des billes de 10 mm de diamètre. Puis les étapes de calcination prédites sont réalisées. Tout comme les synthèses de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ en voie solide ou liquide : la poudre finale obtenue est de couleur blanche (Figure III-56).

La synthèse est réalisée pour un dopage de 1% molaire de cérium. La poudre obtenue est analysée en DRX (Figure III-56). Comme attendu, le diffractogramme correspondant est composé très majoritairement de la phase cristalline $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, mais aussi et d'une phase Dagenaisite Zn_3TeO_6 (flèches bleues), causée par le déficit en calcium. De plus, nous pouvons noter qu'aucune phase à base de sodium (ex : oxyde de sodium), n'est détectée. Ceci signifie que les ions Na^+ ajoutés pour la compensation de charges, sont bien incorporés dans la structure grenat.



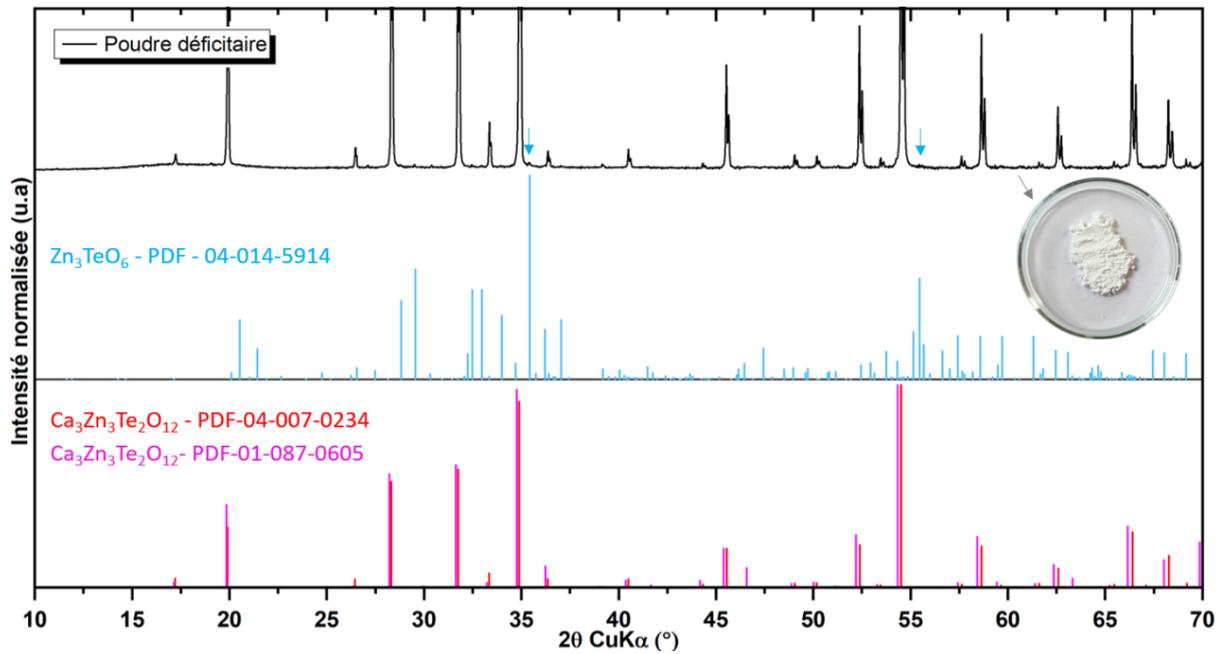


Figure III-56 : Diffractogramme des rayons X de la poudre déficitaire après les deux étapes de calcination (750°C-2h et 950°C-2h) sous air. Les phases indexées sont très majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ et la dagenaisite Zn_3TeO_6 . Les deux flèches bleues pointent les pics les plus intenses de Zn_3TeO_6 présents dans la poudre déficitaire.

Etape 2 : Dopage de la poudre déficitaire

Ensuite, plusieurs essais de dopage ont été réalisés sous flux de gaz dans un four tubulaire (Photographie du four : Figure III-57), sans et avec broyage des poudres (poudre déficitaire et précurseur de Cérium).

Pour chaque essai, la poudre déficitaire et le précurseur de cérium, en proportions stœchiométriques, sont homogénéisés manuellement dans un mortier en agate avec un léger ajout d'éthanol. La poudre broyée sera ensuite laissée à sécher sous sorbonne, jusqu'à évaporation complète de l'éthanol (le séchage à l'étuve est exclu). Les essais « tests » sont faits pour produire 1 g de poudre dopée. Ensuite, le mélange de poudres est placé dans un creuset en alumine, puis dans le four pour subir le traitement thermique souhaité.



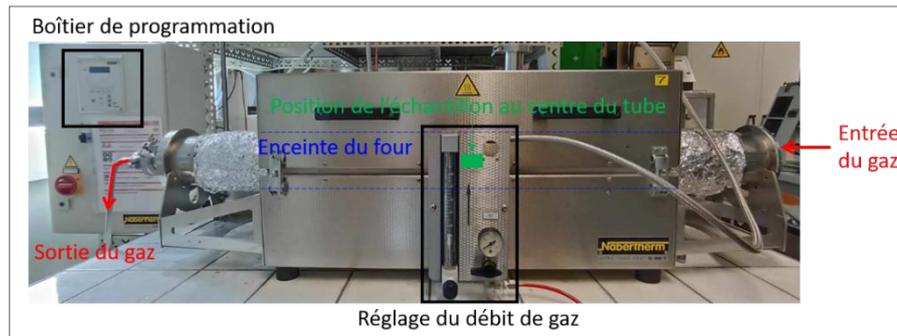


Figure III-57 : Photographie du four tubulaire sous flux de gaz dans lequel est fait le dopage de la poudre déficitaire.

Dopage avec $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ dans le four tubulaire sous flux de gaz

Les premiers essais de dopage concernent le cérium sous forme de carbonate : $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$. Différents traitements thermiques (température, durée) sont testés :

- 10h - 900°C ;
- 10h - 950°C ;
- 10h - 1000°C ;
- 2h - 950°C ;
- Deux cycles de 2h - 950°C avec broyage manuel entre les deux.

Pour chaque lot, la poudre obtenue est de couleur jaune pâle. Avec un seul cycle thermique la phase Zn_3TeO_6 est encore légèrement présente, ce qui n'est plus le cas avec deux cycles. Ensuite, quels que soient le cycle thermique et le gaz utilisé (azote ou argon), le résultat semble le même, dans le sens où les diffractogrammes ainsi que les propriétés de photoluminescence (voir plus loin) sont très similaires.

Le traitement thermique sélectionné est alors deux fois le cycle 2h à 950°C, avec un broyage manuel entre les deux pour assurer une meilleure homogénéité de la poudre, avec une meilleure répartition du dopant, et permettre au final une meilleure réactivité. Le diffractogramme des rayons X correspondant à un tel dopage est présenté en Figure III- 58 (2x2h-950°C, N_2).

Comme le montre le diffractogramme des rayons X ci-dessous, après 2 cycles à 950°C, la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ est majoritairement présente et la phase Zn_3TeO_6 a disparu, ce qui laisse supposer qu'une certaine quantité d'ions cérium a pu réussir à prendre la place des ions Ca^{2+} . Pour vérifier qu'il s'agisse bien d'ions Ce^{3+} et non d'ions Ce^{4+} , il sera nécessaire de réaliser une étude en photoluminescence (Cf. plus loin). Cependant, une phase d'oxyde



de zinc se forme à cause du déficit de Ca^{2+} , et une phase d'oxyde de cérium est également présente (CeO_2), celle-ci pouvant correspondre à celle déjà présente dans le précurseur.

La présence d'oxyde de cérium CeO_2 , donc d'ions Ce^{4+} , ions ne présentant pas de propriété d'émission de lumière connue (c'est toujours l'ions Ce^{3+} qui est évoqué [7], [17]), diminuera drastiquement l'émission que nous devrions obtenir avec des ions cérium seulement au degré d'oxydation III+. Pour réaliser le dopage, nous avons utilisé un four tubulaire « sous flux » de gaz, et non un four permettant de se placer sous une atmosphère pure de gaz contrôlée. Nous rappelons ici notre contrainte de maintenir le tellure dans son plus haut degré d'oxydation (Te^{6+}), et donc d'éviter la formation de valences mixtes ($\text{Te}^{6+}/\text{Te}^{4+}$). Malgré le flux, l'échantillon pulvérulent « voit » donc toujours du dioxygène, ce qui accroît la quantité d'oxyde de cérium déjà présente avec l'emploi du précurseur commercial (Cf. Figure III-55). Des essais supplémentaires sont faits, en réglant au maximum le débit de gaz entrant dans le four.

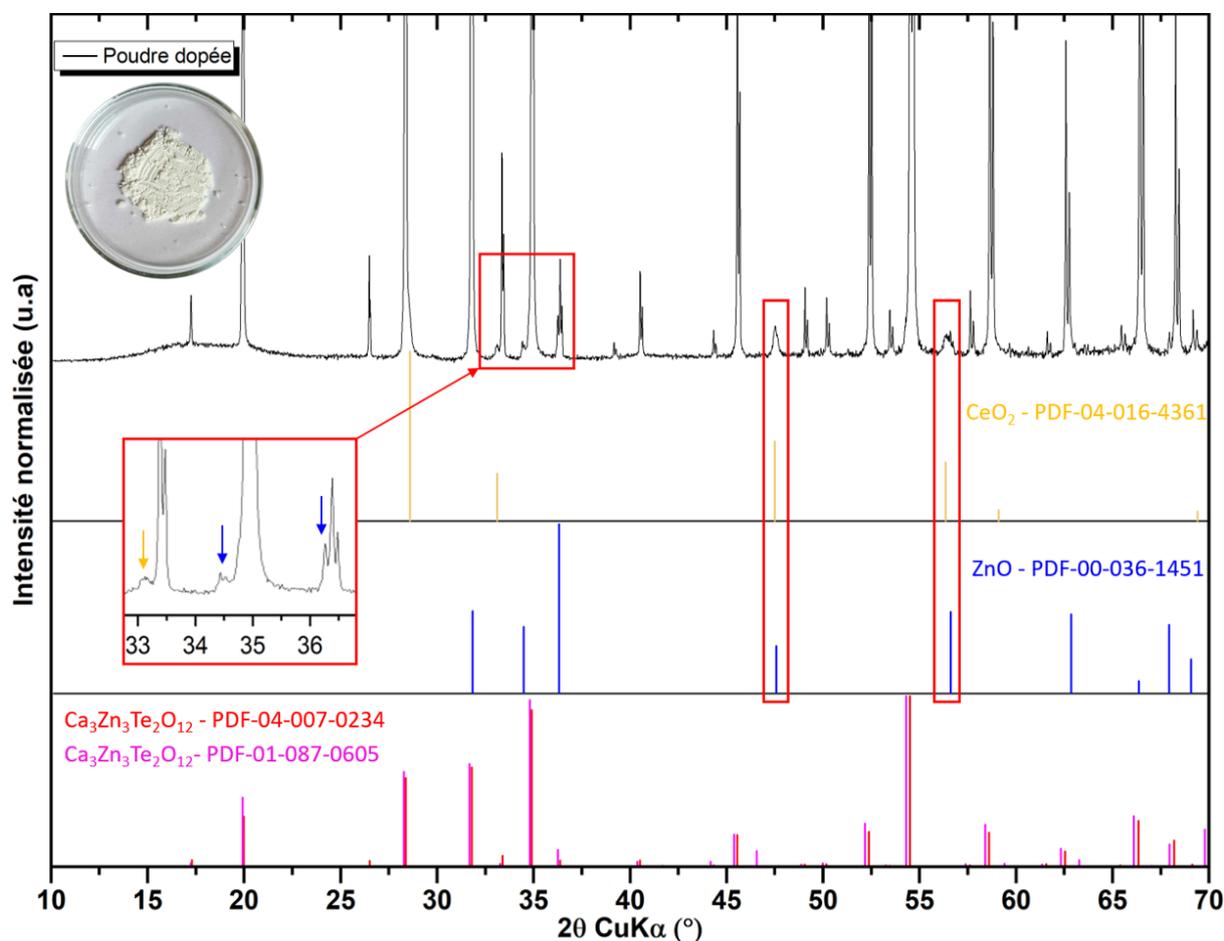


Figure III-58 : Diffractogramme des rayons X de la poudre dopée à partir de poudre déficitaire et de la poudre du précurseur de cérium $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La synthèse a lieu dans le four sous flux de gaz (azote) avec deux cycles de 2h à 950°C. Les phases cristallines permettant son indexation sont CeO_2 , ZnO , et majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. Photographie de la poudre dopée.

De plus, il est important d'éliminer ZnO, car cette phase est connue pour avoir des propriétés intrinsèques d'émission de lumière aux longueurs d'onde du vert, associées à la présence de lacunes en oxygène [183]. Ainsi, cette luminescence provenant de ZnO viendrait au final se mélanger avec l'émission aux longueurs du jaune issues des ions Ce^{3+} , ce qui pourrait perturber le rendu global de l'émission.

Par ailleurs, l'incorporation du Ce^{3+} dans la matrice, pourrait également être facilitée si les poudres déficitaires possédaient une répartition granulométrique plus fine, avec des tailles de grains un peu abaissées.

Influence du broyage du précurseur $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ sur le dopage

Dans cette perspective, la poudre déficitaire et la poudre de $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ sont broyées dans un petit broyeur avec de l'éthanol comme solvant. Il s'agit d'un broyeur Fritsch - centrifugal ball mill pulverisette 6, où la jarre (75 mL) et les billes (6 x 10 mm) utilisées sont en agate (ratio billes/éthanol = ¼). Les vitesses de broyage ne sont pas indiquées en rpm ou tr/min, mais fractionnées sur une échelle de 0 à 10. Dans notre cas, la vitesse est fixée à 5 pendant 30 min. La distribution granulométrique des poudres est présentée en Figure III-59. Les deux poudres présentent des agglomérats dont le d_{50} en volume est supérieur à 1 μm , mais les grains de poudre ont en nombre une taille moyenne inférieure à 1 μm . En parallèle, nous nous sommes assurés, que le broyage dans l'éthanol et le séchage à l'air du précurseur, ne le dégradait pas. Avant et après broyage, la phase cristalline est la même, et la quantité de CeO_2 ne semble pas avoir augmentée.

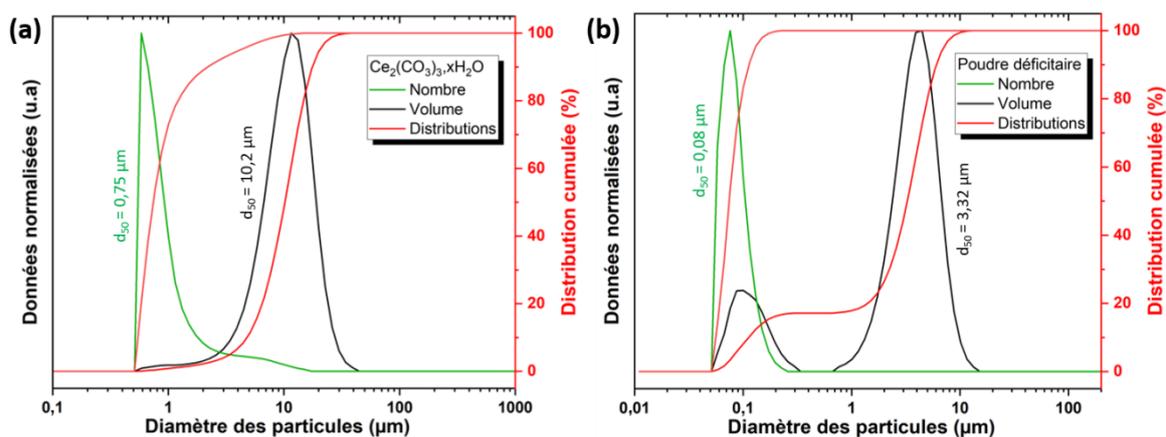


Figure III-59 : Résultats des mesures par granulométrie laser en volume et en nombre réalisées sur les poudres broyées : (a) du précurseur $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ et (b) de la poudre déficitaire.

Un essai de dopage est fait dans le four sous flux de gaz comme précédemment (2x 2h-950°C) avec ces poudres broyées. La poudre obtenue est de couleur jaune pâle. Le diffractogramme des rayons X de la poudre dopée, est très similaire à celui de la poudre dopée réalisée sans broyage des poudres de Yafsoanite déficitaire et de carbonate de



cérium (Cf. Annexe III-3). Le broyage mis en place ne semble donc pas avoir l'impact souhaité. Néanmoins, pour améliorer la réactivité chimique, ces poudres broyées seront utilisées ultérieurement pour le dopage réalisé au sein de l'enceinte du four SPS.

Influence du gaz sur le dopage de la poudre

Deux gaz ont été testés lors des dopages dans le four sous flux de gaz : argon et azote. Les poudres sont dopées de la même manière qu'énoncée précédemment : utilisation de poudre déficitaire, phase de dopage avec deux cycles de 2h à 950°C. Les poudres obtenues sont visuellement similaires : même coloration jaune. D'un point de vue cristallinité, les diffractogrammes mesurés sont identiques (Cf. Annexe III-4).

Ci-dessous, la Figure III-60-ab présente en les spectres d'émission et d'excitation des poudres dopées sous flux de gaz d'argon ou d'azote. Les spectres d'excitation sont légèrement différents : la bande d'excitation est plus définie avec l'utilisation d'azote, mais reste tout de même assez large. Les spectres d'émission sont quant à eux identiques. Ainsi, pour un dopage réalisé sur poudres au sein d'un four tubulaire opérant sous flux de gaz, la nature de ce dernier (N₂ ou Ar) ne semble donc avoir aucun impact (ou alors peu) sur l'émission de lumière.

En (c), une photographie de la poudre dopée sous azote, déposée sur un transilluminateur avec une excitation *via* une source proche UV de longueur d'onde 365 nm. Cette photo image bien l'émission de lumière dans le jaune de notre poudre dopée. Ce qui conforte sur la présence d'ions Ce³⁺, incorporés au moins partiellement, au sein de la structure grenat.

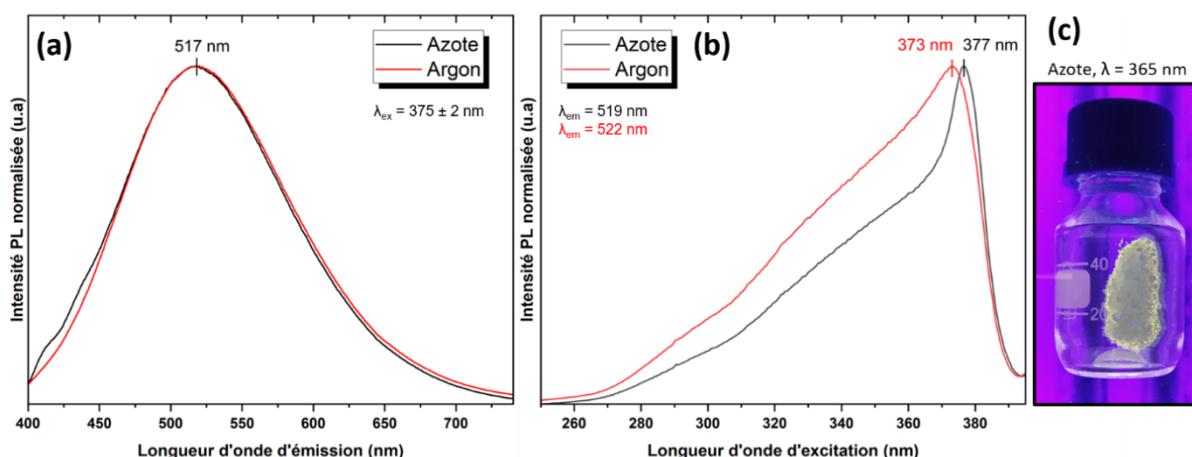


Figure III-60 : (a) Spectres d'émission et (b) d'excitation mesurés sur les poudres dopées au Ce₂(CO₃)₃ hydraté dans un four sous flux d'argon ou d'azote. (c) Photographie de la poudre dopée sous flux d'azote et déposée sur un transilluminateur permettant une excitation proche UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

Finalement, les poudres dopées obtenues présentent toujours autant de CeO_2 et de ZnO , et aucune amélioration des propriétés de photoluminescence n'est apportée. Il a donc été décidé de changer d'approche, et de se tourner vers l'utilisation du frittage SPS. Ce frittage non conventionnel permettra de réaliser un dopage dans un environnement graphitique (donc réducteur), avec une atmosphère de gaz contrôlée (argon ou azote).

Celui-ci va être utilisé de deux manières :

- Pour une mise en forme (avec une continuité de la réaction chimique de dopage) de la poudre déjà dopée dans le four sous flux de gaz. Ici, le gaz utilisé sera avec le même gaz que celle utilisé pour le dopage dans le four tubulaire sous flux de gaz (ex : dopage dans le four sous flux d'argon → frittage SPS de la poudre obtenue sous argon).
- Un dopage réalisé directement au sein du SPS, pour réaliser un « frittage réactif » permettant dans le même temps : l'insertion du dopant et une mise en forme. Le gaz utilisé sera ici de l'argon.

III.2.1.2. Mise en forme par frittage SPS des poudres déjà dopées, et dopage et mise en forme simultanées par frittage SPS. Caractérisations des pastilles dopées frittées (au $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Comme énoncé précédemment, le frittage SPS est maintenant utilisé pour les étapes de mise en forme et de dopage. D'une part, des essais de mise en forme et de complément de frittage sont réalisés sur des poudres déjà dopées dans le four tubulaire sous flux de gaz.

D'autre part, un essai de dopage directement au sein du SPS est fait, dans le but de réduire le contact entre l'oxygène de l'air et le précurseur de cérium, et limiter ainsi l'oxydation du Ce^{3+} . Pour cela, la poudre déficitaire et le dopant $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ broyés (séparément dans un broyeur planétaire équipé d'une jarre en agate : vitesse fixée à 5, durée de 30 min dans l'éthanol), sont homogénéisés manuellement dans un mortier en agate avec de l'éthanol (EtOH). Le mélange est ensuite placé dans une matrice en graphite (comme pour la fabrication des céramiques translucides de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$).

Pour le cycle thermique SPS, il est décidé de se baser sur un cycle thermique de 30 min à 800°C ou 840°C (vitesse de chauffage et de refroidissement, $100^\circ\text{C}/\text{min}$, matrice en graphite, 100 MPa), dont on sait qu'il ne dégrade pas la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. La durée de 30 min est choisie pour permettre au dopant de bien diffuser au sein de la structure de Yafsoanite déficitaire. Il est à noter que la transparence de la céramique finale ne constitue plus la priorité de ces travaux.

De nombreux essais ont pu être réalisés en variant plusieurs paramètres :



- Le broyage ou non de la poudre déficitaire et du précurseur avant le dopage dans le four tubulaire sous flux de gaz ;
- La température de frittage SPS (800°C ou 840°C).

Concernant, la nature du gaz, argon ou azote, celui-ci n'a aucune influence, comme évoqué précédemment. Le gaz utilisé sera tout de même précisé dans les essais présentés dans ce manuscrit, mais non évoqué lors des comparaisons des résultats obtenus (cristallinité, émission de lumière).

La notation utilisée pour les essais est la suivante :

- Essai de dopage pendant le frittage SPS : SPS-T
- Essai SPS d'une poudre déjà dopée dans le four sous flux de gaz : DF-Y-SPS-T.

Avec Y pour indiquer une poudre dopée non broyée (NB) ou broyée (B) **après** le dopage dans le four sous flux de gaz (DF), et T la température de frittage SPS. Les essais présentés sont numérotés de (a) à (d). Chaque essai peut être à minima comparé à un autre afin de vérifier la pertinence des paramètres utilisés.

- (a) DF-B-SPS-840 (N₂) ;
 - (b) DF-B-SPS-800 (N₂) ;
 - (c) DF-NB-SPS-800 (Ar);
 - (d) SPS-800 (Ar).
- (a) vs (b) : Influence de la température du frittage SPS.
 (b) vs (c) : Influence du broyage de la poudre dopée dans le four sous flux de gaz.
 (c) vs (d) : Influence de l'utilisation de la poudre déjà dopée dans le four sous flux de gaz avant le frittage SPS.

A l'instar de la poudre dopée, les pastilles SPS sont de couleur jaune, plus ou moins intense, comme le montre la photographie réalisée en lumière naturelle en Figure III- 61 (photographie du haut). Cette même figure comporte également une photographie des pastilles placées au-dessus d'une source proche UV émettant à 365 nm, ce qui conduit à engendrer une émission de lumière dans le jaune-vert. Cette couleur jaune atteste de l'incorporation des ions Ce³⁺ dans la matrice du grenat. Nous pouvons clairement remarquer que l'émission de lumière est nettement plus intense et tend davantage vers le jaune pour la pastille (d) SPS-800. Il semblerait donc qu'un dopage directement au sein du SPS soit plus efficace et probablement le meilleur compromis. Plus tard, nous mesurerons les propriétés de photoluminescence de cette pastille pour confirmer cette hypothèse et la présence des ions Ce³⁺. La pastille (d) comporte également des tâches noires correspondant à des pollutions provoquées par le papyex utilisé pour le chemisage de la matrice SPS.

Après polissage chaque pastille est analysée par DRX, afin de contrôler la conservation de la phase Yafsoanite et de vérifier la présence ou non de phases secondaires. Les phases



secondaires déjà mises en évidence étant : dioxyde de cérium (CeO_2) et oxyde de zinc (ZnO).

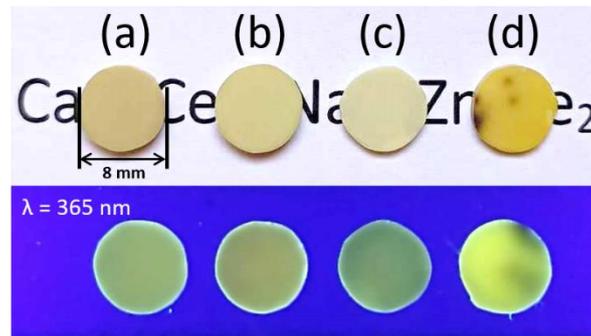


Figure III-61 : Photographies des échantillons dopés avec $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec compensation de charge par les ions sodium : (a) DF-B-SPS-840 ; (b) DF-B-SPS-800 ; (c) DF-NB-SPS-800 ; et (d) SPS-800. Photographie du haut : sur du texte en lumière naturelle. Photographie du bas : pastilles déposées sur un transilluminateur ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) (épaisseur des pastilles = 1 mm).

Influence de la température du frittage SPS : (a) DF-B-SPS-840 vs (b) DF-B-SPS-800

Entre les deux pastilles (a) et (b), seule la température de frittage SPS est modifiée : respectivement 840 et 800°C. Leur diffractogramme est présenté en Figure III-62. Dans les cas, les phases secondaires de CeO_2 et ZnO sont présentes. Les intensités de leurs pics caractéristiques ($2\theta \sim 33,2^\circ, 34,5^\circ, 36,3^\circ, 47,5^\circ$ et $56,5^\circ$) sont très proches. De ce fait, la température sélectionnée est la plus basse : 800°C (moins énergivore et sans dégagement gazeux observé).

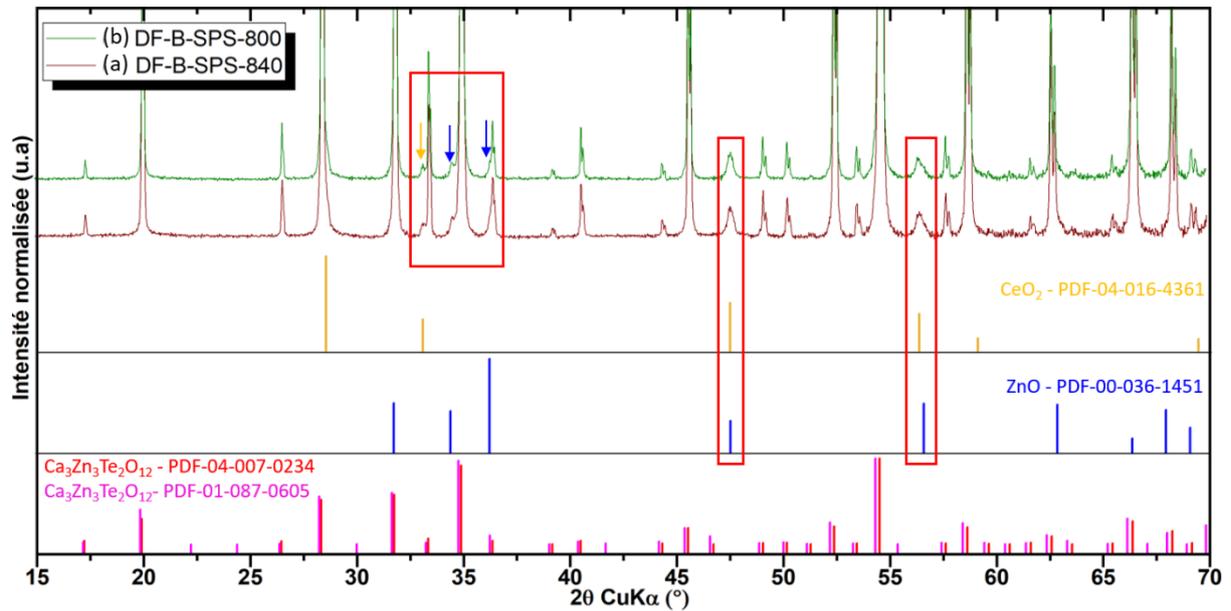


Figure III-62 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS (a) DF-B-SPS-800 et (b) DF-B-SPS-840. Les phases cristallines permettant les indexations sont CeO_2 , ZnO , et majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. La présence d'impuretés est pointée par des flèches jaune et bleu, respectivement pour les phases de CeO_2 et ZnO .

Influence du broyage de la poudre dopée avant le frittage SPS : (b) DF-B-SPS-800 vs (c) DF-NB-SPS-800

Nous comparons ici les échantillons, (b) et (c), où il s'agit d'évaluer l'impact du broyage des poudres après dopage effectué en four tubulaire sous flux de gaz, avant d'effectuer le frittage SPS. Pour la pastille (b), la poudre dopée a été broyée dans les mêmes conditions que les poudres précurseurs (à l'aide du broyeur planétaire équipé d'une jarre en agate : vitesse fixée à 5, durée de 30 min dans l'éthanol). Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure III-63. Ceux-ci sont assez similaires. La quantité de ZnO semble équivalente dans les deux cas. Cependant, une différence est observable sur les pics aux positions $47-48^\circ$ et $56-57^\circ$, où la quantité de CeO_2 semble augmentée avec l'étape de broyage (pastille (b)). L'étape de broyage est donc à éviter.

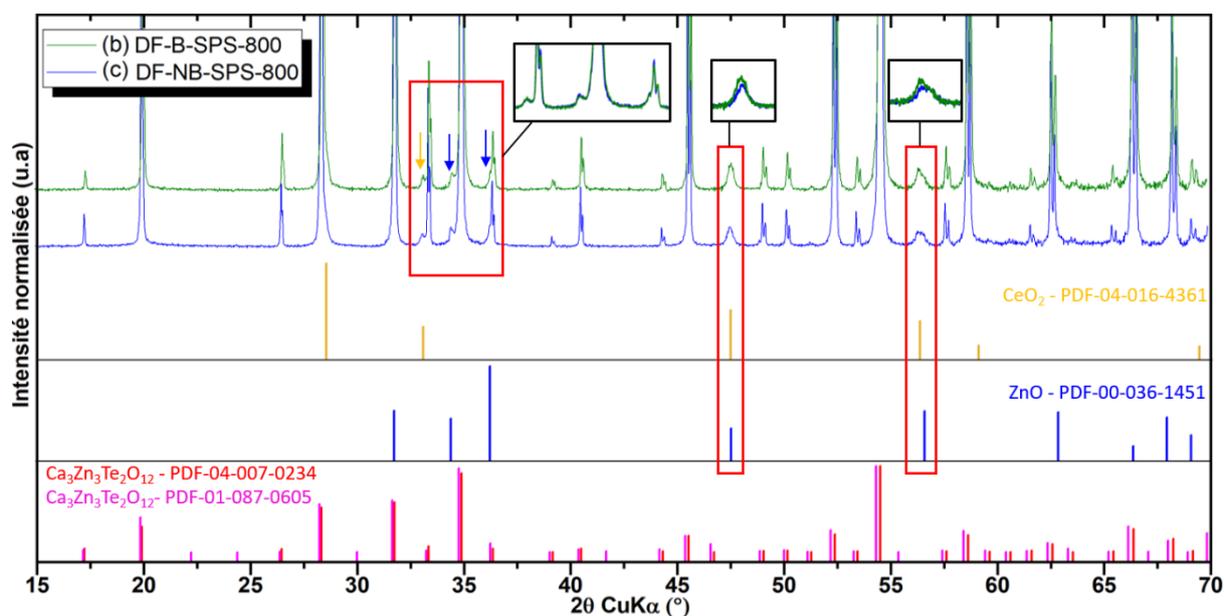


Figure III-63 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS (b) DF-B-SPS-800 et (c) DF-NB-SPS-800. Les phases cristallines permettant les indexations sont CeO_2 , ZnO , et majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. La présence d'impuretés est pointée par des flèches jaune et bleu, respectivement pour les phases de CeO_2 et ZnO .

Influence de l'utilisation de la poudre déjà dopée dans le four sous flux de gaz avant le frittage SPS : (c) DF-NB-SPS-800 vs (d) SPS-800

Maintenant, l'utilité du dopage de la poudre déficiente par le carbonate de cérium hydraté au sein du four sous flux de gaz est étudiée. Pour cela, deux échantillons sont comparés : (c) avec un dopage sous flux de gaz, et un frittage SPS de la poudre dopée ; et (d) un dopage directement au sein du SPS : homogénéisation de la poudre déficiente et du précurseur de cérium (manuellement dans un mortier en agate et dans de l'EtOH), puis le mélange est placé dans la matrice SPS.

Les diffractogrammes mesurés sont présentés en Figure III-64. Tout d'abord, nous pouvons noter qu'un dopage directement au sein du SPS conduit à une phase cristalline similaire au dopage sous flux de gaz : la phase majoritaire est le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. Ensuite, des phases secondaires de ZnO et de CeO_2 sont aussi présentes. Cependant, grâce aux zooms angulaires, il est possible de constater que les intensités des pics des phases secondaires sont moins élevées pour l'échantillon (d), surtout pour les pics caractéristiques de la phase ZnO à $34,5^\circ$ et $36,3^\circ$.

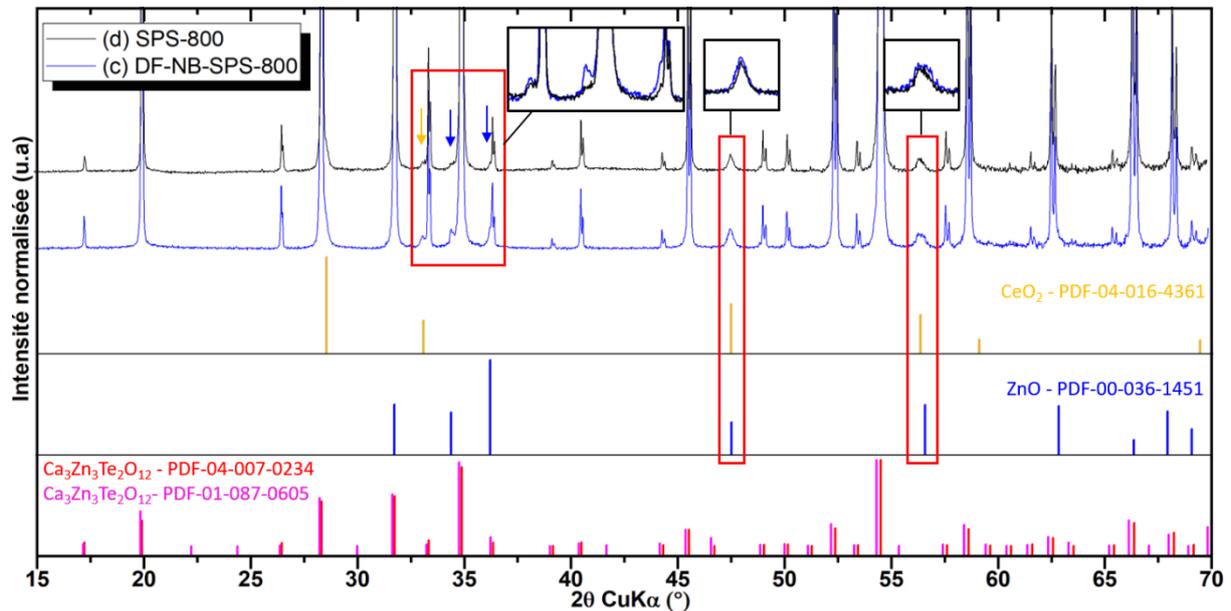


Figure III-64 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS (c) DF-NB-SPS-800 et (d) SPS-800. Les phases cristallines permettant les indexations sont CeO_2 , ZnO , et majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. La présence d'impuretés est pointée par des flèches jaune et bleu, respectivement pour les phases de CeO_2 et ZnO .

Entre l'utilisation du four sous flux de gaz, et du four SPS sous atmosphère de gaz contrôlée, du point de vue de l'analyse structurale, il semble que doper directement au sein du SPS soit plus efficace en terme de minimisation de la quantité de phases secondaires. Toutefois, le dioxyde de cérium +IV est encore bien présent, ce qui est malheureusement inévitable puisqu'il est initialement présent en faible quantité dans le précurseur. Les conditions (T° , atmosphère) du SPS ne permettent pas de réduire les ions Ce^{4+} . Des essais de réduction partielle de ce précurseur de cérium seul sous atmosphère réductrice pourraient être envisagés, dans le but d'avoir un précurseur « plus approprié ».

De plus, du point de vue de la propriété de photoluminescence, il semble nettement préférable de doper directement au sein du SPS (Cf. photographies des pastilles placées sur le transilluminateur en Figure III-61). Les deux points de vue (propriété et structure), concordent.

Influence du four utilisé : four sous flux de gaz (poudre) ou four de frittage SPS (pastille)

Finalement, si l'on dresse un bilan partiel suite à toutes ces tentatives de dopage à partir du précurseur de carbonate hydraté de cérium, il s'ensuit que c'est pour l'échantillon (d) SPS-800 que la présence des phases secondaires est minimisée. En effet, si l'on compare le dopage directement au sein du SPS et celui dans le four sous flux de gaz, mais sans frittage

SPS de la poudre dopée, l'analyse DRX montre assez clairement que l'échantillon (d) contient moins de phases secondaires que la poudre dopée (Figure III-65).

Alors si l'objectif final est la réalisation de massif dopé, il est préférable de réaliser le dopage directement au sein du SPS, sans réaliser une première étape de dopage sur poudre.

Cependant, une étude complémentaire doit être réalisée afin de réduire au maximum la présence des phases secondaires (ZnO , CeO_2), et ainsi tendre au plus près vers un matériau monophasé. Pour le futur, il serait intéressant de commencer par réaliser une poudre déficiente avec le second précurseur de ZnO , qui permettrait probablement de diminuer la quantité de ZnO résiduelle comme c'était le cas pour la partie précédente (Cf. III-1). Ensuite, il est fortement recommandé d'utiliser un précurseur de cérium limitant la présence initiale de dioxyde de cérium +IV. C'est cette deuxième option que nous avons commencé à explorer (Cf. plus loin).

Avant cela, des observations microscopiques sont réalisées sur un échantillon massif.

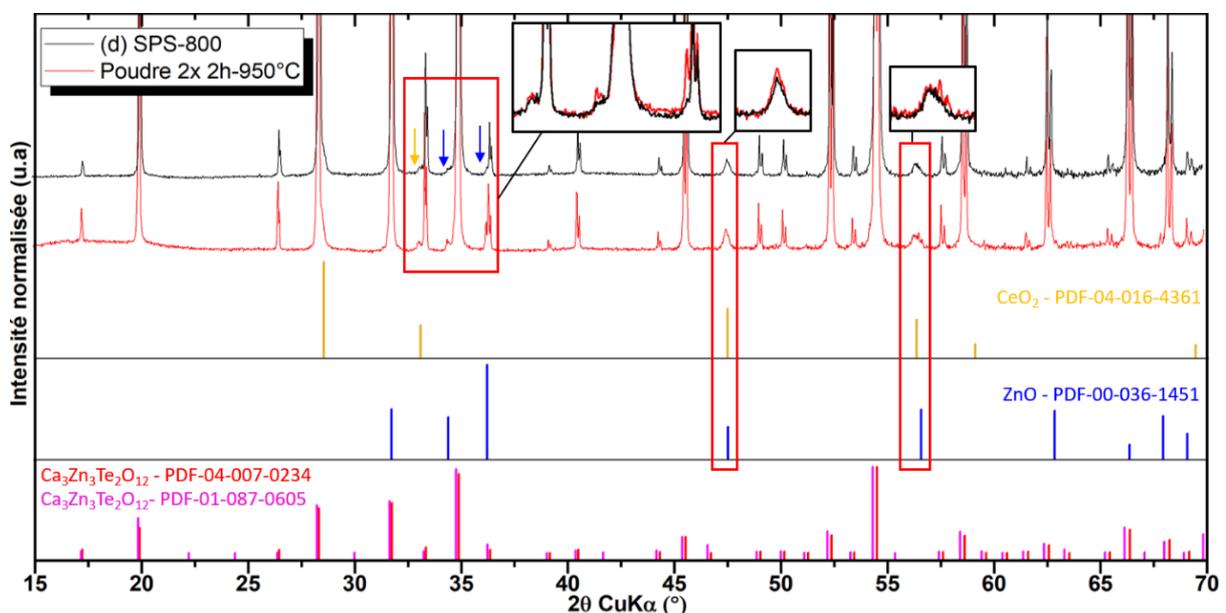


Figure III-65 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour la pastille (d) SPS-800 et de la poudre dopée dans le four sous flux de gaz (2x2h-950°C). Les phases cristallines permettant son indexation sont CeO_2 , ZnO , et majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

Observations MEB de la microstructure de la pastille (c) DF-NB-SPS-800

Pour compléter les analyses DRX, une pastille est observée en MEB. Certes, d'après les données de diffraction des rayons X, la pastille (d) SPS-800 présente les quantités de phases secondaires les plus faibles. Cependant, celle-ci est hétérogène et présente des tâches noires de pollution lors du frittage. C'est donc la pastille (c) DF-NB-SPS-800 qui sera

observée en MEB : ceci permettra d'accéder à la taille des grains et de s'intéresser à la porosité, voire éventuellement de visualiser les deux phases secondaires (ZnO et CeO_2) et d'avoir accès à leur répartition. Dans un premier temps, l'observation est faite avant traitement thermique de révélation des grains, pour mieux distinguer la présence de porosité et de phases secondaires. Dans un deuxième temps, l'observation est faite après traitement thermique de révélation sous air, à une température inférieure de 50°C de celle de frittage SPS (750°C pendant 30 min).

Comme le montrent les clichés de la Figure III-66-ab, la pastille comporte des porosités ouvertes, dont la quantité semble identique aux pastilles non dopées observées en II.1. Par ailleurs, grâce au contraste chimique, il est possible de distinguer trois nuances : gris (la quasi-totalité de l'image, qui correspond donc aux grains de Yafsoanite), gris foncé et blanc. Des analyses EDS ont été réalisées sur ces trois types zones (Figure III-66-c) :

- Zone grise : confirme bien la présence de tous les éléments chimiques (Zn, Ca, Te) et donc du grenat ;
- Zones foncées : indiquent une forte concentration en zinc, ce qui permet de confirmer la présence de ZnO (flèches bleues) détecté auparavant par analyse DRX ;
- Zones blanches : qui correspondent plutôt à des grains, même s'ils sont très peu visibles, sont fortement concentrés en élément cérium. Il est donc possible que ces derniers correspondent à des grains d'oxyde de cérium (flèches jaunes).

La présence d'aluminium (Al) sur les analyses EDS est causée par une pollution du détecteur et non dû au matériau analysé. Celle de platine (Pt), dû à la métallisation réalisée pour l'observation.

Par la suite, après traitement thermique de révélation des grains (30 min sous air à 750°C), la pastille est observée une nouvelle fois pour visualiser correctement la taille des grains (Figure III-66-de). Celle-ci est comprise entre 200 nm et $1,5\ \mu\text{m}$. Des plaquettes, souvent de forme hexagonale, allant jusqu'à $5\ \mu\text{m}$ de longueur sont également présentes sur toute la surface de la pastille. De par leur orientation, il a toutefois été difficile de les sélectionner seules pour analyser une zone en EDS, une portion de la matrice étant toujours prise en compte. Néanmoins, l'analyse montre une forte concentration en élément zinc : %at Ca = 19,5 ; %at Te = 15,9 ; %at Zn = 64,6. Il s'agirait donc d'une croissance de grains de ZnO provoquée par le traitement thermique de révélation des grains. En outre, la structure de ZnO correspond à un système cristallin hexagonal : la forme des plaquettes observées est donc bien en accord avec les conclusions formulées sur la base des analyses EDS. Tout ceci confirme, une fois de plus, que des grains de ZnO sont bien isolés de la zone grise correspondant au grenat dopé. Par ailleurs, le traitement thermique de révélation semble,



tout comme pour les pastilles non doper, réduire la présence de porosité. Un dopage en deux étapes (Etape 1 : Synthèse de la poudre déficitaire ; Etape 2 : Dopage de la poudre déficitaire) correspond finalement à un protocole délicat pour l'obtention d'une stœchiométrie parfaite.

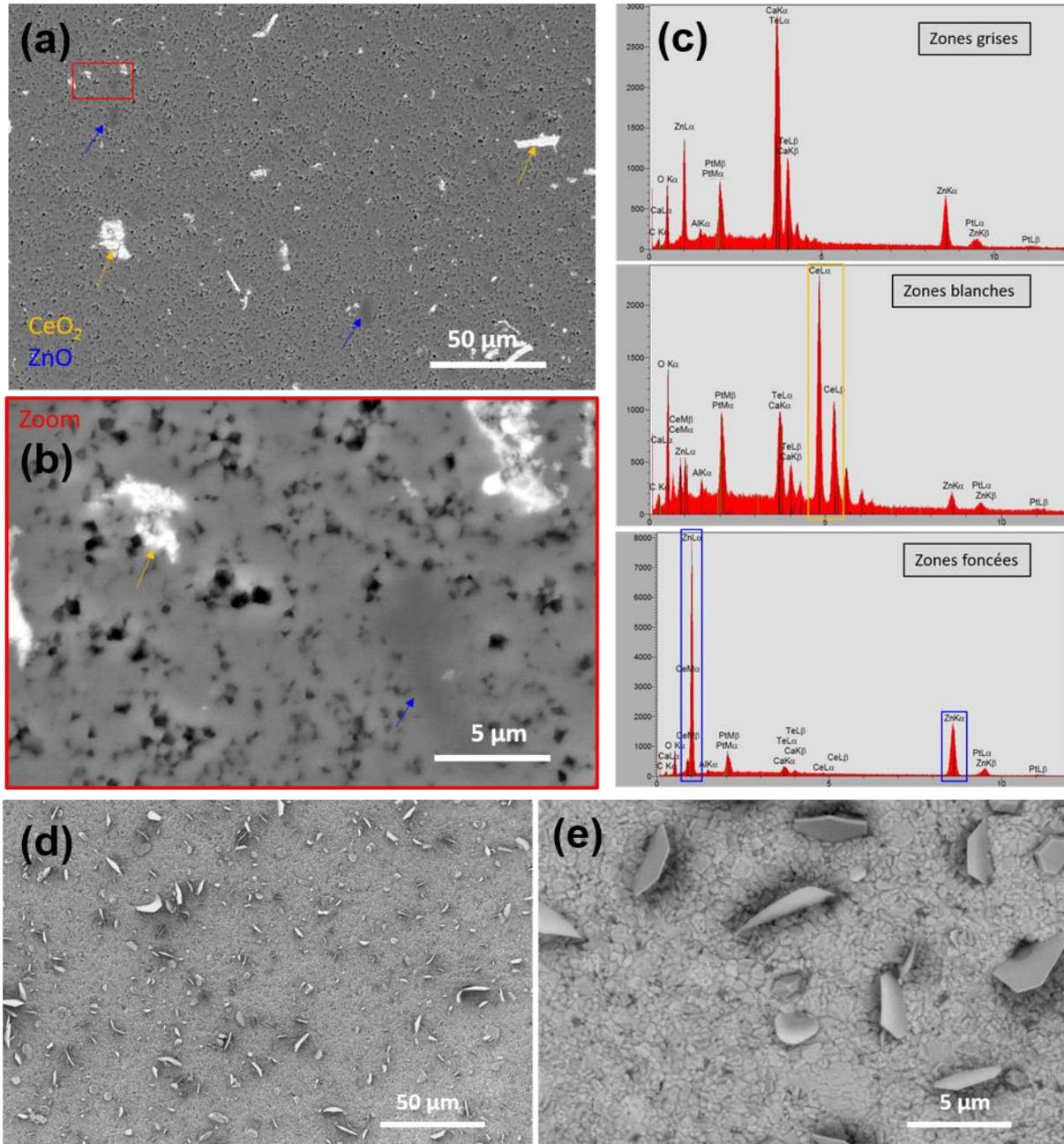


Figure III-66 : (a,b) Images MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon DF-NB-SPS-800 et (c) analyses EDS des différentes zones. (d,e) Images MEB en électrons rétrodiffusés réalisées après traitement thermique de révélation des grains sur la même pastille.

Finalement, quel que soit le procédé utilisé (four sous flux de gaz, ou four SPS), l'existence ou l'absence de broyage, ou encore la nature du gaz, la présence des oxydes de cérium et de zinc persistent, en proportions variables. Comme nous l'avons vu, le précurseur



$Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ contient dès le départ déjà un peu de CeO_2 et s'oxyde en plus facilement. Il a donc été envisagé de tester d'autres précurseurs de cérium. Les choix se sont portés sur : CeF_3 , $CeCl_3$ et Ce^0 .

III.2.1.3. Utilisation d'autres précurseurs de cérium et essais de dopage/mise en forme par frittage SPS

Le chlorure de cérium (III) ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) et le fluorure de cérium (III) (CeF_3)

Tout d'abord, les précurseurs $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ et CeF_3 , composés de cérium au degré d'oxydation +III ont été testés. Leur utilisation ne montre aucune amélioration concernant la cristallinité et la photoluminescence. Ces études ne sont donc pas présentées ici, mais en Annexe III-5 et Annexe III-6.

Un précurseur de cérium au degré d'oxydation +III conduit systématiquement à la présence de CeO_2 . Il a donc été décidé de se tourner vers l'utilisation d'un précurseur avec un degré d'oxydation « extrême » : le cérium métallique (Ce^0).

Le cérium métallique : Ce^0

Pour ce dernier précurseur testé, le procédé utilisé est semblable à celui mis en place pour $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ et CeF_3 . Toutefois, il est important de préciser que la manipulation du cérium métallique est délicate et assez fastidieuse. Le Ce^0 est en effet conservé dans un bain d'huile afin de le protéger de l'eau atmosphérique (son comportement est équivalent à celui des alcalins : forte réactivité avec l'eau). Le précurseur de Ce^0 va donc être rentré en boîte à gants (BG), et les essais de dopage se dérouleront donc ensuite en BG. La poudre doit être lavée et filtrée sur papier joseph pour éliminer toute l'huile. Le lavage s'effectue en deux étapes : délicatement à l'acétone puis à l'alcool. La poudre est ensuite séchée et pesée en BG. L'ajout du dopant à la poudre déficitaire (broyée) doit se faire en mélangeant les deux poudres dans un mortier en agate, toujours en BG. Deux essais sont réalisés :

- La préparation d'une poudre contenant le dopant : une synthèse en four tubulaire sous flux de gaz. La poudre dopée sera ensuite mise en forme (+ complément de la réaction de dopage) par frittage SPS.
- La préparation d'une poudre contenant le dopant : directement insérée dans la matrice SPS, pour réaliser un dopage au sein du SPS.

Dans le premier cas (synthèse en four tubulaire sous flux de gaz), le mélange est sorti de la BG, et directement déposé dans un creuset en alumine puis dans le four tubulaire sous flux de gaz. Ensuite, tout comme avec le carbonate de cérium, le mélange de poudre a subi deux cycles thermiques dans le four sous flux d'azote. Il est tout d'abord traité pendant 2h à



800°C. En effet, la température de fusion du Ce^0 est de 795°C, un premier cycle à 800°C permettra que le Ce^0 soit à l'état liquide, favorisant ainsi sa réactivité et son insertion dans la structure hôte (poudre déficiente). Un deuxième et dernier cycle est fait pendant 2h à 950°C (température de palier habituelle). La poudre dopée est finalement broyée.

Dans le deuxième cas (synthèse entre la poudre déficiente et le dopant pendant le frittage SPS), la matrice est préparée en BG.

Pour les deux essais, les conditions de frittage SPS sont les suivantes : Argon, vitesse de chauffage et de refroidissement : 100°C/min, 100 MPa, 800°C-30min. Les pastilles obtenues sont présentées en Figure III-67, respectivement à gauche et à droite : SPS-800 et DF-B-SPS-800. Celles-ci sont de couleur jaune (très pâle), beaucoup plus claires qu'avec le $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ ou CeF_3 . L'une des deux (dopage directement dans le SPS) est même translucide, ce qui n'avait pas été le cas jusque-là pour les essais sur le grenat dopé. Il est envisageable de faire l'hypothèse que le cérium métallique jouerait un rôle d'ajout de frittage. Celui-ci passerait en phase liquide et apporterait une aide à la densification. Ainsi, un matériau plus dense expliquerait la translucidité de la pastille.

Sur la lampe à 365 nm, l'émission est donc beaucoup plus nette que pour les pastilles dopées avec le précurseur carbonate ou fluoré. A cause d'une surexposition et de l'appareil prenant la photographie, le rendu de celle-ci est plus blanchâtre et tend aussi un peu vers le vert, mais à l'œil nu il s'agit bien d'un jaune.

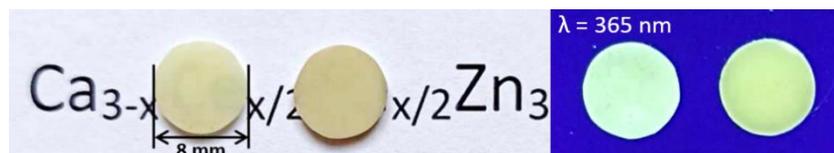


Figure III-67 : Photographie de la pastille SPS-800 dopée dans le SPS avec Ce^0 (translucide) et DF-B-SPS-800 pastille réalisée avec la poudre dopée dans le four sous flux de gaz (opaque). Photographie de gauche : pastilles posées sur du texte et éclairées en lumière naturelle. Photographie de droite : pastilles déposées sur un transilluminateur ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Concernant les phases cristallines, la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ reste inchangée et aucune trace de cérium métallique n'a été détectée. Cependant, nous retrouvons de l'oxyde de zinc tout comme avec le précurseur de carbonate de cérium hydraté. En revanche, CeO_2 est nettement moins présent pour DF-B-SPS-800, et encore moins (quantité très faible) pour SPS-800 (Figure III-68). L'utilisation de Ce^0 a donc l'avantage de fortement réduire la présence de CeO_2 .

De plus, de la même manière que le précurseur carbonate, le dopage directement au sein du SPS permet de minimiser la présence de phases secondaires : la quantité de CeO_2 semble



réduite. Par ailleurs, cela est moins chronophage que de débiter avec un dopage sur poudre dans le four tubulaire sous flux de gaz.

Une fois de plus, nous montrons que grâce à son atmosphère contrôlée, l'utilisation du frittage SPS limite l'oxydation du cérium +III.

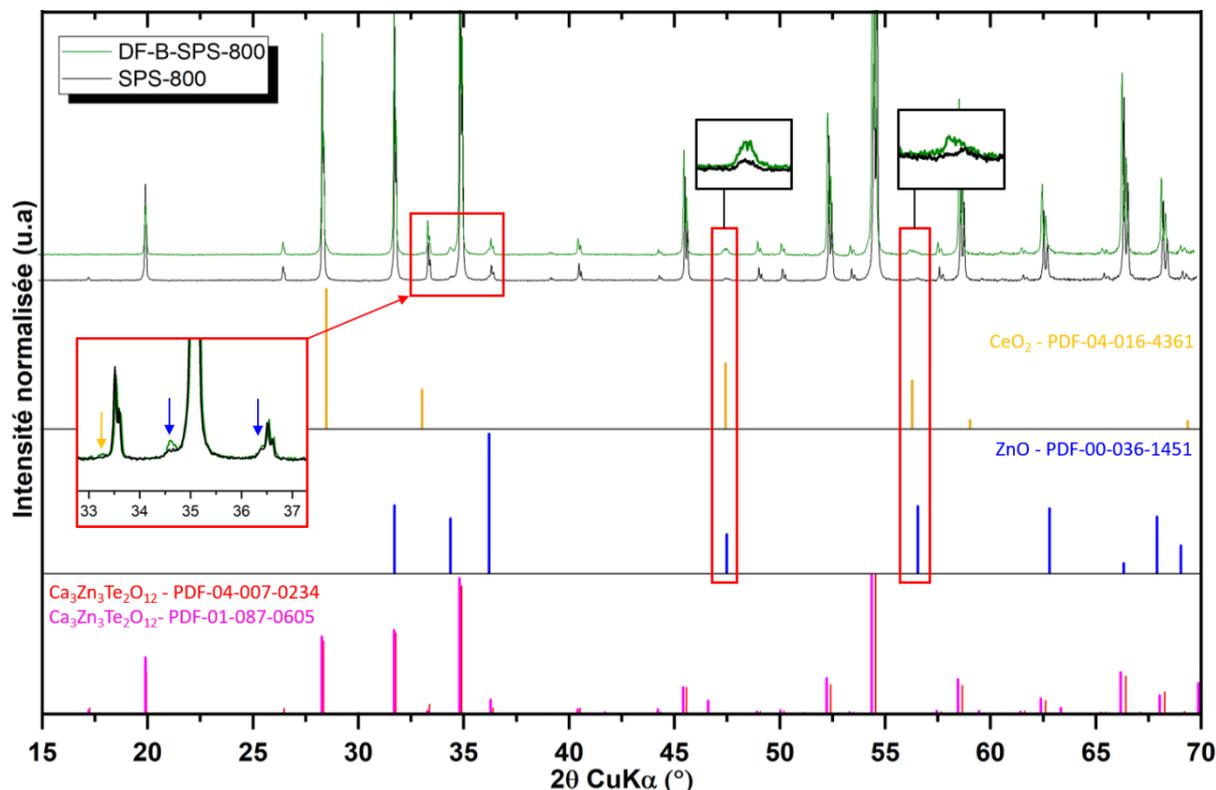


Figure III-68 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles dopées par le précurseur Ce^0 dans le SPS (SPS-800) et avec une poudre dopée dans le four sous flux de gaz (DF-B-SPS-800). Les phases cristallines permettant son indexation sont CeO_2 , ZnO , et le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

III.2.1.4. Bilan sur les différents précurseurs testés

Les précurseurs CeCl_3 et CeF_3 , n'ont pas montré d'amélioration par rapport à l'utilisation du carbonate. De plus, ces essais incorporent probablement des éléments chimiques (Cl ou F) qui pourraient introduire des défauts au sein de la structure grenat (charge électronique différente de l'oxygène). Les premiers tests de photoluminescence réalisés sur les poudres synthétisées n'ayant pas été concluants, les investigations n'ont pas été poussées davantage dans cette direction.

L'utilisation d'un carbonate de cérium hydraté, a été beaucoup plus étudiée que les autres précurseurs. De nombreux essais ont été réalisés, avec des dopages conduits en four sous flux de gaz et/ou lors du frittage SPS. Cependant, quelques soient les paramètres de synthèse ou de frittage, les pastilles (ou poudres) contiennent du CeO_2 ce qui reflète

l'oxydation au moins partielle des ions Ce^{3+} en ions Ce^{4+} . Par ailleurs, une phase secondaire de ZnO est aussi présente, probablement à cause du fait que la synthèse soit réalisée en deux étapes. En effet, l'étape 1 de synthèse d'une poudre déficitaire en Ca^{2+} , où la moitié est substituée par des ions Na^+ , conduit à un manque d'ions Ca^{2+} pour réagir avec ZnO. De ce fait, il est possible que cela engendre une ségrégation de ZnO, qui n'est pas rétablie lors de l'étape 2 d'ajout du dopant de cérium.

Néanmoins, à travers l'échantillon (d) SPS-800, nous avons pu montrer qu'un dopage directement dans le SPS était favorable à la minimisation des phases secondaires par rapport aux essais où la poudre est dopée dans le four sous flux de gaz (cas du $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Les essais avec le cérium métallique sont eux contraignants à mettre en place, et engendre des pastilles hétérogènes. Toutefois, ce précurseur a conduit à des pastilles présentant le moins d'impureté d'oxyde de cérium en DRX, notamment celle fabriquée directement dans le SPS. Les propriétés optiques de cette pastille translucide (SPS-800- Ce^0) seront par la suite étudiées et comparées à celles de la pastille (d) SPS-800- $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ réalisée avec le précurseur carbonate.

III.2.2. Etude des propriétés optiques

L'évaluation de la qualité des dopages au cérium passe par la mesure de la propriété de photoluminescence. Pour rappel, notre objectif est la fabrication d'une céramique grenat dopée aux ions Ce^{3+} pour la génération d'une émission aux longueurs d'onde du jaune. Pour l'estimer, les spectres d'émission et d'excitation des pastilles sélectionnées sont mesurés.

Ensuite, pour certains de nos essais l'efficacité quantique est évaluée (voir plus loin). Il s'agit d'une quantification du nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés. Pour cela, le spectromètre utilisé doit être équipé d'une sphère d'intégration (afin de collecter toute la lumière émise par le matériau), et cela nécessite également l'utilisation d'un échantillon référence : dans notre cas, notre échantillon de référence était une pastille de Yafsoanite non dopée.

Photoluminescence : spectres d'émission et d'excitation

Au départ, il est important d'être sûr de mesurer la photoluminescence relative aux ions Ce^{3+} (émission aux longueurs d'onde du jaune) et non celle relative aux éventuelles traces de ZnO (en effet ZnO est réputé pour son émission aux longueurs d'onde du vert (~379 nm), du fait de la présence de lacunes d'oxygène [183]–[185]). Pour cela, une pastille non dopée avant test de décoloration (ayant toujours une phase secondaire de ZnO) et une pastille



dopée, sont déposées sur une lampe (transilluminateur) avec une lampe de longueur d'onde 365 nm. Celle-ci est proche de la longueur d'onde permettant une émission de lumière maximale provoquée par l'excitation des ions Ce^{3+} (~375 nm – voir après). Nous nous attendons donc à visualiser de la photoluminescence de couleur verte pour la pastille non dopée (émission de ZnO) et jaune-vert pour la pastille dopée (combinaison des deux émissions issues du Ce^{3+} et de ZnO). Les photographies sont présentées en Figure III-69.

Sur la lampe à 365 nm (a), une différence nette est faite entre les deux pastilles (non dopée à gauche, dopée à droite). La pastille dopée montre une émission dans le jaune, pouvant tendre légèrement vers le vert, traduisant ainsi une majorité d'émission causée par les ions Ce^{3+} . La pastille non dopée montre une émission verte-bleue. L'émission verte qui était attendue est causée par la présence de ZnO. En revanche, l'émission bleue ne l'était pas. Cependant, à travers une étude sur ZrO_2 , la littérature montre que la présence de lumière bleue causée par la formation locale d'oxycarbures (liaisons C-O se formant au sein du réseau) [186]. Finalement, cette émission bleue n'est pas étonnante, puisque comme nous avons pu montrer que notre poudre Yafsoanite présentait une faible quantité de pollution en ZrO_2 (résidus de broyage).

Avec une excitation sous 373 nm sur la pastille dopée (b), la couleur jaune est d'autant plus intense. Nous pouvons noter que par souci de surexposition, sur la photographie l'émission semble blanche au centre de la pastille, mais est majoritairement jaune (présence majoritaire des ions Ce^{3+}), avec effectivement une faible contribution verte causée par le ZnO.

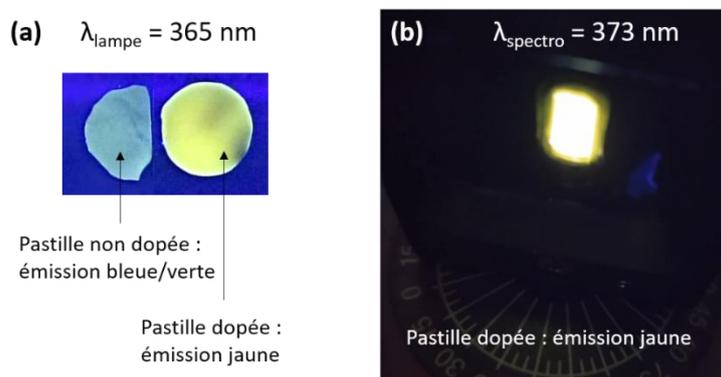


Figure III-69 : (a) Photographies d'une pastille non dopée (avec traitement de réoxygénation : gauche) et d'une pastille dopée avec $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (droite), déposée sur un transilluminateur ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). (b) Photographie d'une pastille sur le support de spectroscopie de photoluminescence sous une excitation à 373 nm.

Ensuite, les spectres d'excitation et d'émission de plusieurs échantillons ont pu être mesurés. L'objectif est d'explorer l'émission de lumière dans le domaine du visible, la gamme spectrale mesurée est alors : 400-750 nm. Pour cela, un spectre d'émission est réalisé avec la longueur d'onde d'excitation de 365 nm (identique à celle du



transilluminateur), ce qui permet d'avoir accès à une émission dans le visible. Nous sélectionnons la longueur d'onde d'émission maximale (autour de 520 nm), pour ensuite enregistrer le spectre d'excitation, où nous sélectionnons la longueur d'onde d'excitation optimale (373-377 nm). Finalement le spectre d'émission est enregistré avec cette dernière longueur d'onde.

Les largeurs de fentes sont adaptées à l'intensité du signal, pour que celle-ci ne soit pas trop élevée, ce qui pourrait engendrer une détérioration du détecteur. Les spectres obtenus ont été normalisés et sont présentés en Figure III-70-ab. Les échantillons sélectionnés sont une poudre et deux pastilles avec dopage directement dans le SPS :

- La poudre dopée avec $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: four tubulaire sous flux de gaz 2x2h-950°C, N_2 , déjà présenté en Figure III-60 ;
- SPS-800- $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (préalablement nommée (d) Cf. Figure III-61) ;
- SPS-800- Ce^0 (Cf. Figure III-67).

L'analyse qualitative de l'émission de lumière de ces trois échantillons permettra déjà d'avoir une première idée vis-à-vis du dopage, en permettant de prouver qu'une certaine quantité (certes pour l'heure indéterminée) d'ions Ce^{3+} a bel et bien été insérée au sein de la structure Yafsoanite.

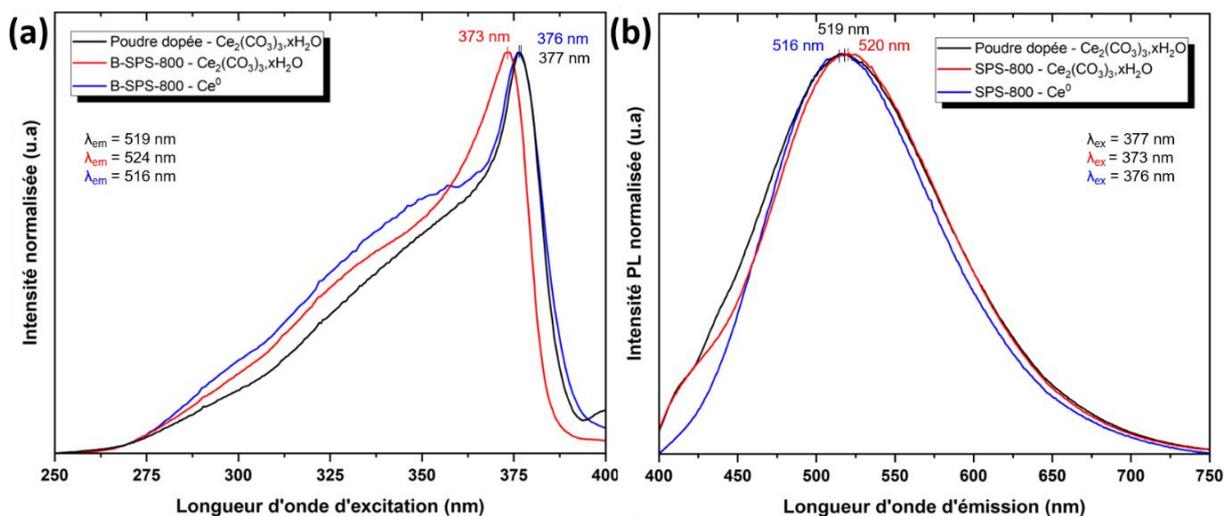


Figure III-70 : (a) Spectres d'excitation et (b) spectres d'émission normalisés des échantillons suivants: la poudre dopée ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), et les pastilles SPS-800- $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et SPS-800- Ce^0 .

Globalement, les trois spectres obtenus sont similaires, une bande d'émission large centrée vers 520 nm pour les spectres d'émission (indiquant une faible émission), et une principale (plus fine spectralement) centrée sur 375 nm pour les spectres d'excitation. Dans chacun des cas, ces spectres confirment bien la présence des ions Ce^{3+} insérés au sein de la structure grenat.



De très légères différences sont néanmoins observables. Tout d'abord, les spectres d'émission indiquent des bandes centrées sur 518 ± 2 nm, longueur d'onde correspondant bien à la gamme vert-jaune. En théorie, la longueur d'onde d'émission de Ce^{3+} dans le visible et correspondant à la transition $5d \rightarrow 4f$, se trouve vers 550 nm [119], [172]. Nos valeurs mesurées sont plus faibles ($\Delta \sim 30$ nm), et peuvent s'expliquer par une émission parasite causée par la phase secondaire de ZnO qui conduit à une émission aux longueurs d'onde du vert. La pastille dopée avec le cérium métallique montre aussi une bande un peu plus fine que la poudre et la pastille dopée avec le carbonate. Ceci signifie simplement que l'émission de lumière est un peu mieux définie dans ce cas : l'origine physique menant à cette observation demeure toutefois à établir.

Ensuite, concernant les spectres d'excitation, si le phénomène de photoluminescence était optimal, celui-ci serait représenté par une bande fine autour de 375 nm, ce qui traduirait un dopage plus efficace. Dans nos cas, nous avons effectivement une bande qui semble fine (aux valeurs hautes d'intensité) et centrée sur 375 ± 2 nm. Mais les spectres d'excitation contiennent aussi un dôme large situé vers les plus basses longueurs d'onde et qui est plus ou moins accentué. L'origine de ce dôme plus large est probablement liée à la présence de défauts, mais la nature de ces derniers reste à préciser. Nous savons aussi qu'il y a une émission dans le vert, associée à l'existence de lacunes d'oxygène au sein de ZnO. Ces lacunes constituent clairement des défauts électroniques qui pourraient avoir une contribution à la présence de ce dôme d'excitation.

Comme nous l'attendions, à cause de la présence persistante de CeO_2 , nos échantillons présentent des émissions de lumière qui demeurent à l'œil relativement faible. Néanmoins, une émission causée par la présence d'ions Ce^{3+} dans notre structure grenat est bien réelle. Cette étude aura alors permis de déterminer quelques paramètres clefs qui serviront de base pour les prochains essais de frittage SPS (température de frittage, vitesse de rampe en température, quantité de poudre...), sur les futurs dopages réalisés à partir de la voie solide avec un meilleur contrôle de la synthèse, ou de poudre synthétisée et dopée par voie liquide.

Pour avoir une notion plus « précise » vis-à-vis de l'efficacité du dopage du grenat par les ions Ce^{3+} , des mesures plus quantitatives sont nécessaires. Ainsi, des mesures d'efficacité quantique ont été réalisées en collaboration avec Johann Bouclé au sein de l'équipe ELITE du laboratoire Xlim à Limoges.

Mesure d'efficacité quantique

L'efficacité quantique est une grandeur physique, qui sert à caractériser les matériaux luminophores. Il s'agit simplement de parvenir à quantifier le nombre de photons émis par le matériau par rapport au nombre de photons excitateurs absorbés par ce dernier. Lors de la



mesure, nous utilisons une sphère d'intégration avec un capteur intégré dont la plage spectrale est : 350 - 700 nm. La source excitatrice utilisée est une diode laser pulsée qui émet à 380 nm.

Pour réaliser cette mesure, une pastille frittée de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, non dopée, est utilisée comme échantillon référence. La mesure d'efficacité quantique a été faite en parallèle des essais de dopage. Toutes les pastilles n'ont donc pas pu être caractérisées. L'efficacité quantique a pu être évaluée seulement sur une pastille. Le rendement quantique correspond à une intégration du signal sur la gamme spectrale sélectionnée, il est alors nécessaire de sélectionner un domaine de longueur d'onde d'excitation, ici nous avons fixé : 361 - 393 nm (soit centré sur 377 nm), et un domaine d'émission : 425 - 700 nm.

La mesure est réalisée sur la pastille dopée au cérium métallique puisque celle-ci a montré une émission de lumière mieux définie : SPS-800- Ce^0 .

Le logiciel de mesure d'efficacité quantique du spectromètre calcule le pourcentage d'efficacité en fonction de la référence utilisée. Comme le montre la Figure III-71, la courbe de notre échantillon représente un dôme entre 400 et 700 nm, qui traduit la présence nette d'une émission de lumière. L'efficacité quantique mesurée est de 2,6%. Cette mesure est certes faible, mais confirme l'incorporation d'ions Ce^{3+} à notre grenat. De plus, sachant qu'il ne s'agit pas d'un échantillon optimisé en terme de cristallinité et de photoluminescence, celle-ci nous sert de « base ». Nous avons donc une grande marge de manœuvre sur le résultat obtenu, en faisant appel à des échantillons optimisés et notamment à des recuits sous vide. Ces derniers permettraient de minimiser la présence de CeO_2 , et augmenterait également la densité des pastilles (réduction de la porosité).

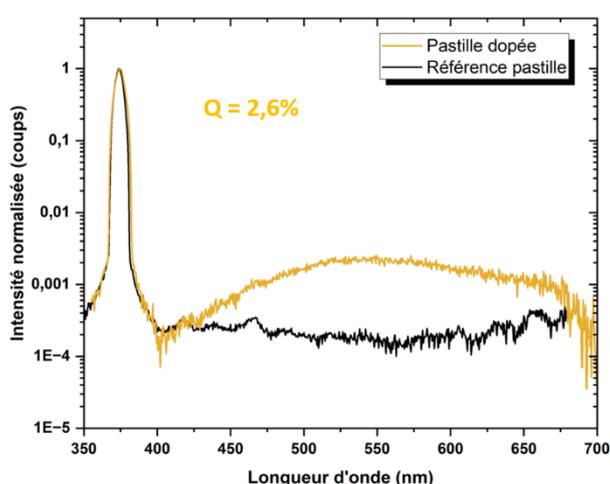


Figure III-71 : Spectre d'efficacité quantique de la pastille dopée SPS-800 (Ce^0) avec une pastille de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ non dopée comme référence. L'efficacité quantique se mesure entre 400 et 700 nm.

III.3. Conclusion et perspectives

Dans un premier temps, la céramique pulvérulente $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ a pu être synthétisée par voie solide. Un broyage optimisé a conduit à une taille médiane de grains de poudre de 0,07 μm et a limité au maximum la pollution causée par le broyage (ZrO_2). Cependant, une très légère sur-stœchiométrie en oxyde de zinc a pu être révélée par analyses DRX, chimique EDS et MEB. Une étude complémentaire de la synthèse de poudre (changement de précurseur de ZnO), a permis de rétablir la stœchiométrie sur l'élément Zn. Ensuite, la poudre a été mise en forme par frittage SPS, et des céramiques massives translucides ont été fabriquées avec une transmission optique maximale de 74% à 2700 nm, se rapprochant ainsi de la transmission optimale calculée de ~84,9%. Une marge de manœuvre importante existe puisque les pastilles obtenues présentent de la porosité. Celle-ci s'est avérée difficile à réduire malgré les optimisations réalisées : modification des paramètres de frittage (température, vitesse de chauffage ...) et utilisation d'une matrice en WC (augmentation de la pression appliquée sur la matrice). Il est donc nécessaire de poursuivre les optimisations de frittage, avec par exemple une augmentation de la pression sur la matrice en WC (400-600 MPa), ou encore compléter le frittage SPS par un frittage HIP.

Dans un second temps, la voie liquide par co-précipitation, a été mise en place pour synthétiser le grenat tellurate à température ambiante. La poudre brute obtenue contient : majoritairement $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, et des phases secondaires de CaCO_3 et Zn_3TeO_6 . Après calcination, la proportion de ces phases secondaires diminue fortement et la taille des grains de poudre moyenne est d'environ 0,1 μm , pour une poudre quelque peu agglomérée. La poudre calcinée a donc été mise en forme par frittage SPS, utilisé également comme frittage « réactif » dans le but de poursuivre la réaction chimique et éliminer intégralement le reste de phases secondaires. La pastille obtenue conduit à la céramique grenat presque monophasée, avec toutefois des phases secondaires différentes de la poudre initiale. Actuellement, une synthèse en voie liquide utilisant un autre agent précipitant a montré l'obtention de poudre céramique de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ monophasée. Cette voie de synthèse est très prometteuse et permettrait donc de s'affranchir intégralement de l'étape chronophage de broyage inhérente à la voie solide.

Dans un troisième et dernier temps, des essais de dopage aux ions Ce^{3+} en voie solide sont faits par la méthode de substitution du (Ca^{2+}) et compensation de charge au sodium (Na^+) : $\text{Ca}_{(3-2x)}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. De par les degrés d'oxydation souhaités des éléments tellure et cérium, l'insertion d'ions Ce^{3+} à partir d'une synthèse en deux étapes consiste à produire une poudre intermédiaire déficitaire en élément calcium, à laquelle le dopant est ensuite ajouté. Pour cela, l'utilisation de plusieurs précurseurs a été explorée pour des dopages sur poudre puis une mise en forme par frittage SPS, ou un dopage directement dans le SPS menant à



des pastilles massives dopées. Les premières céramiques massives dopées aux ions Ce^{3+} et émettrices de lumière aux longueurs d'ondes du jaune ont ainsi été fabriquées. L'efficacité quantique mesurée est certes faible, mais de nombreuses pistes d'amélioration existent. En effet, les perspectives de travail ne manquent pas, notamment sur la minimisation de l'oxydation du Ce^{+III} en Ce^{+IV} , sur l'élimination de la sur-stoechiométrie en ZnO , ou la réduction de la porosité à travers l'optimisation des paramètres de frittage (post traitement thermique sous vide partiel envisageable). Par ailleurs, cette étude a prouvé que des ions Ce^{3+} pouvaient être incorporés dans la matrice du grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. Un tel dopage, mais cette fois-ci réalisé directement lors de la synthèse en voie liquide, serait aussi envisageable, ce qui permettrait de s'affranchir d'une synthèse en voie solide en deux étapes et ainsi d'avoir un meilleur contrôle de la stœchiométrie recherchée.



Conclusion générale et perspectives

Les différents travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans ceux du laboratoire IRCER sur la thématique des matériaux à base d'oxydes de tellure pour des applications optiques. D'une part, l'élaboration et la caractérisation de vitrocéramiques borotellurites. D'autre part, la fabrication de nouvelles poudres et céramiques massives grenats tellurates. Le **chapitre II, « Synthèse de verres et vitrocéramiques borotellurites transparents. Compréhension des mécanismes de cristallisation »**, décrit la fabrication de nouvelles vitrocéramiques hautement transparentes à partir de compositions vitreuses élaborées au sein du système ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, et ce, en employant plusieurs procédés d'élaboration :

- La composition (A) $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$, conduit à la fabrication d'une série de nouvelles **vitrocéramiques borotellurites transparentes incorporant la phase cristalline désordonnée $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$** , *via* un traitement thermique unique de nucléation/croissance à 380°C . L'apparition d'un phénomène de démixtion chimique (entre TeO_2 et B_2O_3) suite au traitement thermique de cristallisation employé, serait le moteur de la cristallisation des polycristaux de type $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. La composition chimique s'approcherait de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_4\text{O}_{11+3x/2}$ ou bien $\text{Bi}_2\text{Te}_{4-x}\text{O}_{11-2x}$. Mais à cause de la sensibilité des échantillons sous le faisceau électronique du TEM, le phénomène de démixtion chimique n'a pas pu être rigoureusement prouvé et est donc demeuré de l'ordre de la suggestion.
- La composition (B) $30\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ (+0,5%mol Er_2O_3), avec son ratio Bi/Te égal à 2, est en théorie propice à la cristallisation de la phase Bi_2TeO_5 . Cependant, cette composition permet finalement la fabrication de **vitrocéramiques incorporant une phase cristalline de type $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (plus rigoureusement $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_2\text{O}_{7+3x/2}$)**, suite à l'application d'un traitement thermique en deux étapes, de nucléation (2h à 405°C) puis de croissance à 450°C . Contrairement aux vitrocéramiques issues de la composition précédente, le phénomène de démixtion chimique entre les oxydes de tellure et bore, a pu ici être clairement mis en évidence, en particulier grâce à l'analyse élémentaire par spectroscopie EELS effectuée au seuil du bore.
- La composition (C) $20\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$ (+0,5%mol Er_2O_3), malgré son analyse thermique DSC révélant des signaux identiques sur échantillons pulvérulent et massif, n'a pas permis la fabrication d'une vitrocéramique transparente par simple traitement thermique de nucléation/croissance, et ce, à cause d'une cristallisation de surface qui demeure prépondérante. Toutefois, la **densification naturelle d'un compact de poudre de verre suivie d'un frittage non conventionnel SPS**, a engendré la



fabrication de **vitrocéramiques denses et translucides, avec la cristallisation de la phase non-centrosymétrique Bi_2TeO_5 recherchée au sein de ce système**. Un signal SHG notable a pu être mesuré, ce qui est en accord avec la présence de cette dernière phase cristalline. Cependant, quelques améliorations restent à faire concernant les paramètres de frittage, afin d'accroître notamment la transparence des massifs frittés.

Par ailleurs, l'étude de la composition (5) $20\text{TeO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$, s'est montrée très instructive. En effet, les observations TEM du verre révèle un échantillon parfaitement homogène, tandis que ce même verre traité 1h à 480°C est constitué de nodules (électroniquement lourds et d'environ 10 nm) d'une certaine composition chimique répartis de manière homogène dans la matrice d'une autre composition chimique. Toutefois, le cliché de diffraction électronique associé est composé d'anneaux diffus, traduisant le caractère amorphe de l'échantillon après traitement thermique. Le mécanisme de séparation de phases se manifeste donc ici sans qu'une quelconque cristallisation soit rencontrée, comme c'était le cas pour les autres compositions : nous sommes donc en présence de deux phases amorphes démixées chimiquement. Ainsi, il pourrait s'avérer intéressant d'étudier davantage cette composition en se focalisant sur cette séparation de phases, et en cherchant à mettre au point un protocole de traitement permettant la cristallisation des nodules.

De plus, l'étude de la zone pauvre en TeO_2 et riche en B_2O_3 , s'est montrée assez complexe. Nous avons montré que les borates de bismuth cristallisent facilement, mais engendrent des vitrocéramiques opaques. Pour espérer obtenir la phase non-centrosymétrique BiB_3O_6 , il sera donc nécessaire d'effectuer un travail plus approfondi sur la synthèse de ces compositions vitreuses.

Finalement, il pourrait aussi se montrer très intéressant d'évaluer les performances de nos nouvelles vitrocéramiques borotellurites de bismuth concernant le « radiation shielding » (écranage des rayonnements ionisants) [1],[2]. Une comparaison d'une telle propriété entre les verres parents et les vitrocéramiques fabriquées pourrait être pertinente. Cela permettrait également de mesurer l'impact de la séparation de phases ($\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) à l'échelle locale sur les performances d'écranage. Ces problématiques de « radiation shielding » sont très étudiées à l'heure actuelle et les approches ci-dessus n'ont jamais été investiguées.

Le chapitre III, « Elaboration et caractérisations de la céramique grenat tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, sans et avec dopage » décrit la fabrication de la première céramique massive translucide de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Yafsoanite), à partir de la densification par SPS de poudres élaborées principalement par voie solide, mais aussi par voie liquide. Dans ce chapitre, la synthèse et les caractérisations de poudres et de céramiques massives co-



dopées par les ions Ce^{3+} et Na^+ (composition $\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_x\text{Ce}_x\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$), ont aussi été abordées.

Dans un premier temps, la poudre du **grenat tellurate de Yafsoanite a été synthétisée à haute température par réaction à l'état solide**. Un protocole a été mis en place pour synthétiser 10 g de poudre céramique de manière reproductible (homogénéisation des précurseurs au broyeur planétaire). Ensuite, une étude de réduction de la taille des grains de cette poudre a été réalisée, en cherchant à limiter la pollution engendrée par les billes de broyage en zircone (ZrO_2). Après plusieurs essais, certes la poudre broyée obtenue s'agglomère, mais elle présente une taille de grains médiane de $0,08 \mu\text{m}$, avec un faible degré de pollution par ZrO_2 . Cette poudre a été jugée satisfaisante, et a permis la réalisation de nombreux essais de mise en forme par frittage SPS.

Un tel frittage (sous atmosphère d'argon et sous pression uniaxiale de 100 MPa) a permis la fabrication de céramiques massives de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ quasi-monophasées, avec quelques traces de ZrO_2 et une phase secondaire de ZnO . En effet, il s'est avéré que la poudre synthétisée contenait initialement une faible quantité de phase secondaire de ZnO . Il a donc été nécessaire de revenir un peu en arrière et d'optimiser la synthèse de la poudre. Pour cela, un changement de précurseur d'oxyde de zinc (grains de tailles nanométriques $< 100 \text{ nm}$) a été fait, et a conduit à l'obtention d'une poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ monophasée, probablement grâce à une meilleure réactivité des précurseurs. Après broyage, des essais SPS, ont également été conduits avec cette nouvelle poudre, qui s'est avérée beaucoup plus réactive.

Afin de tendre vers la transmission optique maximale de la Yafsoanite ($\sim 84,9\%$), plusieurs optimisations ont été menées. Tout d'abord, sur les paramètres du cycle thermique de frittage SPS : modification de la température de palier, de la durée du palier, ou encore des vitesses de chauffage. Mais aucune amélioration nette n'a été obtenue. Toutefois, il a été possible d'atteindre une transmission optique maximale d'environ 74% dans le proche IR (à 2700 nm), mais seulement de $\sim 9\%$ dans le domaine du visible (à 800 nm), ce qui est en parfait accord avec la translucidité des pastilles. En effet, les observations MEB ont montré des pastilles assez denses, avec des grains compris entre 70 et 900 nm, avec des joints de grains assez fins, mais présentant de la porosité.

Pour réduire cette porosité et chercher à augmenter la transparence de nos pastilles, des essais SPS sont réalisés sous pression uniaxiale plus élevée (jusqu'à 300 MPa, sous air), avec une matrice en WC. Dans de telles conditions, la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ a bien été conservée, et les pastilles produites sont plus denses, avec des tailles de grains inférieures à 500 nm. La porosité n'a toutefois pas été éliminée, mais sa taille a été réduite, conduisant alors à une augmentation de la densification des pastilles. La transparence optique ne s'est en revanche pas améliorée. Cette évolution laisse penser qu'une pression encore plus



élevée (400-600 MPa) pourrait éventuellement permettre l'élimination complète de la porosité. Par ailleurs, l'utilisation d'un post traitement HIP de nos pastilles est également une voie future à explorer.

L'intégralité des pastilles frittées avec les poudres finales broyées sont foncées : de couleur marron-gris alors que la poudre initiale est blanche. Plusieurs hypothèses sont énoncées pour expliquer cette coloration : pollution par le carbone (environnement graphitique du SPS), génération de lacunes d'oxygène, existence potentielle de valences mixtes du tellure (Te^{6+} presque uniquement, mais avec une très faible proportion de Te^{4+}), pollution par ZrO_2 issue des étapes de broyage. Durant cette thèse, aucune étude n'a été menée pour déterminer laquelle (lesquelles) de ces hypothèses étaient la cause de cette coloration. Il serait par exemple assez pertinent de vérifier la présence ou l'absence de carbone au sein des pastilles via une étude par spectroscopie vibrationnelle Raman, comme se fût déjà le cas lors de travaux antérieurs réalisés à l'IRCER [61], [112]. La décoloration des pastilles a quant à elle été étudiée. Avec un traitement thermique d'1h à 700°C sous air, les pastilles perdent leur coloration foncée et deviennent blanche à l'œil nu (à cause des effets de diffusion optique). Cette étape de décoloration ne modifie en rien la nature de la phase cristalline, la transparence, ou même la microstructure.

Finalement, l'utilisation de la voie solide, nécessite de nombreuses étapes de broyage qui entraînent ainsi une légère pollution par ZrO_2 .

Dans un second temps, la synthèse chimique par voie liquide a donc été explorée pour la synthèse du grenat tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. En effet, cette approche a clairement montré son intérêt dans le cas du grenat YAG : obtention de particules sphériques et submicroniques [118], [124], [126], permettant ainsi de supprimer l'étape fastidieuse de broyage.

Deux voies de synthèse ont alors été développées, dont une qui est actuellement en phase de dépôt de brevet et n'a donc volontairement pas été présentée dans ce manuscrit de thèse. Néanmoins, la voie de co-précipitation, réalisée à température ambiante à partir de nitrates métalliques et de l'agent précipitant d'hydrogénocarbonate d'ammonium $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$, a pu être brièvement décrite. Celle-ci a conduit une poudre majoritairement composée de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, avec une phase secondaire de calcite CaCO_3 , dont la taille des grains est comprise entre 20 et 30 nm, avec des agglomérats inférieurs à 100 nm. Après un traitement thermique de calcination à 900°C, la phase secondaire de calcite a pu être totalement éliminée, mais une phase secondaire de Dagenaisite (Zn_3TeO_6), en faible quantité, demeure. Un unique essai de frittage SPS sur la poudre calcinée à 800°C (quelques traces de CaCO_3 et de Zn_3TeO_6) a été réalisé en espérant que l'étape de frittage permette de terminer la réaction chimique, et conduise à une Yafsoanite monophasée (100°C/min, atmosphère d'argon, 800°C sans palier en température, matrice en graphite, 100 MPa). La pastille frittée est opaque (couleur beige/jaunâtre) dans le visible, et présente une transmission optique



maximale d'environ 37% à 2510 nm. Elle correspond majoritairement à une phase de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, où les phases secondaires de CaCO_3 et de Zn_3TeO_6 ont bel et bien été éliminées. Cependant, une nouvelle phase secondaire, pour l'heure non identifiée, ainsi qu'une phase secondaire de ZnO , sont toutes deux présentes post-frittage.

Finalement, à partir d'une poudre synthétisée non optimisée, il a été possible de fabriquer une pastille avec une phase majoritaire de Yafsoanite. Le résultat final est encourageant, et ce, pour une voie de synthèse moins chronophage. Cet essai aura déjà permis d'appréhender le comportement d'une poudre synthétisée par voie liquide lors du frittage SPS. Bien évidemment, il sera nécessaire de poursuivre les essais de frittage SPS avec ces nouvelles poudres de Yafsoanite synthétisées par voie liquide à partir de l'agent précipitant $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$.

Une synthèse par voie liquide, plus optimisée que celle présentée dans cette thèse, fait actuellement l'objet d'un dépôt de brevet. Par ailleurs, une thèse en cours (depuis octobre 2022 et menée par Graziella Guy) poursuit l'étude de la synthèse de la Yafsoanite en voie liquide. Actuellement, les travaux de cette thèse ont montré qu'il était possible d'obtenir une poudre de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ monophasée par la voie liquide. La synthèse est toujours réalisée à température ambiante, mais fait appel à un autre agent précipitant (non présenté dans cette thèse).

Finalement, à cause des étapes de broyage énergivores et chronophages, la synthèse en voie solide est mise de côté. Les actuelles et futures recherches se concentreront intégralement sur la voie liquide.

Dans un troisième et dernier temps, le chapitre III concernait : **l'élaboration, la caractérisation et la mise en forme de la céramique grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ dopée par des ions Ce^{3+} avec compensateur de charge (Na^+) : $\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_x\text{Ce}_x\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.**

Pour le dopage, différentes problématiques se sont posées à nous : la conservation du bon degré d'oxydation Te^{6+} du composé tellurate, et celle du degré d'oxydation III+ du cérium. Ces deux problématiques représentent en fait toute la difficulté de ce travail. D'une part, il a fallu conduire une première étape de synthèse en environnement oxydant pour fabriquer le matériau tellurate et donc apporter la quantité d'oxygène nécessaire à la structure grenat. Cette première étape conduisait à l'obtention de la « poudre déficitaire » en calcium : ainsi, une quantité précise de calcium (2% molaire) était volontairement retirée par rapport à la composition stœchiométrique de la Yafsoanite, de manière à pouvoir « laisser suffisamment de place » pour l'introduction postérieure des ions Ce^{3+} et Na^+ . D'autre part, la seconde étape de la synthèse a dû être réalisée en atmosphère partiellement neutre / réductrice,



c'est-à-dire sous flux d'argon ou d'azote conduisant ainsi à la poudre finale de Yafsoanite co-dopée par les ions Ce^{3+} et Na^+ .

Différents précurseurs de cérium ont été explorés : $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, Ce^0 , CeF_3 , CeCl_3 ; et différentes méthodes de dopage ont été menées :

- Deux cycles de traitements thermiques sous flux de gaz : 2x 2h-950°C, N_2 pour $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$; 2h-800°C + 2h 950°C, N_2 pour Ce^0 ;
- Dopage directement lors du frittage SPS (Ar ou N_2 , vitesse de chauffage et de refroidissement : 100°C/min, 100 MPa, 800°C-30min ou 840°C-30min) : $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, CeF_3 ;
- Méthode d'imprégnation du dopant dans l'alcool : CeCl_3 .

Dans chacun des cas, la phase cristalline majoritaire était le grenat. De plus, les mesures optiques en photoluminescence ont montré qu'au moins une proportion du cérium sous forme d'ions **Ce^{3+} a bien été incorporée à la structure grenat, conduisant ainsi à une émission aux longueurs d'onde du jaune**. En revanche, des phases secondaires de ZnO et de CeO_2 étaient systématiquement présentes, démontrant bien que l'insertion du cérium dans le réseau de la Yafsoanite est loin d'être maîtrisée.

Les deux derniers précurseurs CeF_3 et CeCl_3 n'ont malheureusement montré aucun résultat prometteur ; les investigations ont donc été très rapidement arrêtées.

D'une part, l'utilisation du cérium métallique Ce^0 s'est montrée assez fastidieuse. En effet, le cérium métallique est stocké dans un bain d'huile en boîte à gants. Toutes les manipulations (lavages de la suspension huileuse de cérium métallique et filtration sur papier joseph) et essais de dopage (pesée et mélange manuel du dopant à la poudre déficitaire) ont dû être réalisés en boîte à gants. Cependant, il s'agit des essais ayant présenté le moins de phase secondaire de CeO_2 , et les meilleures performances en terme d'émission de lumière (avec une efficacité quantique de l'ordre de 2,6 %).

D'autre part, le carbonate de cérium III+, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, a conduit à des pastilles où la phase Yafsoanite est majoritaire, mais qui présentent systématiquement des phases secondaires telles que CeO_2 et ZnO : les observations MEB ont d'ailleurs confirmé ce fait. Il est aussi impératif de rappeler que le précurseur commercial en contenait déjà initialement une certaine quantité, et que cette situation n'était donc pas idéale.

Finalement, quels que soient les changements opérés pour l'étape de dopage, les résultats obtenus sont très similaires : phase majoritaire de $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, avec des phases secondaires en faibles proportions pour CeO_2 et ZnO . Toutefois, des ions Ce^{3+} ont pu être incorporés dans la structure grenat. Une émission aux longueurs d'onde du jaune-vert a



alors pu être mesurée, avec un maximum d'intensité lumineuse vers 520 nm (combinaison des émissions issues du Ce^{3+} et de ZnO).

Une amélioration doit donc être clairement apportée sur le procédé utilisé lors de l'étape de dopage. Avec éventuellement l'emploi d'une atmosphère plus réductrice lors des traitements thermiques afin de conserver le cérium dans son bon degré d'oxydation (Ce^{3+}), mais pas non plus trop réductrice, afin de conserver le tellure au bon degré d'oxydation (Te^{6+}). Par exemple, l'utilisation d'un four opérant sous vide partiel s'avérerait pertinente, dans le sens où cela permettrait de limiter davantage l'exposition à l'oxygène que dans le cas de la synthèse sous flux d'argon ou d'azote. Par ailleurs, l'utilisation d'un précurseur ne contenant pas initialement d'oxyde de cérium serait également fortement recommandée.



Annexes

Annexe II-1 : Détails des compositions réalisées dans le diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, avec les températures caractéristiques : T_g température de transition vitreuse, T_c température de cristallisation onset, T_p température maximale de cristallisation, les indices supplémentaires p et m correspondent à poudre et massif. Les compositions d'intérêt (lettres) sont représentées par des lignes à fond jaune, et celles évoquées dans le texte (numéros) en fond vert.

| Composition chimique | Photo | Commentaires, DRX, DSC |
|--|---|--|
| 90 TeO_2 -0 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé hétérogène/opaque : dévitrifié proche de $\text{BiTe}_3\text{O}_{7.5}$ Pas de T_g $T_{c,p} = 416\text{-}536^\circ\text{C}$ $T_{c,m} = 416^\circ\text{C}$ $T_{p,p-m \text{ large}} = 470^\circ\text{C}$ |
| 80 TeO_2 -10 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé homogène et amorphe $T_g = 330^\circ\text{C}$ $T_{c,p} = 368^\circ\text{C}, 462^\circ\text{C}$; $T_{p,p} = 395^\circ\text{C}$ et 507°C $T_{c,m} = 494^\circ\text{C}$; $T_{p,m} > 550^\circ\text{C}$ |
| 70 TeO_2 -20 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé homogène et amorphe $T_g = 350^\circ\text{C}$ $T_{c,p} = 470^\circ\text{C}$ $T_{c,m} = 505^\circ\text{C}$ |
| 60 TeO_2 -30 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé homogène et amorphe $T_{g,p-m} = 368\text{-}366^\circ\text{C}$ $T_{c,p-m} = 513\text{-}509^\circ\text{C}$ |
| 50 TeO_2 -40 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé homogène et amorphe $T_{g,p-m} = 381^\circ\text{C}$ $T_{c,p-m} = 533\text{-}527^\circ\text{C}$ |
| 40 TeO_2 -50 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé hétérogène, dévitrifié de type $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z - \text{Bi}_x\text{B}_y\text{O}_z$, et avec B_2O_3 $T_g = 379^\circ\text{C}$ $T_{c,p-m} = 330\text{-}328^\circ\text{C}$ |
| 30 TeO_2 -60 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé hétérogène, dévitrifié de type $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z - \text{Bi}_x\text{B}_y\text{O}_z$, et avec B_2O_3 $T_{g,p-m} = 383\text{-}268^\circ\text{C}$ $T_{c,p} = 524^\circ\text{C}$ |
| 20 TeO_2 -70 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé hétérogène, vitrocéramique de type $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z -$ $\text{Bi}_x\text{B}_y\text{O}_z$, et avec B_2O_3 $T_{g,p-m} = 393\text{-}401^\circ\text{C}$ $T_{c,p} = 515^\circ\text{C}$ |
| 10 TeO_2 -80 B_2O_3 -10 Bi_2O_3 |  | Massif coulé hétérogène : dévitrifié proche de B_2O_3 $T_{g,p-m} = 394\text{-}418^\circ\text{C}$ $T_{c,p}$ ou dérive appareil = 465°C $T_{\text{fusion } p} = 539^\circ\text{C}$ |

| | | |
|---|---|---|
| 80TeO ₂ -0B ₂ O ₃ -20Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé hétérogène/translucide, dévitrifié de type Bi _{0.33} Te _{0.67} O _{1.835} - (Bi ₂ Te ₄ O ₁₁) _{0.6667} Pas de T _g T _{c p-m} = 438°C |
| 70TeO ₂ -10B ₂ O ₃ -20Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé hétérogène/opaque : dévitrifié de type BiTe ₃ O _{7,5} - Bi ₂ Te ₄ O ₁₁ - Bi ₂ O ₃ T _{g p-m} = 377°C T _{c p-m} = 482-496°C T _{p p-m} = 503-511°C |
| Composition A 60TeO ₂ -20B ₂ O ₃ -20Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 358°C T _{c p-m} = 400-405°C T _{p p-m} = 407-410°C |
| 64TeO ₂ -20B ₂ O ₃ -16Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 356°C T _{c p} = 406-483°C T _{p p} = 435-504°C T _{c m} = 448-528°C T _{p m} = 464-542°C |
| 50TeO ₂ -30B ₂ O ₃ -20Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 377°C T _{c p} = 460°C T _{p p faible} = 500°C |
| 40TeO ₂ -40B ₂ O ₃ -20Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe Cependant des traces sont présentes sur le creuset : hétérogénéité T _{g p-m} = 398°C |
| 40TeO ₂ -45B ₂ O ₃ -15Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 400°C |
| 30TeO ₂ -50B ₂ O ₃ -20Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 413°C |
| 32.5TeO ₂ -52.5B ₂ O ₃ -15Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 410°C |
| Composition 6 : 20TeO ₂ -60B ₂ O ₃ -20Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 429°C |
| Composition 7 : 10TeO ₂ -70B ₂ O ₃ -30Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé homogène et amorphe T _{g p-m} = 442°C |
| 60TeO ₂ -10B ₂ O ₃ -30Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé hétérogène/opaque, dévitrifié de type Bi _x Te _y O _z - proche de Bi ₂ Te ₂ O ₇ |
| 50TeO ₂ -20B ₂ O ₃ -30Bi ₂ O ₃ |  | Massif coulé hétérogène, dévitrifié de type Bi _x Te _y O _z - proche de Bi ₂ Te ₂ O ₇ T _{c p-m} = 431°C T _{p p-m} = 450°C T _f = 486°C |



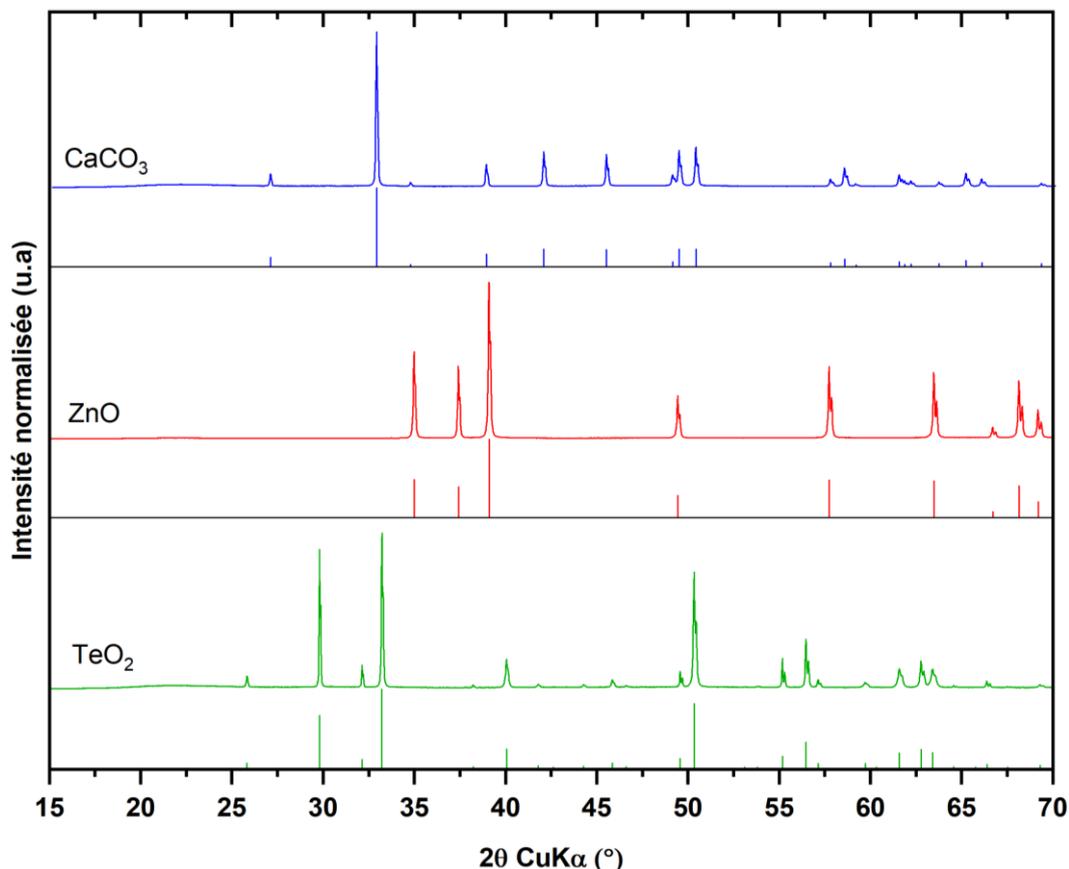
| | | |
|--|---|---|
| <p>Composition 1 : 40TeO₂-30B₂O₃-30Bi₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé avec un voile trouble en surface/hétérogène Massif non coulé et amorphe, contenant des objets répartis homogènement dans le volume T_{g p-m} = 375°C T_{c p-m} = 405-408°C T_{p p-m double pic} = 417-450°C</p> |
| <p>Composition B : 30TeO₂-40B₂O₃-30Bi₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé homogène et amorphe T_{g p-m} = 395°C T_{c p-m} = 468-525°C T_{p p} = 501°C T_{p m} > 550°C</p> |
| <p>Composition 5 : 20TeO₂-50B₂O₃-30Bi₂O₃</p> <p>Dopée : 19,9TeO₂- 49,75B₂O₃-29,85Bi₂O₃- 0,5Er₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé homogène et amorphe T_{g p-m} = 416°C T_{c p faible} = 503°C T_{p p faible} = 527°C Massif dopé non coulé homogène et amorphe T_{g p-m} = 420°C T_{c p} = 497°C T_{p p} = 523°C</p> |
| <p>10TeO₂-60B₂O₃-30Bi₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé homogène et amorphe T_{g p-m} = 436°C</p> |
| <p>40TeO₂-20B₂O₃-40Bi₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé homogène/opaque, dévitrifié proche de Bi₂TeO₅ et Bi₂Te₂O₇</p> |
| <p>35TeO₂-30B₂O₃-35Bi₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé hétérogène, dévitrifié proche de Bi₂TeO₅ et Bi₂Te₂O₇</p> |
| <p>Composition 2 : 32,5TeO₂-35B₂O₃- 32,5Bi₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé avec un voile en surface/hétérogène et amorphe T_{g p-m} = 379°C T_{c p-m} = 425°C T_{p p-m} = 439°C</p> |
| <p>30TeO₂-30B₂O₃-40Bi₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé hétérogène/opaque, dévitrifié de type Bi_xTe_yO_z - Bi_xB_yO_z - Bi₂O₃ - Bi₂TeO₅ - Bi₂Te₂O₇ T_{g p-m} = 416°C T_{c p-m} = 489-493°C T_{p p-m} = 525°C</p> |
| <p>Composition C : 20TeO₂-40B₂O₃-40Bi₂O₃</p> <p>Dopée : 19,9TeO₂- 39,8B₂O₃- 39,9Bi₂O₃- 0,5Er₂O₃</p> |  | <p>Massif coulé homogène et amorphe T_{g p-m} = 388°C T_{c p-m} = 455-519°C T_{p p-m} = 468-530°C Massif dopé non coulé homogène et amorphe T_{g p-m} = 390°C T_{c p} = 455-530°C T_{p p} = 467-539°C T_{c m} = 460-530°C T_{p p-m} = 471-540°C</p> |



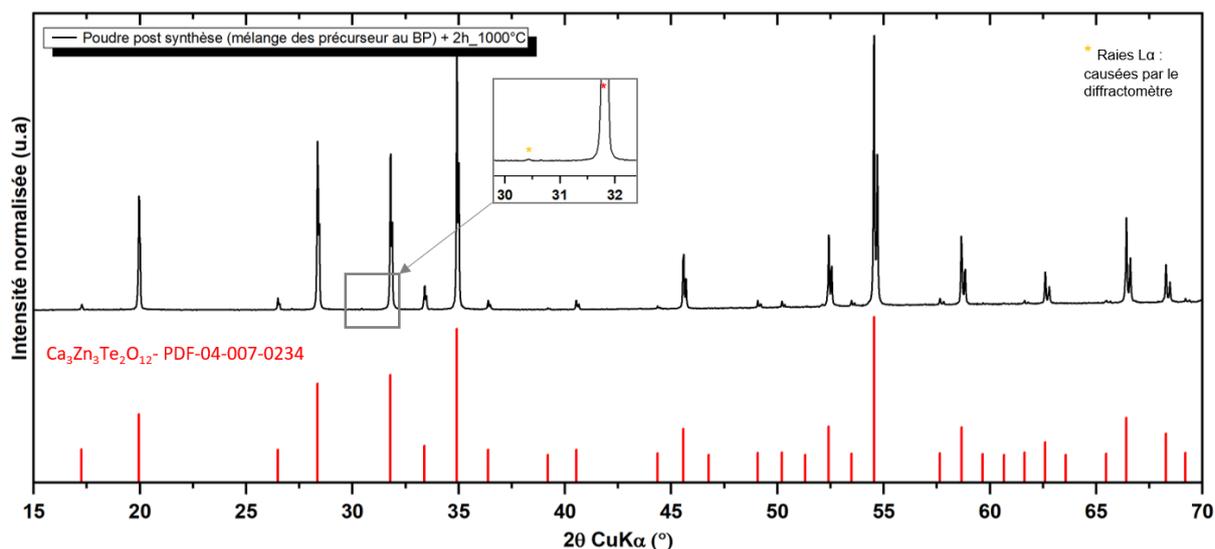
| | | |
|---|---|---|
| Composition D $10\text{TeO}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3$ |  | Massif coulé homogène et amorphe $T_{g\ p\text{-}m} = 405^\circ\text{C}$ $T_{c\ p\text{-}m} = 503^\circ\text{C}$ $T_{p\ p} = 527^\circ\text{C}$ |
| $30\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Bi}_2\text{O}_3$ |  | Massif coulé homogène/opaque, dévitrifié très cristallisée, avec Bi_2TeO_5 et $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ |
| $20\text{TeO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Bi}_2\text{O}_3$ |  | Massif coulé hétérogène/opaque, dévitrifié de type $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z - \text{Bi}_x\text{B}_y\text{O}_z - \text{Bi}_2\text{O}_3$ $T_{c\ p} = 370, 411, 448, 474, 507^\circ\text{C}$ $T_{p\ p} = 379, 458, 481, 521$ $T_{c\ m} = 370, 411, 448$ (englobe 3 T_p), 518°C $T_{p\ m} = 384, 429, 462\text{-}478\text{-}500, 527^\circ\text{C}$ |
| Composition 3 : $20\text{TeO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Bi}_2\text{O}_3$ |  | Massif coulé avec un voile en surface/hétérogène et amorphe. Massif non coulé (photo) avec contour opaque (cristallisé proche Bi_2TeO_5) et cœur transparent (amorphe) : hétérogène $T_{g\ p\text{-}m} = 370^\circ\text{C}$ $T_{c\ p\text{-}m} = 393, 450, 491^\circ\text{C}$ $T_{p\ p\text{-}m} = 408, 465, 505^\circ\text{C}$ |
| Composition 4 : $10\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Bi}_2\text{O}_3$ |  | Massif coulé avec un voile en surface/ hétérogène et amorphe $T_{g\ p\text{-}m} = 373^\circ\text{C}$ $T_{c\ p} = 447^\circ\text{C}$ $T_{p\ p} = 471^\circ\text{C}$ $T_{c\ m} = 449, 484, 507^\circ\text{C}$ (englobe 2 T_p) $T_{p\ m} = 463, 488, 512\text{-}517^\circ\text{C}$ |
| $10\text{TeO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}60\text{Bi}_2\text{O}_3$ |  | Massif translucide et homogène, dévitrifié de type $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z - \text{Bi}_x\text{B}_y\text{O}_z - \text{Bi}_2\text{O}_3$ $T_{g\ p\text{-}m} = 342^\circ\text{C}$ $T_{c\ p} = 358, 425, 471, 541^\circ\text{C}$ $T_{p\ p} = 374, 435, 484, >550^\circ\text{C}$ $T_{c\ m} = 358, 450, 505^\circ\text{C}$ $T_{p\ m} = 374, 457, 516^\circ\text{C}$ |



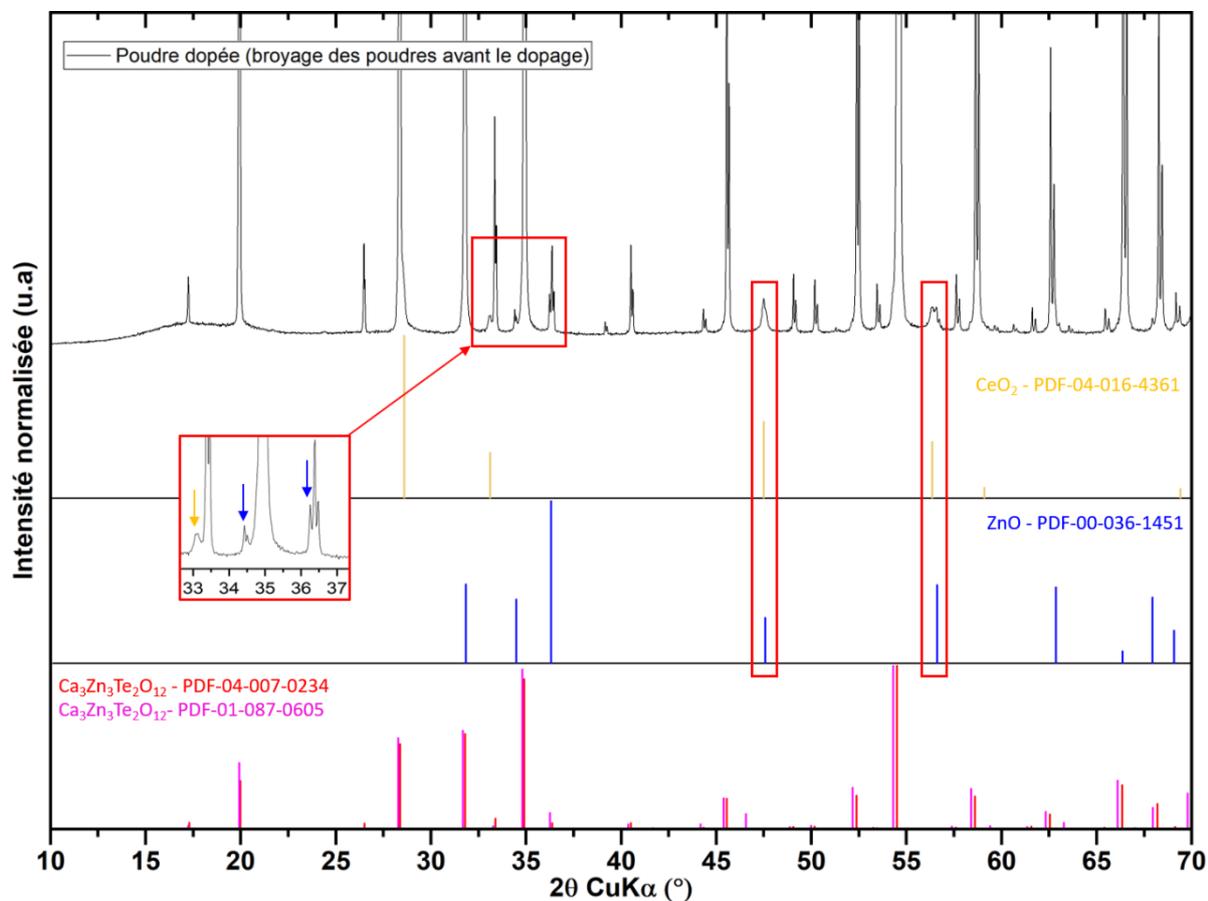
Annexe III-1 : Diffractogrammes des rayons X des poudres précurseurs utilisées pour la synthèse de la phase Yafsoanite, ainsi que les fiches JCPDS, associées pour leur indexation : TeO_2 (PDF-04-005-4646), ZnO (PDF-04-003-2106), et CaCO_3 (PDF-00-066-0867).



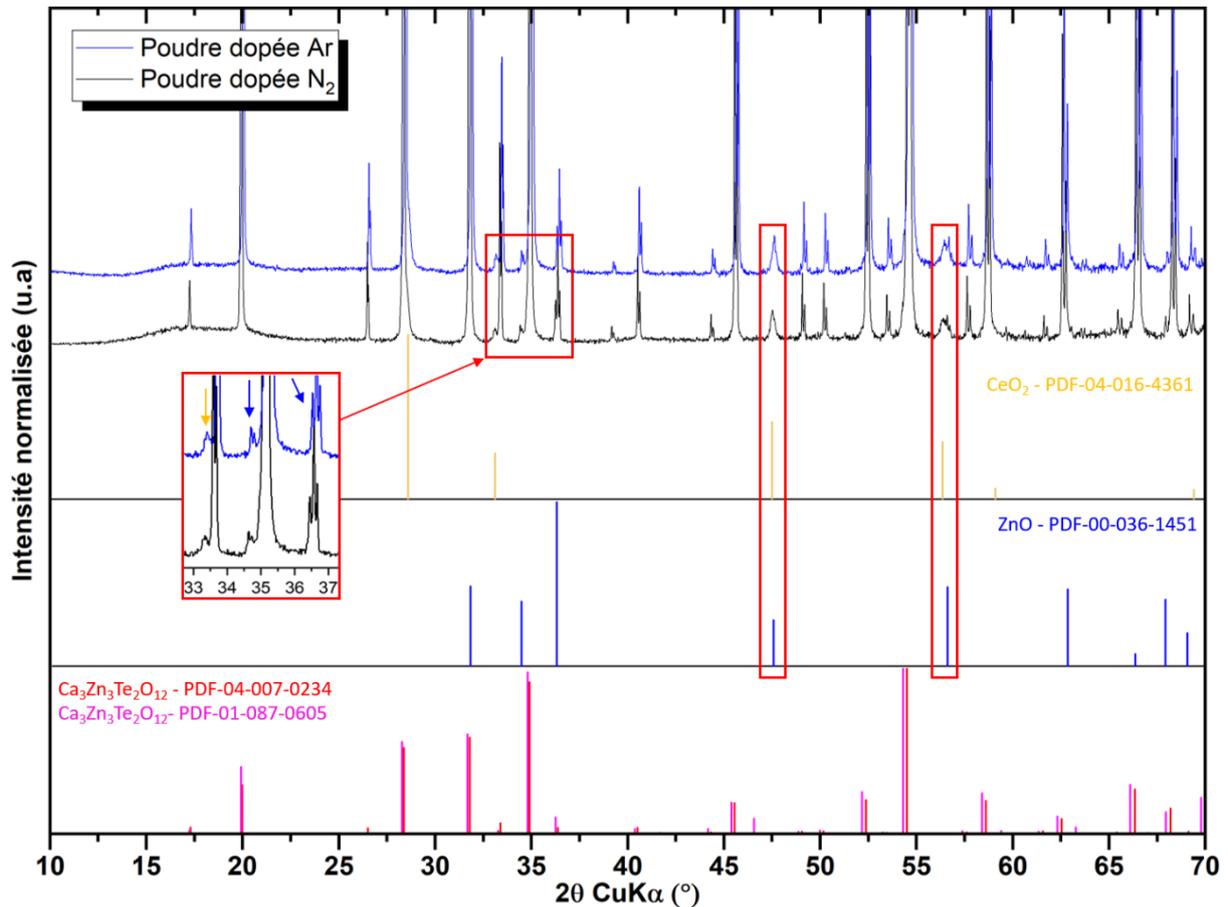
Annexe III-2 : Diffractogramme des rayons X de la poudre Yafsoanite obtenue après mélange au broyeur et calcinations à 750°C et 950°C , et non broyée. Un zoom angulaire est fait entre $29,5^\circ$ et $32,5^\circ$. L'étoile jaune correspond à la raie $\text{L}\alpha$ du diffractomètre.



Annexe III-3 : Diffractogramme des rayons X de la poudre dopée à partir de poudre déficitaire et de la poudre du précurseur de cérium $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, broyées avant le dopage. La synthèse a lieu dans le four sous flux de gaz (azote) avec deux cycles de 2h à 950°C. Les phases cristallines permettant son indexation sont CeO_2 , ZnO , et majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.



Annexe III-4 : Diffractogrammes des rayons X des poudres dopées au $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec deux atmosphères de gaz différents : argon (Ar) et azote (N_2). La synthèse a lieu dans le four sous flux de gaz avec deux cycles de 2h à 950°C. Les phases cristallines permettant son indexation sont CeO_2 , ZnO , et majoritairement le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.



Annexe III-5 : Dopage avec le chlorure de cérium (III) : $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Avec le précurseur $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le procédé consiste à tenter d'insérer le dopant par méthode d'imprégnation. Pour commencer, une quantité précise de précurseur est mis en solution dans de l'EtOH (évaporation plus rapide du solvant que dans l'eau), avec agitation jusqu'à sa dissolution complète (à température ambiante). A ce stade, la solution d'alcool contient des ions Cl^- et des ions Ce^{3+} . Ensuite, de la poudre déficitaire (en proportion stœchiométrique) est ajoutée dans la solution toujours sous agitation. L'objectif étant de laisser les ions Ce^{3+} s'imprégner (avec aussi l'imprégnation simultanée des ions Cl^-) dans la poudre déficitaire. Pour cela, il faut attendre l'évaporation complète de la solution d'alcool. L'évaporation dure 24h. La poudre obtenue est directement traitée deux fois à 950°C pendant 2h, dans le four sous flux d'azote. Celle-ci est alors de couleur beige très clair.

Pour finir, la poudre est frittée au SPS (Azote, vitesse de chauffage et de refroidissement, $100^\circ\text{C}/\text{min}$, 100MPa, 800°C -30min). La pastille obtenue est présentée Figure 1 - Annexe III-5. Celle-ci est grisâtre. La photographie de la pastille déposée sur une lampe de longueur d'onde 365 nm, ne montre aucune émission de lumière.



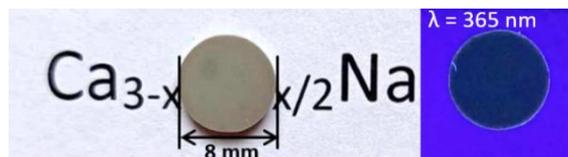


Figure 1 - Annexe III-5 : Photographie de la pastille dopée avec CeCl_3 et densifiée par SPS (100MPa, 800°C -30min). Photographie de gauche : pastille posée sur du texte et éclairée en lumière naturelle. Photographie de droite : pastille déposée sur un transilluminateur ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Les phases cristallines la composant sont analysées par DRX (Figure 2 - Annexe III-5). L'utilisation de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, comme précurseur de Ce^{3+} , ne permet pas d'obtenir un dopage plus efficace qu'à partir d'un précurseur de carbonate de cérium. L'oxyde de cérium est toujours présent en tant que phase secondaire. Les pics d'impuretés les plus intenses sont encadrés en rouge, et les autres pointés par des flèches jaunes. Concernant l'oxyde de zinc il semble beaucoup moins présent, les pics pointés par les flèches bleues sont de très faible intensité.

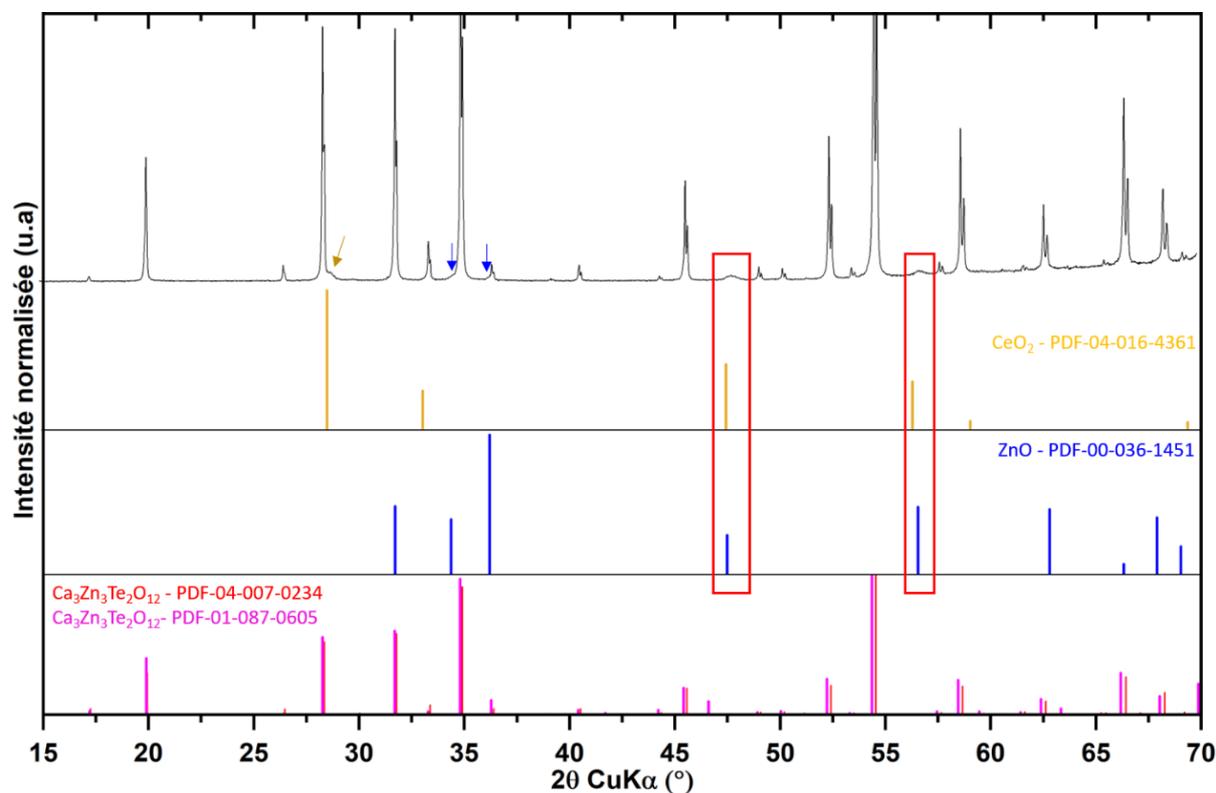


Figure 2 - Annexe III-5 : Diffractogramme des rayons X de la pastille frittée avec une poudre dopée par méthode d'imprégnation, et à partir du précurseur de CeCl_3 mis en solution alcoolique sous agitation. Les phases cristallines permettant son indexation sont CeO_2 , ZnO , et le grenat $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.

Annexe III-6 : Le fluorure de cérium (III) : CeF_3

Pour le précurseur de CeF_3 , le procédé utilisé est identique à celui mis en place pour $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. De la poudre déficitaire et le précurseur de cérium, introduits en proportions stœchiométriques, sont intimement mélangés (manuellement dans un mortier en agate) en présence d'EtOH. Le mélange obtenu est ensuite laissé à sécher jusqu'à évaporation complète de l'EtOH. Le mélange de poudre est ensuite placé dans la matrice SPS pour la réalisation d'un dopage durant le frittage SPS (Azote, vitesse de chauffage et de refroidissement, $100^\circ\text{C}/\text{min}$, 100 MPa, 800°C -30min). La pastille obtenue est de couleur jaune comme l'illustre la Figure 1 - Annexe III-6. Une émission faible et diffuse de couleur jaune est visible lorsque la pastille est déposée sur la lampe de longueur d'onde 365 nm.

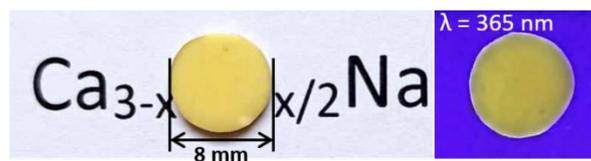


Figure 1 - Annexe III-6 : Photographie de la pastille synthétisée avec tentative de dopage direct par CeF_3 dans le SPS. Photographie de gauche : pastille posée sur du texte et éclairée en lumière naturelle. Photographie de droite : pastille déposée sur un transilluminateur ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Tout comme les essais précédents, celui-ci contient des oxydes de cérium et de zinc, en plus de la phase $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. Mais une quantité de ZnO qui semble, tout comme le dopage avec CeCl_3 , moindre par rapport à ceux avec le carbonate hydraté. Le diffractogramme correspondant est illustré en Figure 2 - Annexe III-6. Les intensités des pics d'impuretés varient mais sont toujours présents. Les plus intenses sont encadrés en rouge, et les autres pointés par des flèches : bleues pour ZnO et jaunes pour CeO_2 . L'utilisation de CeF_3 comme précurseur de Ce^{3+} ne permet d'obtenir une amélioration, dans le sens où la phase secondaire de CeO_2 est toujours présente.

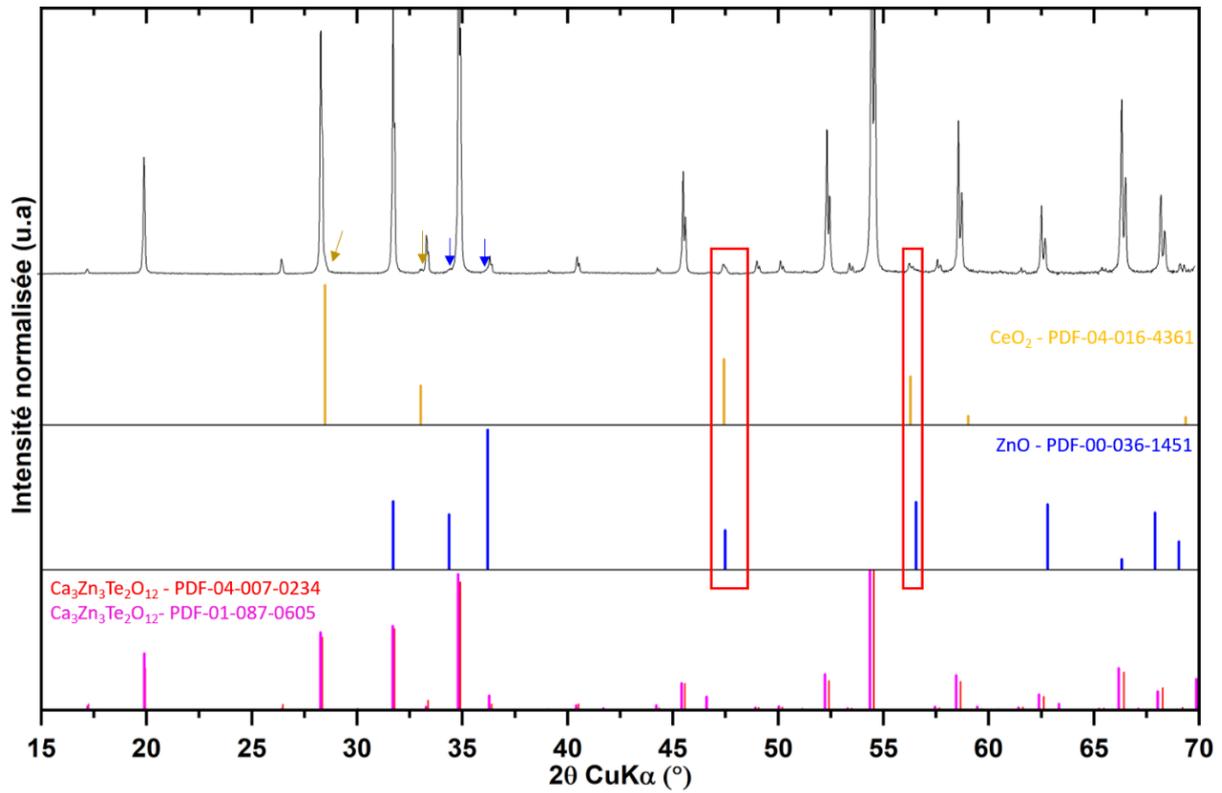


Figure 2 - Annexe III-6 : Diffractogramme des rayons X de la pastille frittée avec une poudre dopée par le précurseur CeF₃. Les phases cristallines permettant son indexation sont CeO₂, ZnO, et le grenat Ca₃Zn₃Te₂O₁₂.

Ces travaux de thèse ont pu être concrétisés par la publication d'un article scientifique :

- Marine Cholin, Cécile Genevois, Pierre Carles, Julie Cornette, Sébastien Chenu, Mathieu Allix, Gaëlle Delaizir, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
Highly transparent bismuth borotellurite glass-ceramics : Comprehension of crystallization mechanisms, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 598, 2022

Ainsi que par plusieurs présentations orales :

- M. Cholin, M. Vandenhende, J. Carreaud, G. Delaizir, P. Thomas, V. Couderc, J-R. Duclere, S. Chenu
« Nouvelle céramique grenat transparente : le tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. Dopage par les ions Ce^{3+} pour l'émission de lumière blanche »
SCF 2022, Limoges, 17 mars 2022
- Marine Cholin, Cécile Genevois, Pierre Carles, Julie Cornette, Sébastien Chenu, Mathieu Allix, Gaëlle Delaizir, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
« Vitrocéramiques borotellurites de bismuth hautement transparentes : compréhension des mécanismes de cristallisation à travers l'observation de la nanostructure et l'analyse chimique à l'échelle locale »
MatV2L, Limoges, 14-15juin 2022
- Marine Cholin, Sébastien Chenu, Pierre Carles, Julie Cornette, Gaëlle Delaizir, Cécile Genevois, Mathieu Allix, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
« Development of new transparent borotellurite glass-ceramics »
ICG 2022, Berlin, 4-8 juillet 2022
- Marine Cholin, Sébastien Chenu, Pierre Carles, Julie Cornette, Gaëlle Delaizir, Cécile Genevois, Mathieu Allix, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
« Développement de nouvelles vitrocéramiques transparentes borotellurites »
Matériaux 2022, Lille, 24-28 octobre 2022
- J.-R. Duclère, A. Blin, M. Cholin, F. Bour, G. Delaizir, S. Chenu, P. Carles, C. Genevois, J. Carreaud, M. Allix, P. Thomas, V. Couderc
« Nouvelles vitrocéramiques tellurites hautement transparentes issues du verre parent de composition $\text{La}_{1,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Te}_{5,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{15}$ »
Matériaux 2022, Lille, 24-28 octobre 2022.



- Marine Cholin, Sébastien Chenu, Pierre Carles, Julie Cornette, Gaëlle Delaizir, Cécile Genevois, Mathieu Allix, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
« Elaboration and characterization of glass-ceramics and transparent ceramics based on TeO_2 »
IMPEO 2022, Limoges, 10 novembre 2022
- Marine Cholin, Cécile Genevois, Maggy Colas, Julie Cornette, Pierre Carles, Franck Fayon, Sébastien Chenu, Mathieu Allix, Yann Launay, Gaëlle Delaizir, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
« Nucleation and growth processes leading to new glass-ceramics in the bismuth borotellurite system: evidences for a chemical demixtion phenomenon »
USTV 2023, 22-24 mai Orléans

Mais également des présentations sous forme de posters :

- Marine Cholin, Sébastien Chenu, Pierre Carles, Julie Cornette, Gaëlle Delaizir, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
« Elaboration et caractérisation de nouvelles vitrocéramiques borotellurites »
USTV 2021, Rennes, 17-19 novembre 2021
- Marine Cholin, Marion Vandenhende, Gaëlle Delaizir, Julie Carreaud, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère, Sébastien Chenu
« Nouvelle céramique grenat transparente : le tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ »
GFC 2022, Albi, 22-24 mars 2022
- Marine Cholin, Cécile Genevois, Pierre Carles, Julie Cornette, Mathieu Allix, Gaëlle Delaizir, Philippe Thomas, Sébastien Chenu, Vincent Couderc, Jean-René Duclère
« Development of new transparent borotellurite glass-ceramics »
Σ Tech Days 2022, Limoges, 15-17 novembre 2022
- Marine Cholin, Graziella Guy, Gaëlle Delaizir, Johann Bouclé, Philippe Thomas, Vincent Couderc, Jean-René Duclère, Sébastien Chenu
« Synthèse et mise en forme d'une nouvelle céramique tellurate : cas du grenat tellurate $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ non dopé et dopé par les ions Ce^{3+} »
GFC 2023, Limoges 21-23 mars 2023



Références bibliographiques

- [1] A. H. El-Mallaway, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, CRC Press., vol. Second edition. 2012.
- [2] H. Bürger et al., « Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system », *J. Mater. Sci.*, vol. 19, n° 2, p. 403-412, 1984.
- [3] Y. Dimitriev et E. Kashchieva, « Immiscibility in the $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system », *J. Mater. Sci.*, vol. 10, n° 8, p. 1419-1424, 1975.
- [4] E. P. Kashchieva et Y. B. Dimitriev, « Unusual Immiscibility Structures in Tellurite Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 6, p. 1588-1590, 1997.
- [5] D. R. Neuville et al., *Du verre au cristal: nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. in Matériaux. EDP Sciences, 2013.
- [6] E. Kashchieva et al., « Liquid phase separation in the systems $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3$) », *Ceramics*, p. 111-114, 2001.
- [7] L. B. Kong et al., *Transparent Ceramics*. Springer International Publishing, 2015.
- [8] D. Jarosch et al., « Yafsoanite: a garnet type calcium-tellurium(VI)-zinc oxide », *Mineral. Petrol.*, p. 111-116, 1989.
- [9] B. Deng et al., « Photoluminescence properties of a Dy^{3+} , Na^+ -activated yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ phosphor with excellent thermal stability », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, p. 17003-17010, vol. 30, 2019.
- [10] S. Zhang et al., « Synthesis, luminescence and crystallographic structure of Eu^{3+} -doped garnet-type yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Te}_2(\text{ZnO}_4)_3$ », *Physica B: Condensed Matter*, p. 4136-4141, 2009.
- [11] R. Cao et al., « Adjustable luminescence properties of Eu^{3+} and Bi^{3+} codoped $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ phosphor », *Mater. Res. Bull.*, vol. 152, p. 111851, 2022.
- [12] L. Zhang et al., « Thermal stability and luminescence of novel garnet-type yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)_2\text{:Sm}^{3+}$ phosphors for white LEDs », *Ceramics International*, 2021.
- [13] A. Einstein, « Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen ; von A.Einstein. », p. 549-560, 1905.
- [14] M. Planck, « On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum », *Verhandl Dtsch Phys Ges*, vol. 2, n° 237, p. 82, 1900.
- [15] A. Marczewska, « Spectroscopic and thermal study of a new glass from $\text{TeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system », *J. Mol. Struct.*, p. 100-108, 2018.
- [16] G. Guery et al., « Influence of Hydroxyl Group on IR Transparency of Tellurite-Based Glasses », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 178-184, 2014.
- [17] V. A. G. Rivera et D. Manzani, *Technological Advances in Tellurite Glasses. Properties, Processing and Applications*, vol. 254. in Springer Series in Materials Science, vol. 254. 2017.
- [18] A. Bertrand et al., « Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, n° 10, p. 1482-1486, 2016.
- [19] G. H. Beall et D. A. Duke, « Transparent glass-ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 340-352, 1969.
- [20] P. Debye, « Light Scattering in Solutions », *J. Appl. Phys.*, vol. 15, n° 4, p. 338-342, 1943.



- [21]P. A. Franken et al., « Generation of Optical Harmonics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, n° 4, p. 118-119, 1961.
- [22]V. a. G. Rivera et al., « Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions », in *Plasmonics - Principles and Applications*, IntechOpen, 2012.
- [23]A. J. Freeman et R. E. Watson, « Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions », *Phys. Rev.*, vol. 127, n° 6, p. 2058-2075, 1962.
- [24]R. Withnall, « Physics of Light Emission from Rare-Earth Doped Phosphors », in *Handbook of Visual Display Technology*, al., Éd., Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, p. 1019-1028.
- [25]J. Cornette, « Cristallochimie et étude vibrationnelle de composés à base de $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ », Thèse, Limoges, 2012.
- [26]A. Plat, « Apport à la compréhension des propriétés optiques non linéaires des matériaux à base d'oxyde de tellure VI », Thèse, Limoges, 2014.
- [27]D. Hamani et al., « Origin of the strong optical nonlinearity of tellurium oxide-based compounds: The specific case of BaTe_2O_6 », *J. Alloys Compd.*, vol. 661, p. 92-99, 2016.
- [28]J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [29]W. H. Zachariasen, « The atomic arrangement in glass », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841-3851, 1932.
- [30]I. Peychès, « Théories modernes et technique d'étude de l'état vitreux », *Bull. Minéralogie*, vol. 77, n° 1, p. 362-394, 1954.
- [31]P. Huang et al., « Imaging the Atoms in a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene », *Microsc. Microanal.*, vol. 18, n° S2, p. 1496-1497, 2012.
- [32]A. Smekal, « On the Structure of Glass », *J. Soc. Glass Technol.*, vol. 35, p. 411T-420T, 1951.
- [33]J. E. Stanworth, « On the Structure of Glass », *J. Soc. Glass Technol.*, vol. 32, p. 154T-172T, 1948.
- [34]S.-H. Kim et al., « Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO_2 Glass », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 10, p. 2486-2490, 1993.
- [35]J. E. Stanworth, « Tellurite Glasses », *J. Soc. Glass Technol.*, vol. 36, p. 217T-241T, 1952.
- [36]K.-H. Sun, « Fundamental Condition of Glass Formation », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 9, p. 277-281, 1947.
- [37]H. Rawson, présenté à C. R. IV° Congrès International du Verre, Paris. Imp. Chaix Paris, 1956.
- [38]« Verres - Aspects théoriques », *Tech. Ing.*, 2001.
- [39]P. Testerman, « La Découverte de la vitrocéramique », *EuroKera*, 23 mai 2019. <https://eurokera.com/fr/blog/la-decouverte-de-la-vitroceraamique/>
- [40]J. Williard Gibbs, « On the Equilibrium of Heterogeneous Substances », in *Transactions of the Connecticut academy of arts and sciences*, Tuttle, Morehouse&Taylor.New Haven, 1874.
- [41]M. Volmer et A. Weber, « Keimbildung in übersättigten Gebilden », *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 119U, n° 1, p. 277-301, 1926.



- [42]R. Becker et W. Döring, « Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen », *Ann. Phys.*, vol. 416, n° 8, p. 719-752, 1935.
- [43]M. Allix et L. Cormier, « Vitrocéramiques », *Matér. Fonct. - Matér. Biosourcés*, p. 34, 2013.
- [44]A. V. DeCeanne et al., « Examining the role of nucleating agents within glass-ceramic systems », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 591, p. 121714, 2022.
- [45]Y. Yu et al., « Effects of composite nucleating agents on crystallization behavior and properties of fluorophlogopite glass-ceramics », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 296, p. 127250, 2023.
- [46]J. W. Greig, « Immiscibility in silicate melts », *Am. J. Sci.*, vol. 13, n° 73, p. 1-44, 1927.
- [47]E. Kashchieva et al., « Microaggregation processes in B₂O₃-TeO₂ glasses », *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, p. 1760-1763, 1994.
- [48]Y. Dimitriev et al., « Phase separation in tellurite glass-forming systems containing B₂O₃, GeO₂, Fe₂O₃, MnO, CoO, NiO and CdO », *J. Mater. Sci.* 16, p. 3045-3051, 1981.
- [49]J. W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs*. New Haven: Yale Univ. Press, 1948.
- [50]B. R. Wheaton et A. G. Clare, « Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, n° 52, p. 4767-4778, 2007.
- [51]J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2^e éd. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [52]S. Chenu et al., « Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics », *Advanced Optical Materials*, 2(4), 364-372, 2014.
- [53]S. Chenu et al., « Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄: Cr³⁺ transparent glass-ceramics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 46, p. 10002-10010, 2014.
- [54]S. Bhattacharyya et al., « Nano-crystallization in LaF₃-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 18, p. 4350-4355, 2009.
- [55]D. Chen et al., « Crystallization and fluorescence properties of Nd³⁺-doped transparent oxyfluoride glass ceramics », *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.*, vol. 123, p. 1-6, 2005.
- [56]A. de Pablos-Martín et al., « Crystallization Kinetics of LaF₃ Nanocrystals in an Oxyfluoride Glass », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n° 8, p. 2420-2428, 2011.
- [57]M. Çelikbilek et al., « Crystallization kinetics of the tungsten-tellurite glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, n° 1, p. 88-95, 2011.
- [58]R. Casasola et al., « Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review », *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n° 2, p. 553-582, 2012.
- [59]M. Sedano et al., « Optical properties of Er³⁺ doped NaLuF₄ transparent glass-ceramics produced by spark plasma sintering », *Ceram. Int.*, 2023.
- [60]S. Babu et al., « KLaF₄:Nd³⁺doped transparent glass-ceramics processed by spark plasma sintering », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 578, p. 121289, 2022.
- [61]A. Bertrand et al., « A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS) », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 1, p. 163-172, 2014.
- [62]M. Dolhen, « Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO₂ pour l'optique », Thèse, Limoges, 2018.



- [63]H. G. Kim et al., « Incorporation of LiNbO₃ crystals into tellurite glasses », *J. Mater. Sci.*, vol. 31, n° 8, p. 2159-2164, 1996.
- [64]A. Bertrand, « Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO₂ pour l'optique », Thèse, Limoges, SPCTS, 2015.
- [65]M. Dubernet, « Mécanoluminescence de composites particulaires à matrice vitreuse », Thèse, Rennes 1, 2016.
- [66]T. Nakanishi et S. Tanabe, « Novel Eu²⁺-Activated Glass Ceramics Precipitated With Green and Red Phosphors for High-Power White LED », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 15, n° 4, p. 1171-1176, 2009.
- [67]T. Nakanishi et al., « Enhanced Light Storage of SrAl₂O₄ Glass-Ceramics Controlled by Selective Europium Reduction », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 2, p. 423-429, 2015.
- [68]« Verres - Propriétés et Applications », *Tech. Ing.*, 2018.
- [69]J. Massera et al., « Processing and characterization of novel borophosphate glasses and fibers for medical applications », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 425, p. 52-60, 2015.
- [70]P. Patra et K. Annapurna, « Transparent tellurite glass-ceramics for photonics applications: A comprehensive review on crystalline phases and crystallization mechanisms », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 125, p. 100890, 2022.
- [71]A. E. Ersundu et al., « A Review of Scanning Electron Microscopy Investigations in Tellurite Glass Systems », p. 10, 2012.
- [72]A. Kaur et al., « B-O and Te-O speciation in bismuth tellurite and bismuth borotellurite glasses by FTIR, ¹¹B MAS-NMR and Raman spectroscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 470, p. 19-26, 2017.
- [73]A. Azuraida et al., « Comparative studies of bismuth and barium boro-tellurite glass system: structural and optical properties », *Chalcogenide Lett.*, vol. 12, p. 497-503, 2015.
- [74]E. Kashchieva et al., « Microstructure of glasses and glass-ceramics in the TeO₂-B₂O₃-GeO₂ system », vol. 35, n° 2, p. 4, 1996.
- [75]E. S. Yousef et al., « A TEM study and non-isothermal crystallization kinetic of tellurite glass-ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 45, n° 21, p. 5929-5936, 2010.
- [76]G. Zhao et al., « Properties and Structures of Bi₂O₃-B₂O₃-TeO₂ Glass », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 3, p. 209-214, 2013.
- [77]T. Hasegawa, « Optical Properties of Bi₂O₃-TeO₂-B₂O₃ Glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, p. 2857-2862, 2011.
- [78]O. Masson et al., « On the structure of the disordered Bi₂Te₄O₁₁ phase », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 6, p. 2168-2176, 2004.
- [79]M. Trömel et al., « Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures », *Journal of The Less-Common Metals*, p. 421-424, 1985.
- [80]M. Trömel et al., « Formation and luminescence of lower symmetrical tellurite anti-glass phases », *J. Solid State Chem.*, vol. 76, n° 2, p. 345-354, 1988.
- [81]Y. B. Saddeek et al., « Physical properties of B₂O₃-TeO₂-Bi₂O₃ glass system », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 498, p. 82-88, 2018.
- [82]Kh. S. Shaaban et E. S. Yousef, « Optical properties of Bi₂O₃ doped boro tellurite glasses and glass ceramics », *Optik*, vol. 203, p. 163976, 2020.
- [83]Y. Anantha lakshmi et al., « Photoluminescence properties of Sm³⁺ ions doped Bismuth Boro tellurite glasses », *Solid State Sci.*, vol. 116, p. 106609, 2021.



- [84] A. Amat et al., « Comparative spectroscopy study of $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system for photonic application: barium and bismuth as modifier », *Appl. Phys. A*, vol. 127, 2021.
- [85] Y. Zhou et al., « Characterization of new tellurite glasses and crystalline phases in the $\text{TeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 386, p. 90-94, 2014.
- [86] M. I. Sayyed, « Bismuth modified shielding properties of zinc boro-tellurite glasses », *J. Alloys Compd.*, vol. 688, p. 111-117, 2016.
- [87] R. S. Kundu et al., « Thermal and structural properties of zinc modified tellurite based glasses », présenté à Dae solid state physics symposium 2015, Uttar Pradesh, India, 2016.
- [88] N. Gupta, « Structure-property correlations in $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glasses », vol. 470, p. 168-177, 2017.
- [89] Y. S. Rammah et al., « Optical properties of bismuth borotellurite glasses doped with NdCl_3 », *J. Mol. Struct.*, vol. 1175, p. 504-511, 2019.
- [90] S. Salavadi et al., « Physical and optical investigations of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses », *Mater. Res. Express*, vol. 6, 2019.
- [91] N. Elkhoshkhany et al., « Optical properties and crystallization of bismuth boro-tellurite glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 476, p. 15-24, 2017.
- [92] S. Kaur et al., « Spectroscopic, thermal and structural investigations of Dy^{3+} activated zinc borotellurite glasses and nano-glass-ceramics for white light generation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 521, p. 119472, 2019.
- [93] B. Frit et al., « An electron microscope investigation of the $\text{Bi}_2\text{TeO}_5\text{-Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ phase region », *J. Solid State Chem.*, vol. 116, n° 2, p. 240-248, 1995.
- [94] D. Mercurio et al., « On the crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ », *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 35, n° 1, p. 49-65, 1998.
- [95] Zs. Szaller et al., « Comparative Study of Bismuth Tellurites by Infrared Absorption Spectroscopy », *J. Solid State Chem.*, vol. 152, n° 2, p. 392-396, 2000.
- [96] D. Mercurio et al., « Etude structurale et densification d'un nouveau matériau piezoelectrique : Bi_2TeO_5 », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 5, p. 467-476, 1983.
- [97] R. Fröhlich et al., « Die Kristallstruktur von Wismutborat, BiB_3O_6 », *Acta Crystallogr. C*, vol. 40, n° 3, Art. n° 3, 1984.
- [98] P. S. Halasyamani et K. R. Poeppelmeier, « Noncentrosymmetric Oxides », *Chem. Mater.*, vol. 10, n° 10, p. 2753-2769, 1998.
- [99] C. A. López et al., « Crystal structure and second harmonic generation in Bi_2TeO_5 : An X-N study from synchrotron and neutron diffraction data », *J. Solid State Chem.*, vol. 276, p. 122-127, 2019.
- [100] I. Földvári et al., « Nonlinear absorption of laser light in Bi_2TeO_5 single crystal », *Opt. Commun.*, vol. 102, n° 3-4, p. 245-250, 1993.
- [101] Kang Min et al., « Bi_2TeO_5 : Synthesis, Structure, and Powder Second Harmonic Generation Properties », *Inorg. Chem.*, vol. 40, n° 8, p. 1978-1980, 2001.
- [102] S. K. Kurtz et T. T. Perry, « A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials », *J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 8, p. 3798-3813, 1968.
- [103] A. A. Kaminskii et al., « Monoclinic bismuth triborate BiB_3O_6 – a new efficient $\chi^{(2)}+\chi^{(3)}$ -nonlinear crystal: multiple stimulated Raman scattering and self-sum-frequency lasing effects », *Opt. Commun.*, vol. 206, n° 1, p. 179-191, 2002.



- [104] M. Ghotbi et M. Ebrahim-Zadeh, « Optical second harmonic generation properties of BiB_3O_6 », *Opt. Express*, vol. 12, n° 24, p. 6002-6019, 2004.
- [105] J. Liebertz, « Crystal growth from melts of high viscosity », *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 6, n° 4, p. 361-369, 1983.
- [106] « 1ère pose d'un sternum I.CERAM », *I.Ceram*, 23 juin 2015. <https://www.iceram.fr/1ere-pose-dun-sternum-i-ceram/>
- [107] M. Allix et al., « Highly Transparent BaAl_4O_7 Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass », *Adv. Mater.*, vol. 24, p. 5570-5575, 2012.
- [108] I. Milisavljevic et al., « Crystallization of glass materials into transparent optical ceramics », *Int. Mater. Rev.*, vol. 68, n° 6, p. 648-676, 2022.
- [109] « Transparent Sintered Alumina—'Lucalox' », *Nature*, vol. 184, n° 4693, p. 1107, 1959.
- [110] A. Pille et al., « Microstructure and optical properties of alumina sintered from various phases », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 7, Part B, p. 9625-9630, 2019.
- [111] M. Shimada et al., « Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials », *Mater. Lett.*, vol. 28, n° 4, p. 413-415, 1996.
- [112] C. Mével et al., « First ZnGa_2O_4 transparent ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, n° 9, p. 4934-4941, 2021.
- [113] A. Ikesue et al., « Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 1, p. 225-228, 1995.
- [114] M. Dolhen et al., « New KNbTeO_6 transparent tellurate ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, p. 4164-4170, 2020.
- [115] L. Hu et al., « Production and characterization of highly transparent novel magneto-optical $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics with anion-deficient fluorite structures », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 150, p. 217-224, 2023.
- [116] A. Ikesue et al., « Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 4, p. 1033-1040, 1995.
- [117] R. Selvamani et al., « Effect of particle and pore morphology on optical transmission of yttria based laser host ceramics: A small-angle scattering investigation », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 537, p. 104-110, 2023.
- [118] Y.-W. Lee et S.-H. Wu, « Fabrication and performance assessment of coprecipitation-based YAG:Ce nanopowders for white LEDs », *Microelectron. Eng.*, p. 24-30, 2018.
- [119] Z. Xia et al., « Ce^{3+} -Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n° 1, p. 275-299, 2017.
- [120] T. Nazarenus et al., « Powder Aerosol Deposition as a Method to Produce Garnet-Type Solid Ceramic Electrolytes: A Study on Electrochemical Film Properties and Industrial Applications », *Energy Technology*, vol. 9, 2021.
- [121] Kasper, « Preparation of $\{\text{A}_2^{3+}\}[\text{Te}_2](\text{B}_2^{3+})$ -garnets », *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, n° 9, p. 765-766, 1968.
- [122] R. Boulesteix et A. Maître, « Céramiques transparentes - Caractéristiques générales et procédés de fabrication », *Tech. Ing.*, n° E6418V1, 2018.
- [123] W. Zhang et al., « Effect of annealing on the optical properties of Nd:YAG transparent ceramics », *Opt. Mater.*, vol. 34, n° 4, p. 685-690, 2012.



- [124] M. Veith et al., « Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods », *J. Mater. Chem.*, vol. 9, n° 12, p. 3069-3079, 1999.
- [125] A. Goldstein et al., « Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, p. 4141-4144, 2008.
- [126] A. V. Zhukov, S. V. Chizhevskaya, et V. A. Panov, « Nanostructured YAG and Er:YAG Powders Synthesized via Glycine-Nitrate Technique for Optically Transparent Ceramics », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 193, n° 1, p. 126-141, 2021.
- [127] P. Colomban, « Un point sur n° 38 : Les précurseurs organiques de céramiques », *L'Actualité chimique*, vol. 405, p. 63-64, 2016.
- [128] R. Belon, R. Boulesteix, P.-M. Geffroy, A. Maître, C. Sallé, et T. Chartier, « Tape casting of multilayer YAG-Nd:YAG transparent ceramics for laser applications: Study of green tapes properties », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, n° 6, p. 2161-2167, 2019.
- [129] C. B. Carter et M. G. Norton, *Ceramic Materials - Science and Engineering Carter and Norton*. 2007.
- [130] Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, et Z. Huang, « Sintering of transparent Nd:YAG ceramics in oxygen atmosphere », *J. Rare Earths*, vol. 31, n° 2, p. 153-157, 2013.
- [131] J. Qi et al., « Transparent sub-micron $Gd_2Zr_2O_7$ ceramic prepared by spark plasma sintering using nanocrystalline powders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 4, p. 2256-2258, 2018.
- [132] N. Frage et al., « Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 16, p. 3331-3337, 2010.
- [133] Y. Pan et al., « Fabrication and spectral properties of Yb,Ho:Y₂O₃ transparent ceramics », *Opt. Mater.*, vol. 112, p. 110479, 2021.
- [134] J. Carreaud et al., « Fabrication and optical properties of transparent fine-grained $Zn_{1.1}Ga_{1.8}Ge_{0.1}O_4$ and Ni²⁺ (or Cr³⁺)-doped $Zn_{1.1}Ga_{1.8}Ge_{0.1}O_4$ spinel ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 43, n° 11, p. 4976-4984, 2023.
- [135] R. N. Maksimov et al., « Hot isostatic pressing of transparent Yb³⁺-doped Lu₂O₃ ceramics for laser applications », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 4, p. 5168-5176, 2021.
- [136] S. Cohen et al., « Polycrystalline transparent magnesium aluminate spinel processed by a combination of spark plasma sintering (SPS) and hot isostatic pressing (HIP) », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 15, p. 5153-5159, 2018.
- [137] Y. Han et al., « Heating parameter optimization and optical properties of Nd:YAG transparent ceramics prepared by microwave sintering », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 13, p. 20847-20855, 2020.
- [138] S. Maria Jose et al., « Fabrication of Dysprosium doped Y₂O₃ infrared transparent ceramic materials by a microwave sintering technique », *Mater. Today Proc.*, vol. 24, p. 2383-2393, 2020.
- [139] G. Kerbart et al., « Pressure-assisted microwave sintering: A rapid process to sinter submicron sized grained $MgAl_2O_4$ transparent ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, n° 9, p. 2946-2951, 2019.
- [140] A. A. Kim et al., « Yafsoanite, $(Zn_{1.38}Ca_{1.36}Pb_{0.26})_3TeO_6$, a new tellurium mineral », *Zap. Vsesoyuznogo Mineral. Obshchestva*, vol. 111(1), p. 118-121, 1982.
- [141] « Yafsoanite $Ca_3Zn_3(Te^{6+}O_6)_2$ ». Mineral Data Publishing, 2001 2005.
- [142] « Fiche PDF 04-007-0234 de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ ». 2020.



- [143] J. H. S. K. Monteiro, « 3 - Lanthanide ion emission in multicolor OLEDs (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , and white light $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ hybrid systems) and device characterization », in *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*, al., Éd., in Advanced Nanomaterials. Elsevier, 2018, p. 99-131.
- [144] X. Hu et al., « Processing and characterization of transparent $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass ceramics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, n° 21, p. 3648-3653, 2011.
- [145] M. Trömel et al., « Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures », *J. -Common Met.*, vol. 110, n° 1-2, p. 421-424, 1985.
- [146] J. I. Langford et A. J. C. Wilson, « Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, n° 2, p. 102-113, 1978.
- [147] M. Dolhen et al., « A comprehensive study of the glass/translucent anti-glass/transparent ceramic structural ordering in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ system », *Acta Mater.*, vol. 189, p. 73-84, 2020.
- [148] A. E. Miller et al., « The intensity of Raman scattering in glasses containing heavy metal oxides », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 99, n° 2, p. 289-307, 1988.
- [149] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. A. Karakassides, et G. D. Chryssikos, « Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 126, n° 1-2, p. 52-67, 1990.
- [150] S. Rada et al., « Structure of $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, n° 52, p. 5491-5495, 2008.
- [151] K. Milewska et al., « Structural and luminescence properties of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ glass doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} ions », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 605, p. 122169, 2023.
- [152] E. Sreeja et al., « Luminescence properties and charge transfer mechanism of host sensitized $\text{Ba}_2\text{CaWO}_6\text{:Eu}^{3+}$ phosphor », *Powder Technol.*, vol. 323, p. 445-453, 2018.
- [153] L. Vijayalakshmi et al., « Energy transfer and color-tunable emission in trivalent terbium/europium doped multi-component borosilicate glasses for white light-emitting diodes under ultraviolet excitation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 605, p. 122187, 2023.
- [154] V. Hegde et al., « Red light emission from europium doped zinc sodium bismuth borate glasses », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 527, p. 35-43, 2017.
- [155] R. Reisfeld* † et al., « Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals », *Mol. Phys.*, vol. 102, n° 11-12, p. 1319-1330, 2004.
- [156] A. Marotta et al., « Nucleation in glass and differential thermal analysis », *J. Mater. Sci.*, vol. 16, n° 2, p. 341-344, 1981.
- [157] C. s. Ray et al., « Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 2, p. 439-442, 1990.
- [158] K. S. Ranasinghe et al., « A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses by differential thermal analysis », *J. Mater. Sci.*, vol. 37, n° 3, p. 547-555, 2002.
- [159] H. E. Kissinger, « Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis », *Anal. Chem.*, vol. 29, n° 11, p. 1702-1706, 1957.
- [160] P. Hänninen et H. Härmä, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [161] P. Sudhakar et al., « Luminescence characteristics of Er^{3+} ions in $\text{ZnO-Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system- A case study of energy transfer from ZnO to Er^{3+} ions », *Opt. Mater.*, vol. 86, p. 87-94, 2018.



- [162] F. Auzel, « Contribution à l'étude spectroscopique de verres dopés avec Er³⁺ pour obtenir l'effet laser », *Ann. Télécommunications*, vol. 24, n° 5-6, p. 199-229, 1969.
- [163] B. C. Jamalaiah et G. Viswanadha, « Erbium doped Bi₂O₃-B₂O₃ glass-ceramics containing Bi₃B₅O₁₂ and CaF₂ nanocrystallites for 1.53 μm fiber lasers », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, n° 13, p. 4578-4588, 2020.
- [164] M. N. Azlan, M. K. Halimah, et H. A. A. Sidek, « Linear and nonlinear optical properties of erbium doped zinc borotellurite glass system », *J. Lumin.*, vol. 181, p. 400-406, 2017.
- [165] S. Ryszczynska, K. Trejgis, L. Marciniak, et T. Grzyb, « Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors », *ACS Appl. Nano Mater.*, p. 10438-10448, 2021.
- [166] G. Pintacuda, M. John, X.-C. Su, et G. Otting, « NMR Structure Determination of Protein-Ligand Complexes by Lanthanide Labeling », *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, n° 3, p. 206-212, mars 2007.
- [167] X. Hu et al., « Influence of Bi₂O₃ content on the crystallization behavior of TeO₂-Bi₂O₃-ZnO glass system », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, n° 5, p. 952-958, 2012.
- [168] S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada, et N. Onodera, « Fluorescence properties of Er³⁺ ions in glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals », *Opt. Mater.*, vol. 19, n° 3, p. 343-349, 2002.
- [169] L. Karam, « Structuration multi-échelle et multifonctionnelle de nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée », Université de Bordeaux, 2020.
- [170] Y.-C. Lin et al., « Inorganic Phosphor Materials for Lighting », *Top. Curr. Chem.*, vol. 374, n° 2, p. 21, 2016.
- [171] S. Hu et al., « Transparent YAG:Ce ceramics for WLEDs with high CRI: Ce³⁺ concentration and sample thickness effects », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 6, p. 6935-6941, 2016.
- [172] M. A. Almessiere et al., « Study of the structural and luminescent properties of Ce³⁺ and Eu³⁺ co-doped YAG synthesized by solid state reaction », *Optik*, vol. 158, p. 152-163, 2018.
- [173] J. c. a. Santos et al., « Effect of the Ce³⁺ concentration on laser-sintered YAG ceramics for white LEDs applications », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, n° 10, p. 3673-3678, 2020.
- [174] G. Montes-Hernandez, R. Chiriac, N. Findling, F. Toche, et F. Renard, « Synthesis of ceria (CeO₂ and CeO_{2-x}) nanoparticles via decarbonation and Ce(III) oxydation of synthetic bastnäsite (CeCO₃F) », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 172, p. 202-210, 2016.
- [175] L. An, A. Ito, et T. Goto, « Effects of ball milling and post-annealing on the transparency of spark plasma sintered Lu₂O₃ », *Ceram. Int.*, vol. 37, n° 7, p. 2263-2267, 2011.
- [176] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, et Y. Sakka, « Influence of pre- and post-annealing on discoloration of MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 12, p. 2961-2968, 2016.
- [177] X. Chen et Y. Wu, « Fabrication and optical properties of highly transparent MgO ceramics by spark plasma sintering », *Scr. Mater.*, vol. 162, p. 14-17, 2019.
- [178] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, et C. Estournes, « Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review », *Adv. Appl. Ceram.*, 2013.



- [179] G. Sponchia *et al.*, « Ceramics of Ta-doping stabilized orthorhombic ZrO₂ densified by spark plasma sintering and the effect of post-annealing in air », *Scr. Mater.*, vol. 130, p. 128-132, 2017.
- [180] A. Kampf, R. Housley, et J. Marty, « Dagenaisite, a new zinc tellurate from the Gold Chain mine, Tintic, Utah, U.S.A. », *Can. Mineral.*, vol. 55, p. 867-873, 2017.
- [181] X. Zhou *et al.*, « Robust Yellow-Violet Pigments Tuned by Site-Selective Manganese Chromophores », *Inorg. Chem.*, vol. 60, n° 15, p. 11579-11590, 2021.
- [182] D. Reichartzeder, M. Wildner, M. Weil, S. Ivanov, A. Stash, et Y.-S. Chen, « Crystal Chemistry, Optical Spectroscopy and Crystal Field Calculations of Co₃TeO₆ and Solid Solutions Co_{3-x}Zn_xTeO₆ », *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018.
- [183] J. Lv et al., « Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO », *J. Lumin.*, vol. 208, p. 225-237, 2019.
- [184] Ü. Özgür *et al.*, « A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 041301-041301, 2005.
- [185] B. C. Hu et al., « Sample-dependent excitation behavior of the structured green luminescence band in ZnO », *J. Lumin.*, vol. 229, 2021.
- [186] « Tunable Luminescence in Monodisperse Zirconia Spheres | Langmuir », *Am. Chem. Soc.*, p. 7078-7083, 2009.



Résumé

Vitrocéramiques de borotellurites de bismuth, et céramiques d'oxydes de tellure type grenat pour des applications optiques

La recherche de nouveaux matériaux transparents, nécessaire à l'amélioration des dispositifs optiques, est cruciale. De par ses propriétés optiques linéaires et non linéaires attractives, l'oxyde de tellure est un excellent candidat. Par ailleurs, les verres borotellurites s'avèrent intéressants pour leur capacité à présenter un mécanisme de démixtion chimique entre les oxydes de tellure et de bore. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, nous avons fabriqué de nouvelles vitrocéramiques borotellurites de bismuth en utilisant ce mécanisme de séparation de phases. Divers traitements thermiques spécifiques, ainsi que divers procédés, appliqués à trois compositions chimiques vitreuses d'intérêt ont alors permis de cristalliser partiellement les phases $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, et la phase non-centrosymétrique Bi_2TeO_5 , tout en conservant une haute transparence. Dans cette thèse, nous nous sommes également intéressés à la fabrication d'une céramique tellurate type grenat - $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ - par frittage SPS d'une poudre céramique broyée (réalisée par réaction solide-solide). De plus, quelques éléments d'une synthèse en voie liquide de ce même grenat ont été présentés. Par ailleurs, une étude de co-dopage de ce tellurate par les ions $\text{Ce}^{3+}/\text{Na}^+$ a été mise en place, dans le but d'élaborer un nouveau luminophore inorganique émettant aux longueurs d'onde du jaune. Cependant, la problématique d'un milieu réactionnel assez réducteur pour la conservation du degré d'oxydation +III du cérium (Ce^{3+}), mais aussi assez oxydant pour la conservation du degré d'oxydation +VI du tellure (Te^{6+}), engendre des complications, avec la formation persistante de CeO_2 qui limite la quantité d'ions Ce^{3+} insérés. Néanmoins, nous avons pu fabriquer des échantillons émetteurs de lumière jaune.

Mots-clés : vitrocéramiques, céramiques, borotellurite, transparence, tellurate, émission de lumière

Bismuth borotellurite glass ceramics, and garnet-type tellurium oxide ceramics for optical applications

The search for new transparent materials, necessary for the improvement of optical devices, is crucial. Thanks to its attractive linear and non-linear optical properties, tellurium oxide is an excellent candidate. Borotellurite glasses are also interesting for their ability to exhibit a chemical demixtion mechanism between tellurium and boron oxides. For this reason, in the course of this thesis, we have fabricated new bismuth borotellurite glass-ceramics using this phase separation mechanism. Various specific heat treatments and processes applied to three glassy chemical compositions of interest enabled the partial crystallization of the $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ phases, and the noncentrosymmetric Bi_2TeO_5 phase, while maintaining high transparency. In this thesis, we also investigated the manufacture of a garnet-type tellurate ceramic - $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ - by SPS sintering of a ground ceramic powder (achieved by solid-solid reaction). We also presented some elements of a liquid synthesis of the same garnet. In addition, a co-doping study of this tellurate with $\text{Ce}^{3+}/\text{Na}^+$ ions has been set up, with the aim of developing a new inorganic luminophore emitting at yellow wavelengths. However, the problem of a reaction medium reducing enough to preserve the +III oxidation state of cerium (Ce^{3+}), but also oxidizing enough to preserve the +VI oxidation state of tellurium (Te^{6+}), gave rise to complications, with the persistent formation of CeO_2 limiting the quantity of Ce^{3+} ions inserted. Nevertheless, we were able to fabricate yellow light-emitting samples.



Keywords : glass ceramics, ceramics, borotellurite, transparency, light emission

