Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges

ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)

Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par
Graziella GUY

Le 14 novembre 2025

Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation / Vers de nouvelles vitrocéramiques borotellurites *via* un mécanisme de séparation de phases

Thèse dirigée par **Jean-René DUCLÈRE** et **Fabien RÉMONDIÈRE**

JURY :
Président du jury
M. Mathieu ALLIX, Directeur de Recherche, Conditions Extrêmes et Matériaux : Hautes Température et Irradiation (CEMHTI), CNRS / Université d'Orléans
Rapporteurs
M. Sébastien CHENU, Maître de conférences, HDR, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Université de Rennes
M. Fabien GRASSET, Directeur de Recherche, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba
Examinateurs
M. Jean-René DUCLÈRE, Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges
M. Fabien RÉMONDIÈRE, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges
Mme. Jenny JOUIN, Chargée de Recherche CNRS, IRCER, Université de Limoges

Gant ar boan hag an amzer e teu ar pep tra.

Avec de la peine et du temps, on vient à bout de tout.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Remerciements

Je souhaite tout d'abord adresser mes sincères remerciements à Philippe Thomas, directeur de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR 7315), pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour les conditions de travail favorables qu'il a su mettre en place tout au long de cette thèse.

Je remercie chaleureusement les membres du jury, Mathieu Allix, Sébastien Chenu et Fabien Grasset, d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'avoir participé à ma soutenance de thèse. Merci d'avoir consacré du temps à la lecture de ce manuscrit (qui est très long je l'avoue). Merci également pour la qualité de vos remarques et vos conseils.

J'exprime ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, Jean-René Duclère et Fabien Rémondière ainsi qu'à Jenny Jouin qui m'a encadré une bonne partie de la thèse, pour leur disponibilité, leurs conseils et leur soutien constant. Leur exigence, leur confiance et leurs encouragements ont été déterminants dans la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier mes collègues du laboratoire et la plateforme Carmalim pour leur aide précieuse, leur expertise technique et leur disponibilité au quotidien. Leur contribution a largement participé au bon déroulement des expériences et à la qualité des résultats présentés dans ce manuscrit. Mention spéciale pour Yann, Marion et Cédric avec qui j'ai partagé de très bons moments et surtout des discussions très intéressantes. Merci beaucoup pour votre bienveillance et votre gentillesse.

J'aimerais également remercier mes amis doctorants et non doctorants : la team Chauzeix, Tic et Tac, Crash et Eddie, la team des Princesses, la team Idiot, mes petits rayons de Soleil, le bureau Montessori (ou le bureau de Juliette et ses petites chouquettes), Rémi, Rémi bis, Rémi ter, Pauline, Delphine, Oscar, Héloïse, Manuela, Morgane, Laura, Maxime, Marie-Sara, Emilie… Merci tout le monde.

Enfin, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à ma mère et ma sœur, pour leur soutien, leur patience et leurs encouragements tout au long de mes études. Leur présence et leur confiance m'ont permis d'avancer dans les moments de doute comme dans les moments de réussite. Merci pour tout.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 4.0 France** »
disponible en ligne https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0



Licence CC BY-NC-ND 4.0

Table des matières

Introduction **13**

Chapitre I. Étude bibliographique **19**

I.1. Céramiques, vitrocéramiques et verres pour l'optique 21

I.1.1. Généralités sur les propriétés optiques 21

I.1.1.1. Notions d'optique linéaire 21

I.1.1.2. Très brève introduction à l'optique non-linéaire 24

I.1.1.3. Photoluminescence des ions de terres rares 25

I.1.1.4. Propriétés de protection contre les rayonnements ionisants 30

I.1.2. Céramiques transparentes 31

I.1.3. Verres, vitrocéramiques et céramiques tellurites et borotellurites 33

I.1.3.1. Verres : définitions et propriétés 33

I.1.3.2. Vitrocéramiques : définitions et propriétés 37

I.2. Synthèse et mise en forme 39

I.2.1. Synthèse et mises en forme de poudres céramiques 39

I.2.1.1. Synthèse de poudre par voie solide 39

I.2.1.2. Synthèse de poudre par voie liquide 39

I.2.1.3. Mécanismes de précipitation 41

I.2.2. Procédés de mise en forme 47

I.2.2.1. Procédé de mise en forme 2D épais : Aerosol Deposition Method (ADM) 47

I.2.2.2. Procédé de mise en forme 3D : frittage en phase solide 48

I.2.3. Élaboration d'une vitrocéramique 51

I.2.3.1. Cristallisation partielle dans les verres 51

I.2.3.2. Procédés d'élaboration d'une vitrocéramique 54

I.2.3.3. Céramiques obtenues par cristallisation complète et congruente du verre 60

I.3. Systèmes étudiés dans ces travaux de thèse 61

I.3.1. Chimie du tellure et du zinc 61

I.3.1.1. Les oxydes de tellure 61

I.3.1.2. Chimie du zinc 64

I.3.2. La composition céramique étudiée : le grenat tellurate de calcium et de zinc $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ 67

I.3.3. Système ternaire étudié : TeO_2-B_2O_3-BaO 70

I.3.3.1. Système binaire TeO_2-B_2O_3 70

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.3.3.2. Système binaire TeO_2-BaO 72
I.3.3.3. Système binaire B_2O_3-BaO 74
I.3.3.4. Système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO 76

Chapitre II. Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation 79
II.1. État de l'art concernant la synthèse de grenats par voie solide et par voie liquide 81
II.1.1. État de l'art sur la synthèse de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par voie solide et par voie liquide . 81
II.1.2. État de l'art sur la synthèse de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) par voie liquide 84
II.2. Élaboration d'une poudre céramique tellurate par co-précipitation inverse 85
II.2.1. Étude protométrique de la formation du réseau du grenat tellurate $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ 85
II.2.1.1. Étude du comportement de Ca^{2+}, Zn^{2+} et $Te(OH)_6$ en solution aqueuse..... 86
II.2.1.2. Étude du comportement en solution aqueuse des paires de précurseurs 93
II.2.1.3. Conclusion sur l'étude du comportement des paires de précurseurs et du mélange Ca^{2+}, Zn^{2+} et $Te(OH)_6$ en solution aqueuse 104
II.2.2. Détermination de la valeur optimale de pH permettant d'obtenir le grenat tellurate sans phase(s) secondaire(s) 105
II.2.3. Mise en place du protocole de synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation inverse 108
II.2.3.1. Reproduction et extension des travaux préliminaires sur la synthèse par co-précipitation avec une solution tampon de NH_4HCO_3/NH_4OH 108
II.2.3.2. Synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'autres agents précipitants 122
II.2.3.3. Conclusion sur la synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'agents précipitants non carbonatés 125
II.2.4. Caractérisation de filtrats par absorption atomique de flamme et par plasma à couplage inductif (ICP) 126
II.2.4.1. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique de flamme 127
II.2.4.2. Dosage par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif 128
II.2.4.3. Conclusion sur les analyses des filtrats (A) et (B)..... 129
II.2.5. Caractérisations de la poudre obtenue à partir d'une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH 130
II.2.5.1. Analyse thermique ATG-ATD et analyse chimique élémentaire..... 130
II.2.5.2. Distribution granulométrique et surface spécifique BET 133
II.2.5.3. Analyses microstructurales 135

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.5.4. Analyse de la surface par spectroscopie photoélectronique X (XPS) 138
II.2.5.5. Analyse par spectroscopies Infrarouge (IR) et RAMAN 140
II.2.5.6. Caractérisations optiques des poudres par réflexion diffuse 142
II.2.5.7. Conclusion 143
II.2.6. Étude de l'influence de certains paramètres de synthèse 143
II.2.6.1. Effet de la durée de maturation de la suspension sur la poudre synthétisée 143
II.2.6.2. Influence de la concentration du tampon ammoniacal sur la poudre synthétisée 144
II.2.6.3. Conclusion de l'étude menée sur l'influence de certains paramètres de synthèse 145
II.2.7. Mise en place d'un titrage semi-automatisé et montée en échelle 145
II.2.8. Autres précurseurs testés : les voies chlorure et acétate 146
II.3. Conclusion sur la synthèse de poudres céramiques tellurates $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ 148

Chapitre III. Élaboration de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec des ions de terres rares ou substituée avec des métaux de transition. Mise en forme de la poudre par Aerosol Deposition Method (ADM) et par frittage Spark Plasma Sintering (SPS) 151

III.1. Élaboration et caractérisations de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec des ions de terres rares Ce^{3+} 154
III.1.1. Dopage de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 156
III.1.2. Dopage de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir du cérium métallique Ce^0 160
III.2. Élaboration d'une poudre céramique tellurate avec une substitution par des métaux de transition 164
III.2.1. Substitution sur le site du zinc avec du cobalt 164
III.2.2. Substitution sur le site du zinc avec du nickel ou du cuivre 169
III.3. Mise en forme de la poudre par Aerosol Deposition Method (ADM) et par frittage flash (SPS) 170
III.3.1. Mise en forme 2D par Aerosol Deposition Method (ADM) 171
III.3.2. Élaboration d'une céramique translucide par frittage flash (SPS) 175
III.3.2.1. Bref état de l'art concernant les principaux essais de frittage SPS antérieurs réalisés sur la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ 176
III.3.2.2. Conditions retenues pour les essais de frittage SPS 179
III.3.2.3. Essais de densification par frittage SPS réalisés à l'IRCER 181
III.3.2.4. Essai de densification par frittage cool-SPS réalisé à l'ICMCB 196
III.3.2.5. Mesures des propriétés diélectriques micro-ondes 197

Licence CC BY-NC-ND 4.0

III.4. Conclusion sur le dopage par des ions de terres rares, la substitution par des métaux de transition et la mise en forme de la yafsoanite 199

Chapitre IV. Synthèse de verres et élaboration de nouvelles vitrocéramiques borotellurites par séparation de phases 203

IV.1. État de l'art sur les verres et les vitrocéramiques (boro)tellurites 205

IV.1.1. Système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO 205

IV.1.2. Bref état de l'art sur les systèmes ternaires TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3 en vue d'évaluer leur capacité d'écrantage des radiations ionisantes. 208

IV.1.2.1. Système ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 208

IV.1.2.2. Système ternaire TeO_2-Nb_2O_3-Bi_2O_3 209

IV.2. Détermination du domaine vitreux du système TeO_2-B_2O_3-BaO 211

IV.3. Caractérisations des compositions d'intérêts dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO 218

IV.3.1. Première composition d'intérêt (verre n°3) : $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO 218

IV.3.1.1. Caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction des rayons X (DRX) 219

IV.3.1.2. Spectroscopie RAMAN 220

IV.3.1.3. Observations microscopiques 221

IV.3.1.4. Transmission optique du verre 223

IV.3.2. Deuxième composition d'intérêt (verre n°4) : $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO 224

IV.3.2.1. Caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction des rayons X (DRX) 224

IV.3.2.2. Microscope optique et spectroscopie RAMAN 226

IV.3.2.3. Observations par microscopie électronique 230

IV.3.2.4. Transmission optique du verre 234

IV.3.3. Autres compositions d'intérêt 235

IV.3.3.1. Troisième composition d'intérêt (verre n°5) : $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO 235

IV.3.3.2. Quatrième composition d'intérêt (verre n°21) : $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO 237

IV.4. Premiers pas vers l'évaluation des capacités d'atténuation de rayonnements ionisants pour des compositions des systèmes ternaires TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3.. 239

IV.4.1. « *Innovations* » recherchées et justification du choix de la composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ 240

IV.4.2. Données de synthèse et caractérisations thermiques relatives aux compositions vitreuses retenues 241

IV.4.3. Caractérisations envisagées pour évaluer la capacité d'atténuation des rayonnements ionisants de nos verres 243

Licence CC BY-NC-ND 4.0

IV.5. Conclusion sur l'étude du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO 244

Conclusion générale et perspectives 247

Annexes 255

Annexe A. Nucléation 257

Annexe B. Synthèse d'un autre grenat tellurate : $Na_3Al_3Te_2O_{12}$ 259

Annexe C. Calcul de la simulation de la neutralisation dans le cas de l'acide orthotellurique 261

Annexe D. Calculs pour obtenir la proportion et la fraction volumique de la calcite dans la poudre brute 263

Production scientifique 265

Références bibliographiques 269

Table des illustrations 295

Table des tableaux 313

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Introduction

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Introduction

De nos jours, les domaines d'application des matériaux céramiques se sont considérablement diversifiés, tant pour les céramiques dites traditionnelles que pour les céramiques techniques. Ces matériaux présentent un ensemble de propriétés particulièrement intéressantes, exploitables dans de nombreux domaines de la Physique dont l'optique. En effet, les céramiques transparentes (et les matériaux transparents de manière générale) sont très utilisées dans des applications relevant de l'optique (lentilles, fenêtres, etc.) et de la photonique (scintillation, émission laser, etc). Les premiers matériaux développés pour de telles applications ont été des monocristaux transparents, parmi lesquels on peut citer le saphir (Al_2O_3) pour les dispositifs opérant dans l'infrarouge [1,2] ou le grenat d'yttrium-aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$; YAG) pour les sources laser [3–5]. Néanmoins, les monocristaux présentent certaines limitations, notamment en ce qui concerne leur aptitude à être produits à grande échelle. Leur croissance est, en effet, relativement lente, complexe et onéreuse.

Les céramiques polycristallines constituent ainsi une première alternative particulièrement prometteuse aux monocristaux car elles peuvent être élaborées par des procédés plus économiques et écoresponsables. Actuellement, un grand nombre de céramiques transparentes ont été identifiées et classées en différentes familles [6] ; les travaux de ce manuscrit se concentrent plus particulièrement sur la famille des matériaux à structure grenat. Leur structure cubique, dont le YAG constitue l'archétype, offre en effet une grande flexibilité en ce qui concerne l'incorporation d'ions dopants, qu'il s'agisse d'ions de terres rares ou d'ions de métaux de transition. Grâce à leur vaste domaine de solutions solides, les grenats permettent ainsi la synthèse de matériaux aux caractéristiques chimiques et physiques variées, contrôlées et adaptées [7,8].

Nous nous sommes en particuliers intéressés au développement d'une céramique de structure grenat : le tellurate de calcium et de zinc de formule $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, dont le nom minéralogique correspondant est yafsoanite [9,10]. En particulier, les travaux de cette thèse se focalisent sur la synthèse de poudres céramiques par voie liquide et à température ambiante. Les quelques travaux disponibles dans la littérature portent exclusivement sur la synthèse de la yafsoanite par réaction à l'état solide, et s'intéressent principalement aux propriétés de photoluminescence de la yafsoanite dopée par des ions de terres rares (Eu^{3+} [11,12], Dy^{3+}-Na^+ [13], Sm^{3+}-Na^+ [14], Eu^{3+}-Bi^{3+} [15]). Il est à noter que les applications que nous visons pour la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée sont l'émission de lumière blanche sous excitation proche UV, pour des diodes électroluminescentes (LED), ainsi que certains processus de conversion/émission de lumière tels que la scintillation. L'étude menée par Marine Cholin [16] en 2023 sur la composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est l'une des références les plus récentes sur le sujet et constitue le socle du présent manuscrit. Le travail a notamment consisté à investiguer différents aspects de la voie solide (réaction à l'état solide), et quelques aspects de la voie liquide (méthode de la co-précipitation inverse) ainsi que sur la mise en forme par frittage SPS en vue de l'élaboration de céramiques translucides.

Nous avons également visé l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques borotellurites, idéalement transparentes, dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO. Il est à noter que ces vitrocéramiques peuvent également constituer une seconde alternative aux monocristaux notamment en raison de leurs relatives facilités de mise en forme et de leurs faibles coûts de production. En particulier, les verres à base d'oxyde de tellure se distinguent par un fort indice de réfraction linéaire, une forte réponse en optique non linéaire, une gamme de températures

Licence CC BY-NC-ND 4.0

de fusion relativement basses (700–900°C), ainsi que par le domaine de transparence optique accessible s'étendant jusqu'à 5–6 µm [17–20]. En ce qui concerne les verres borotellurites (TeO_2-B_2O_3), ces derniers présentent également de nombreuses aptitudes intéressantes, parmi lesquels un point de fusion relativement bas et un indice de réfraction linéaire élevé. De nombreuses études ont été consacrées à ce système binaire qui présente un mécanisme de séparation de phases [21]. C'est justement ce phénomène de séparation de phases qui présente un intérêt majeur en vue de l'élaboration ultérieure de vitrocéramiques, car il autorise la formation contrôlée d'une phase cristalline dispersée au sein de la matrice vitreuse au moyen à de traitements thermiques adaptés.

Les vitrocéramiques présentent en particulier l'intérêt de combiner les avantages respectifs des verres et des matériaux cristallins, tout en conservant, dans certaines limites, une transparence optique satisfaisante. Contrairement aux verres, les vitrocéramiques jouissent d'une amélioration significative de leurs propriétés mécaniques, ainsi que de propriétés optiques spécifiques liées à la nature de la phase cristalline. En raison de ces caractéristiques singulières, les vitrocéramiques s'avèrent parfois plus adaptées que les verres dans le cadre de certaines applications ciblées. Il existe plusieurs stratégies permettant d'élaborer une vitrocéramique : (i) la voie classique de nucléation/croissance, (ii) le mécanisme de séparation de phases, couplé à des traitements thermiques, (iii) le frittage de poudres de verre et (iv) la voie composite verre/cristaux. C'est au moyen des deux premiers procédés que les vitrocéramiques du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO seront élaborées et étudiées.

Ce manuscrit s'articule plus particulièrement autour de quatre chapitres.

Le **Chapitre I** est consacré à l'état de l'art existant sur les matériaux étudiés : le grenat tellurate de calcium et de zinc $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ ainsi que les verres et vitrocéramiques borotellurites du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO. Ce chapitre expose également les caractéristiques des différentes voies de synthèse envisagées ainsi que les propriétés attendues. Une partie de ce chapitre est également consacrée au rappel de généralités sur les propriétés d'optiques linéaire et non-linéaire et sur la photoluminescence des ions de terres rares. Il se terminera par des rappels concernant la chimie du tellure et du zinc en solution aqueuse.

Le **Chapitre II** porte sur l'étude d'un nouveau protocole de synthèse en solution aqueuse de nanopoudres céramiques tellurates de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à température ambiante par co-précipitation inverse, en milieu nitrate tamponné. La première partie de ce chapitre se concentre sur l'étude protométrique de la neutralisation des différents précurseurs cationiques afin d'élucider partiellement les mécanismes de formation du réseau du grenat tellurate. Dans une seconde partie, une étude est menée sur l'influence de l'acidité du mélange réactionnel et celle de différents paramètres (nature des sels précurseurs, concentration, volume et vieillissement de la solution, agitation, maturation et rinçage de la poudre) sur la pureté et les caractéristiques de la poudre. Enfin, le chapitre se termine avec une étude complémentaire sur la synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ basée sur les voies chlorure et acétate

Le **Chapitre III** se consacre dans une première grande partie à des problématiques de substitution chimique réalisées sur le site du Ca^{2+} de la yafsoanite par des ions de terres rares, et sur le site du Zn^{2+} par des ions de métaux de transition. La première étape axe de l'étude porte sur la synthèse de la phase $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$. Deux stratégies sont envisagées :

Licence CC BY-NC-ND 4.0

- la poudre dopée est préparée directement par co-précipitation inverse à partir d'une solution aqueuse réunissant les précurseurs de la yafsoanite déficitaire et du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$;
- une poudre déficitaire de composition théorique $Ca_{2,68}Na_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ est synthétisée par co-précipitation inverse, puis dopée, dans un second temps, par réaction à l'état solide à l'aide d'un ajout de cérium métallique Ce^0 et d'un traitement thermique adapté.

Le second axe d'étude de cette première partie concerne la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ substituée sur le site du zinc par les ions de métaux de transition (principalement les ions du cobalt Co^{2+}, mais aussi dans une moindre mesure les ions du nickel et du cuivre : Ni^{2+}, Cu^{2+}) afin d'obtenir des poudres inorganiques colorées.

La seconde grande partie de ce chapitre concerne la mise en forme 2D des poudres par « *Aerosol Deposition Method* » (ou ADM), afin de réaliser un dépôt de yafsoanite sur un substrat en verre, et 3D par frittage flash (Spark Plasma Sintering ou SPS) pour obtenir des céramiques denses et translucides.

Enfin, le **Chapitre IV** concerne l'étude du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO qui présente un domaine vitreux au sein duquel se produit un mécanisme de séparation de phases. L'objectif est alors d'élaborer de nouvelles vitrocéramiques transparentes *via* des traitements thermiques appropriés, en se servant de la microstructure gabarit résultant de la démixtion chimique. L'étude se concentre, dans un premier temps, sur la détermination du domaine vitreux et de la zone de séparation de phases, ainsi que sur la caractérisation des différentes compositions testées. Dans un deuxième temps, l'attention est portée sur 4 compositions d'intérêt ($60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO, $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO, $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO et $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO) dont trois se situent dans la zone de séparation de phases (la composition relative au verre de composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO étant hors de cette zone de démixtion chimique). Dans un dernier temps, une étude complémentaire sera menée sur deux compositions $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ [16] et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ [22] qui ont fait l'objet de précédents travaux de thèse afin de caractériser leur capacité d'atténuation pour des applications de protection contre les radiations ionisantes.

Ce manuscrit se termine par une **conclusion finale** qui présente un bilan de ces travaux de thèse et les perspectives de recherches sur le court et le long terme.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre I. Étude bibliographique

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre I. Étude bibliographique

Dans cette partie, les propriétés physiques et chimiques d'importance pour la compréhension de ces travaux de thèse sont passées en revue. La deuxième partie sera consacrée à l'état de l'art concernant les systèmes chimiques étudiés et les voies de synthèse.

I.1. Céramiques, vitrocéramiques et verres pour l'optique

I.1.1. Généralités sur les propriétés optiques

I.1.1.1. Notions d'optique linéaire

I.1.1.1.1. Dualité onde-corpuscule

Selon le principe de la dualité onde-corpuscule, décrite par Einstein au début du XXe siècle, la lumière est décrite à la fois comme une onde électromagnétique de longueur d'onde λ et de fréquence ν et comme des corpuscules (photons). L'énergie des photons est exprimée selon l'Équation (I.1) par la relation de Planck-Einstein [23,24].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{I.1}$$

où E est l'énergie transportée par un photon (J), h la constante de Planck (h = 6,626068.10^{-34} J.s) et c la vitesse de la lumière dans le vide (≈ 3.10^{8} m.s^{-1}).

L'indice de réfraction n, caractéristique de l'interaction entre la lumière et la matière, est une grandeur adimensionnelle qui décrit la vitesse de propagation de la lumière à travers un milieu selon l'Équation (I.2).

$$n = \frac{c}{v} \tag{I.2}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et v la vitesse de la lumière dans le milieu, décrit ici comme étant isotrope (cas des matériaux vitreux qui seront évoqués dans ce mémoire). Dans un milieu matériel, la valeur de n est dépendante de la température et de la longueur d'onde du faisceau lumineux. Par ailleurs, lorsque le milieu devient anisotrope, l'indice de réfraction dépendra également de l'orientation cristalline.

I.1.1.1.2. Interaction lumière-matière

L'interaction de la lumière avec la matière donne lieu à plusieurs phénomènes liés à la nature du matériau : la réflexion se produisant à l'interface air/matériau, la transmission à travers le matériau, l'absorption au sein du matériau, la diffusion par le matériau si ce dernier est inhomogène (présence de porosités ou d'inclusions par exemple) et une éventuelle réfraction en fonction de l'angle d'incidence de la lumière. Les différentes interactions sont liées à la longueur d'onde du faisceau lumineux et à la nature du matériau. Pour une incidence normale, la conservation de l'énergie s'exprime de la manière suivante :

$$T + R + A + D = 1 \tag{I.3}$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

avec T le coefficient de transmission, R le coefficient de réflexion, A le coefficient d'absorption et D le coefficient de diffusion. L'incidence du faisceau étant normale à la surface, la composante liée à la réfraction est alors nulle.

Les deux termes « *transparent* » et « *translucide* » reviennent assez régulièrement quand on s'intéresse à la question de la transparence optique d'un matériau. Il est donc important de définir ces deux termes. Un matériau est qualifié de transparent lorsqu'il permet à la lumière transmise de former une image claire et non déformée sur un écran. Il est ainsi possible d'observer nettement un objet ou un texte distant à travers ce matériau. Dans le cas d'un solide translucide, l'objet ou le texte observé à une certaine distance est déformé et apparaît alors flou. Un solide transparent ou translucide posé directement sur un motif ou le texte d'une feuille de papier donneront toutefois la même qualité d'image [25,26]. Les matériaux transparents possèdent une transmission élevée et donc une faible diffusion tandis que les matériaux translucides sont caractérisés par une transmission plus faible et donc une diffusion plus élevée (Figure I-1). Quand l'observation d'un objet ou d'un texte à travers le matériau est impossible, on dit alors que ce dernier est opaque dans le domaine du visible.

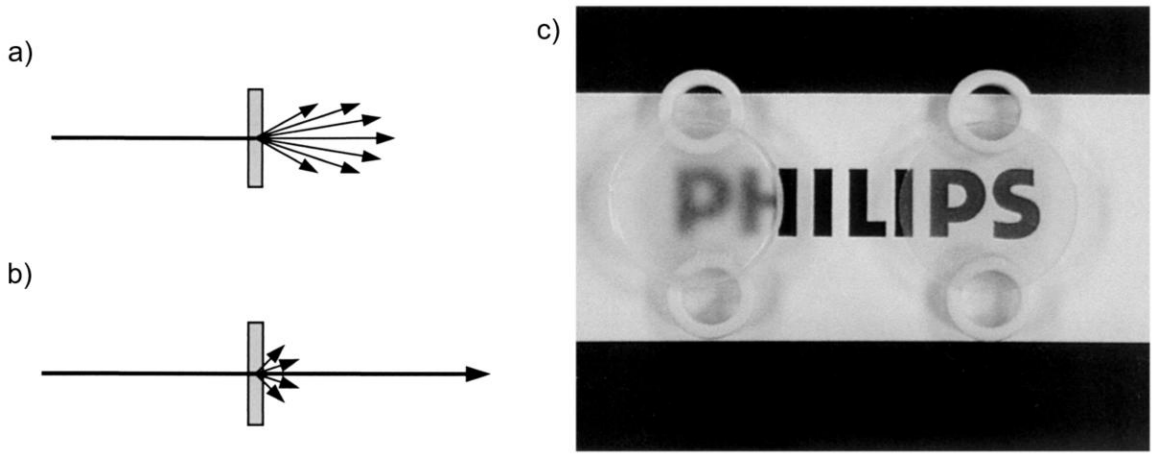


Figure I-1 : (a) Illustration de la transmission de la lumière dans le cas d'un matériau translucide induisant un phénomène de forte diffusion et (b) d'un matériau transparent induisant un phénomène de faible diffusion. (c) Photographie de céramiques polycristallines translucide (à gauche) et transparente (à droite) de composition Al_2O_3. Les céramiques ont une épaisseur de 0,8 mm et sont placées 1 cm au-dessus du texte d'après [27]

Le critère de transparence d'un matériau en vue d'une application ciblée s'énonce toujours pour une certaine plage de longueur d'onde donnée. Le domaine de longueurs d'onde (ou région optique) se situe généralement entre le proche ultraviolet (0,1 µm) et l'infrarouge lointain (25 µm). Chaque matériau possède une fenêtre de transparence optique propre et cette fenêtre dépend essentiellement de la composition, de la structure cristalline et des défauts présents. La Figure I-2 présente les courbes de transmission optique théoriques de différents matériaux.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

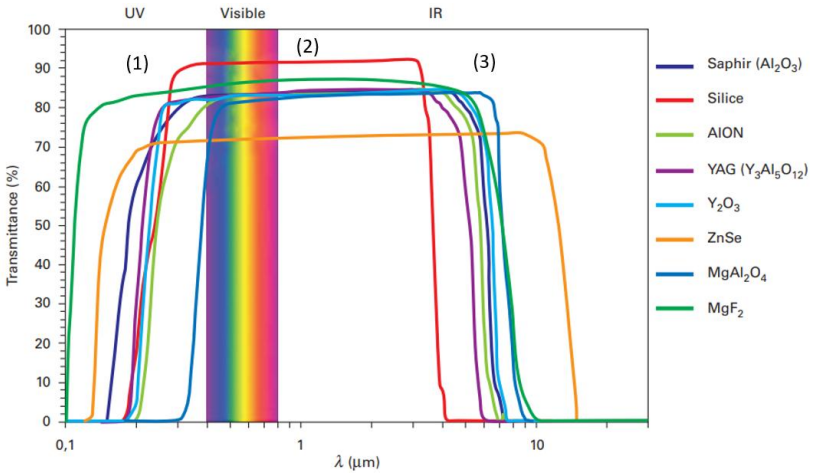


Figure I-2 : Courbes de transmission théoriques de différents matériaux calculées pour une incidence normale grâce au logiciel OPTIMAR (épaisseur e = 1,0 mm) [28]

Une courbe de transmission optique se compose de plusieurs zones de longueurs d'onde caractéristiques de différents phénomènes optiques. La zone (1) appartenant essentiellement l'UV correspond aux transitions électroniques. Pour de faibles longueurs d'onde, la transmission optique des matériaux est limitée par les transitions électroniques interbandes. Les photons incidents possèdent de fortes énergies et ces derniers vont exciter les électrons des couches externes des atomes (électrons de valence). L'énergie $h\nu$ des photons incidents est telle que les électrons vont alors franchir aisément la bande interdite (ou « *band-gap* ») pour occuper les états inoccupés de la bande de conduction. Les photons sont alors absorbés par le matériau jusqu'à une certaine valeur qu'on appelle le seuil de transmission optique [29,30].

La zone (2) correspond à la zone de transparence optique. Au-delà de la valeur seuil du gap optique, les photons ne sont plus absorbés par le matériau. La valeur de la transmission optique est alors régie uniquement par des effets de réflexion et d'éventuels effets de diffusion. Si on considère un milieu isotrope sous incidence normale et sans aucune diffusion, on peut exprimer la transmission maximale T d'un matériau de la manière suivante :

$$T = 1 - R_s = \frac{2R'}{1+R'} \; avec \; R' = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{I.4}$$

avec R_s le coefficient de réflexion aux deux interfaces air/matériau et R' le coefficient de réflexion pour une interface air/matériau. Enfin, l'expression de la transmission maximale peut enfin être reliée à l'indice de réfraction $n(\lambda)$ selon l'Équation (I.5).

$$T = \frac{2n(\lambda)}{n^2(\lambda)+1} \tag{I.5}$$

La valeur maximale de T peut donc être atteinte seulement pour un matériau sans défaut et dont les coefficients d'absorption et de diffusion sont nuls. Elle est dépendante de l'indice de réfraction n de l'échantillon et par conséquent de sa composition chimique. Cet indice étant dépendant de la longueur d'onde (on parle de dispersion chromatique), la valeur de la transmission optique évolue donc rigoureusement au fur et à mesure qu'on balaie la fenêtre de transparence optique jusqu'à ce que l'indice de réfraction ne se disperse plus (valeur constante).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Enfin, la zone (3) correspond à celle liée à l'absorption multiphonons. Pour de grandes longueurs d'onde, on observe une limite de transmission causée par l'absorption multiphonons. Dans cette zone, l'énergie des photons incidents est du même ordre de grandeur que celle des vibrations du réseau cristallin. Pour illustrer la limitation de la transmission, on prend l'exemple du modèle de l'oscillateur harmonique. On considère que la liaison chimique entre deux atomes de masses m_1 et m_2 peut être assimilée à un ressort de constante de raideur κ. La fréquence de vibration ν est donnée par la loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \; avec \; la \; masse \; réduite \; \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{I.6}$$

Par ailleurs, il est important de noter que la transmission étant dépendante de l'épaisseur L du matériau, elle peut être également exprimée en fonction du coefficient d'absorption α (unité usuelle cm^{-1}) selon la loi de Beer-Lambert (Équation (I.7)).

$$T = (1 - R')^2 \exp(-\alpha L) = \frac{2n}{n^2 + 1} \exp(-\alpha L) \tag{I.7}$$

I.1.1.2. Très brève introduction à l'optique non-linéaire

L'optique non-linéaire est l'étude des phénomènes qui se produisent consécutivement à la modification des propriétés optiques d'un matériau irradié par un faisceau lumineux intense. Cette modification des propriétés n'est possible que dans le cas d'une source laser (pouvant être qualifiée de source de forte intensité).

On considère en optique qu'un matériau est constitué d'un ensemble de particules chargées (électrons et ions). Lorsqu'on applique un champ électrique, les charges vont se déplacer selon l'orientation du champ : les charges positives dans le sens du champ appliqué et les charges négatives dans le sens inverse. Dans les matériaux conducteurs et sous l'application du champ, les électrons se délocalisent et se déplacent librement donnant naissance à un courant électrique. Dans les matériaux diélectriques, les charges électriques demeurent fortement localisées mais sous l'effet d'un champ électrique, les charges se déplacent néanmoins légèrement de leur position d'équilibre ce qui induit l'apparition d'une polarisation diélectrique. En optique linéaire, le champ de polarisation $\vec{P}$ demeure proportionnel au champ électrique $\vec{E}$ par la relation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \tag{I.8}$$

où ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 \approx 8{,}85.10^{-12}$ F.m^{-1}) et $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire du matériau. Cependant, si la lumière incidente possède une forte intensité, comme dans le cas des sources lasers, l'expression de la polarisation devient alors :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \cdots \right] \tag{I.9}$$

où $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ correspondent respectivement aux susceptibilités non-linéaire du deuxième et troisième ordres. Le second terme correspond au phénomène de génération de seconde harmonique (SHG) provoquant un doublage de fréquence. Ce phénomène consiste en la conversion de deux photons de fréquence fondamentale ω en un photon de fréquence harmonique 2ω quand une source laser se propage dans un cristal non-linéaire (Figure I-3).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La génération du seconde harmonique est possible seulement quand la susceptibilité non-linéaire du deuxième ordre $\chi^{(2)}$ est non nulle, c'est-à-dire quand la structure du matériau n'admet pas de centre d'inversion.

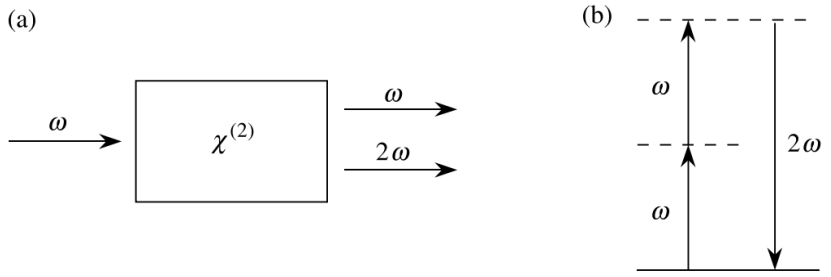


Figure I-3 : (a) Schéma du processus de génération de seconde harmonique créée lorsqu'un faisceau lumineux de fréquence ω traverse un matériau non-linéaire. (b) Diagramme des niveaux d'énergie décrivant le phénomène de la génération de seconde harmonique [31]

Les solides amorphes tels que les verres et de certains cristaux sont parfaitement isotropes ou présentent un centre d'inversion et donc une susceptibilité $\chi^{(2)}$ nulle. Néanmoins, les propriétés optiques non-linéaires du second ordre peuvent être obtenues en cristallisant partiellement le verre avec une phase cristalline non-centrosymétrique ou en utilisant la méthode de poling qui consiste à polariser un matériau soit par l'application d'un champ électrique (communément appelé poling thermique car le verre est chauffé en même temps que l'application du champ électrique) [32,33] ou bien par irradiation laser (poling optique) [34–36].

I.1.1.3. Photoluminescence des ions de terres rares

La photoluminescence est un phénomène physique correspondant à l'émission d'une radiation lumineuse d'un objet soumis à une excitation également lumineuse. Lorsque les électrons d'un atome sont soumis à un rayonnement lumineux, ils peuvent absorber l'énergie du photon incident et passer dans un état excité de plus haute énergie. Les électrons se désexcitent et retournent parfois vers leur état fondamental en réémettant des photons (transition radiative) [37,38]. L'insertion d'un dopant adapté dans une matrice cristalline ou amorphe permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés optiques d'absorption et d'émission. Les ions luminescents peuvent être des ions de métaux de transition ou des ions de terres rares. Leurs propriétés proviennent de leur couche électronique de valence incomplète : 3d, 4d et 5d pour les ions de métaux de transition et 4f pour les ions de terres rares. Pour les propriétés de photoluminescence, nous nous focaliserons uniquement sur ces derniers.

Dix-sept éléments chimiques présents dans le tableau périodique font partie de la « *famille* » des terres rares. On dénombre les quinze lanthanides, notés Ln, dont les numéros atomiques vont de Z = 57 pour le lanthane (La) à Z = 71 pour le lutécium (Lu) et deux autres éléments qui sont le scandium (Sc, Z = 21) et l'yttrium (Y, Z = 39), qui sont souvent référencés comme faisant aussi partie de cette série chimique. Les ions de terres rares peuvent se présenter sous différentes valences : bivalent, trivalent ou tétravalent. Néanmoins, les ions trivalents sont généralement les plus stables et les plus rencontrés. De manière usuelle, les premières couches remplies des atomes du tableau de Mendeleïev sont les couches internes. Cependant, pour les ions de terres rares, les premières couches remplies sont les couches externes 5s, 5p et 6s. Le remplissage de la couche interne 4f s'effectue par la suite selon le Z croissant. Leur configuration électronique fondamentale est donc la suivante : [Xe] $4f^n$. Cette particularité confère aux ions terres rares des propriétés de photoluminescence intéressantes.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

En outre, du fait de leurs couches externes similaires, les ions de terres rares participent aux liaisons chimiques de manière équivalente et peuvent donc facilement se substituer entre eux. Ces ions sont peu perturbés par leur environnement car les électrons de la couche 4f, qui donnent aux terres rares leurs propriétés optiques spécifiques, sont écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p [39] (exemple du gadolinium en Figure I-4).

Les valeurs des niveaux d'énergie d'un atome, d'après la Figure I-4, peuvent être finalement calculés en résolvant l'équation de Schrödinger.

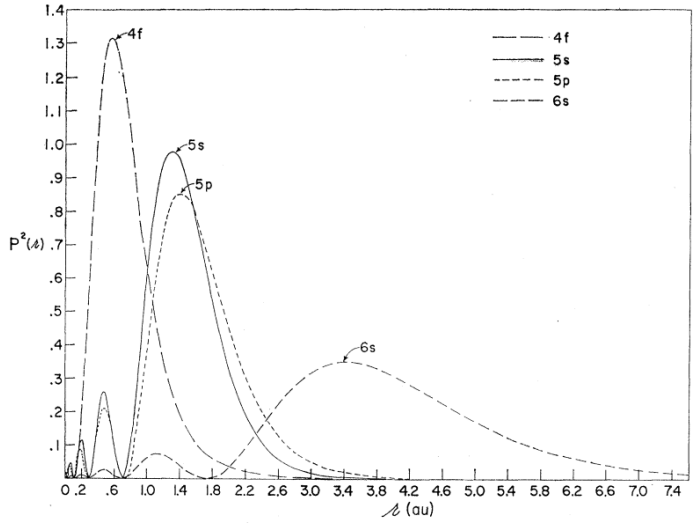


Figure I-4 : Probabilité de présence des orbitales atomiques 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Gd^+ en fonction de la distance par rapport au noyau [40]

Les énergies des ions de terres rares trivalents dans leur configuration électronique fondamentale sont données par les diagrammes de Dieke et montrées Figure I-5. Ces valeurs sont déterminées pour des ions terres rares introduits dans une matrice cristalline de $LaCl_3$. Le champ cristallin de cette matrice exerçant une faible influence, il est possible d'utiliser ces valeurs d'énergie pour une autre matrice hôte, et obtenir ainsi une assez bonne approximation. Par rapport à l'ion libre, les niveaux d'énergie des ions de terres rares ne sont finalement que légèrement modifiés du fait des interactions électrostatiques et magnétostatiques avec les atomes voisins.

On distingue trois types de transition électronique : les transitions radiatives avec émission de photons, les transitions non radiatives avec émission de phonons et les transitions vibroniques avec émission partielle de photons et de phonons.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

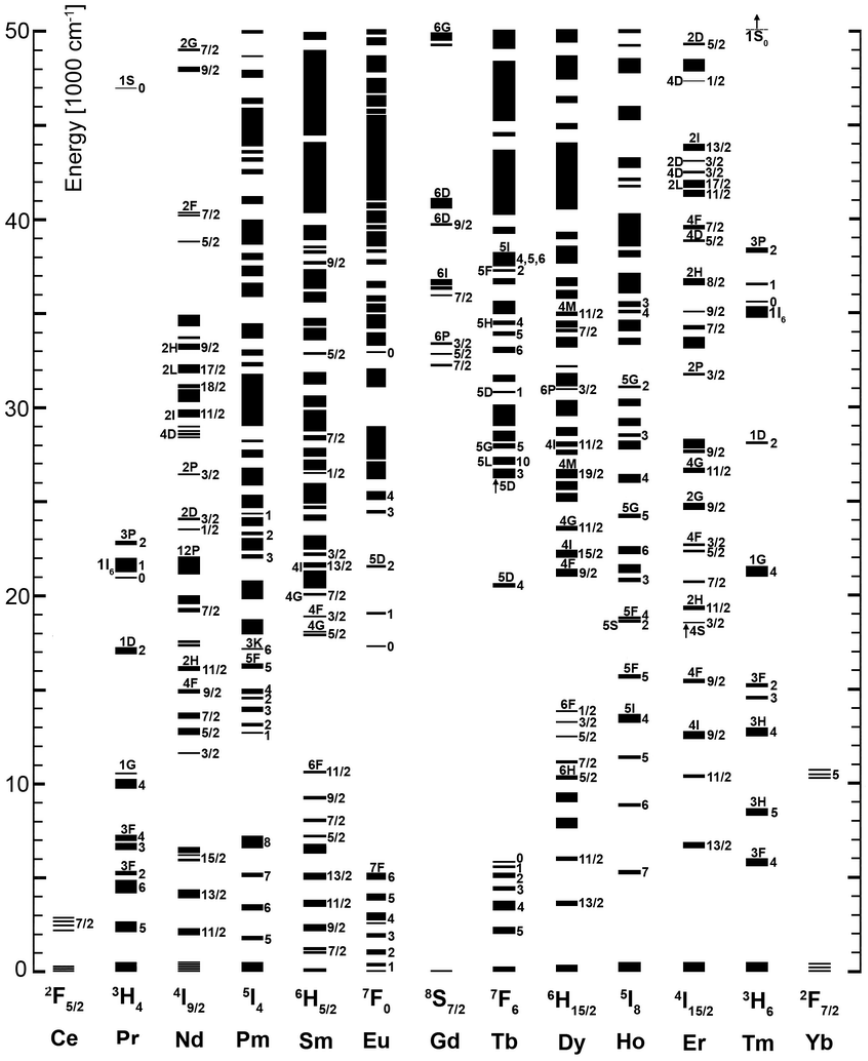


Figure I-5 : Diagramme de Dieke illustrant les niveaux d'énergie des ions trivalents lanthanides insérés dans une matrice cristalline de $LaCl_3$ [41]

I.1.1.3.1. Émission de lumière blanche

Une des applications de la photoluminescence dans le domaine de l'optique est l'émission de lumière blanche *via* des diodes électroluminescentes connues sous le nom de LED. Celles-ci ont l'avantage d'être plus écologiques, car plus économes en termes de consommation d'énergie. Elles possèdent en outre une durée de vie nettement plus longue, au contraire des lampes à incandescence et des tubes fluorescents qui ont de plus les inconvénients de contenir du mercure et d'être difficilement recyclables [8,14]. Elles sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux domaines comme le rappelle la revue de Ueda et *al.* [8]. La lumière blanche émise par une LED peut être obtenue selon deux principes : (i) grâce à l'association d'un matériau émettant dans le bleu (ou dans le proche ultraviolet) avec un ou plusieurs luminophores jaunes (Figure I-6a) ou bien (ii) en utilisant la technologie RGB (Red/Green/Blue) qui mélange des luminophores rouge, vert et bleu (Figure I-6b). Les propriétés luminescentes du luminophore déterminent directement les principales caractéristiques telles que l'indice de rendu des couleurs (IRC) ou l'efficacité lumineuse. L'IRC, compris entre 0 et 100, qualifie la capacité d'une source lumineuse à restituer les couleurs d'un objet par rapport aux couleurs obtenues dans le cas d'une référence. On souhaite, par ailleurs, avoir des matériaux avec une faible conductivité thermique pour éviter d'impacter thermiquement les performances ce qui

Licence CC BY-NC-ND 4.0

fait de la céramique la classe de matériaux idéale. Les matériaux céramiques ont la particularité d'être relativement aisés à fabriquer tout en obtenant un bon contrôle de leur microstructure.

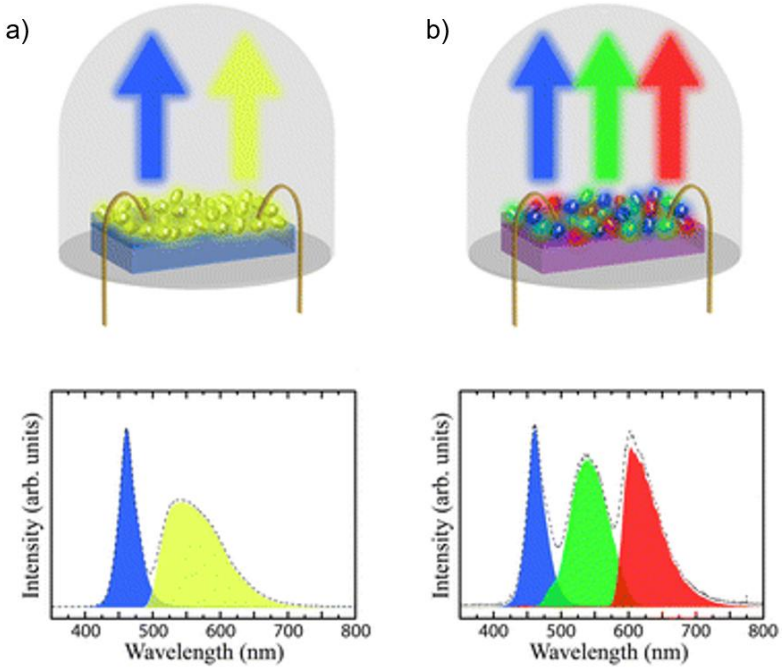


Figure I-6 : Représentation schématique de l'obtention d'une lumière blanche par (a) combinaison d'une lumière bleue/proche UV provenant de la source excitatrice et d'une lumière jaune provenant du matériau luminophore et (b) par combinaison de trois luminophores rouge, vert et bleu (technologie RGB) [42]

Les céramiques de la famille des grenats sont largement utilisées comme luminophores car elles possèdent une grande stabilité structurale sous irradiation d'un flux de photons extrêmement élevé et présentent une excellente stabilité thermique. Bien que la première céramique à base de $Y_3Al_5O_{12}$:Ce (YAG:Ce) ait été synthétisée pour des applications de luminescence en 1967, ce n'est qu'en 1997 que la première LED combinant le YAG:Ce avec une puce à base d'InGaN émettant dans le bleu est produite [43] [44]. Aujourd'hui, les recherches se concentrent sur la recherche de nouveaux matériaux luminophores possédant une luminescence dans le rouge. En effet, les diodes électroluminescentes blanches ont l'inconvénient d'être déficientes en rouge et de présenter un faible indice de rendu de couleur (IRC) ce qui donne une lumière blanche qualifiée de froide. Pour pallier la déficience en rouge, il est possible d'effectuer un co-dopage avec des ions de terres rares tels que le praséodyme Pr^{3+} ou avec des métaux de transition tel que le chrome Cr^{3+} [45,46]. Malheureusement, l'amélioration de l'IRC s'accompagne d'une diminution de la stabilité thermique et de l'intensité lumineuse. Néanmoins, le co-dopage reste une stratégie intéressante qui est toujours en cours de développement.

Un des objectifs du travail présenté dans ce mémoire est d'élaborer à terme un matériau émettant de la lumière blanche en combinant une lumière bleue ou proche UV provenant d'une source excitatrice avec la lumière jaune provenant d'un luminophore. Pour cela, une étude sur le dopage du grenat ciblé par du cérium Ce^{3+} est réalisée et présentée dans ce manuscrit, avec pour objectif d'obtenir une émission aux longueurs d'onde du jaune.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.1.1.3.2. Scintillation

La seconde application d'intérêt que nous avons ciblée est la scintillation. Cette dernière est un phénomène physique correspondant à la conversion de radiations ionisantes (rayons X ou γ) en lumière visible ou proche visible. La lumière émise par le matériau scintillateur est par la suite détectée par un photodétecteur (photomultiplicateur ou photodiode) et transformée en signal électrique (Figure I-7).

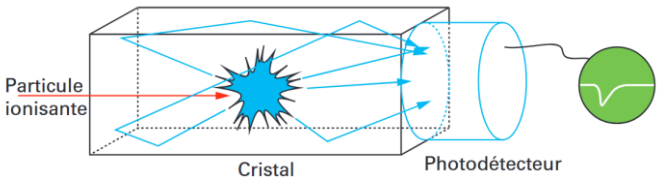


Figure I-7 : Représentation schématique d'un détecteur à scintillation [47]

Pour que le matériau scintillateur soit efficace et absorbe notamment les rayonnements ionisants, il est nécessaire que la densité d et le numéro atomique effectif Z_{eff} du matériau scintillateur soient élevés. Z_{eff} tient compte de la stœchiométrie du composé et est définie de la manière suivante :

$$Z_{eff} = \sum w_i Z_i \tag{I.10}$$

où w est la fraction massique en élément i et Z son numéro atomique [47]. Le Tableau I-1 regroupe les valeurs de masse volumique ρ et de numéro atomique effectif Z_{eff} requis pour les différentes applications des matériaux scintillateurs.

Tableau I-1 : Valeurs de masse volumique ρ et de numéro atomique Z_{eff} de quelques applications nécessitant l'utilisation de matériaux scintillateurs [48]

Applications visées	Masse volumique ρ (g.cm^{-3})	Z_{eff}
Calorimètres	> 7	> 70
Astrophysique	> 4	> 50
Tomographie à émission de positrons (TEP)	> 6,5	> 50
Caméra-γ	> 4	> 50
Synchrotron	> 4	> 50
Industriels	> 4	> 50
	> 7	> 60
Tomographie rayons X	> 4	> 50

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La transparence est également une qualité souvent requise (mais pas forcément obligatoire). En effet, il est nécessaire que les photons émis par le scintillateur soient transportés aisément vers le photomultiplicateur. Les scintillateurs inorganiques se présentent sous différentes formes incluant les monocristaux, les céramiques polycristallines, les verres, les poudres et les couches minces [49]. Ils peuvent être utilisés à partir de leur composition originale ou bien dopés par un activateur comme des ions de terres rares. Il existe énormément de compositions et leur sélection dépend des applications, qui peuvent être très variées [50]. On peut citer quelques compositions connues tels que NaI:Tl (ρ = 3,67 g.cm^{-3}, Z_{eff} = 50,8) [51], $CdWO_4$ (ρ = 7,9 g.cm^{-3}, Z_{eff} = 64,2) [52] ou $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) (ρ = 7,13 g.cm^{-3}, Z_{eff} = 75,2) [53].

Les grenats sont des candidats intéressants pour les applications de scintillation du fait de leur bonne transparence optique et leur capacité à être facilement dopé par des ions de terres rares. Le matériau du premier scintillateur obtenu à partir d'un grenat est un cristal de composition YAG:Ce (ρ = 4,57 g.cm^3) élaboré en 1976 par Autrata et *al*. [54]. Cependant, son numéro atomique effectif (Z_{eff} = 35) est faible. L'attention s'est porté alors sur d'autres compositions avec de meilleures caractéristiques telles que le grenat d'aluminium et de lutécium $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) qui possède une densité (ρ = 6,72 g.cm^{-3}) et un numéro atomique effectif (Z_{eff} = 63) plus élevés [55,56]. Ces monocristaux sont généralement obtenus par la méthode de Czochralski. Cependant, cette dernière a les inconvénients d'être lente et onéreuse. De plus, il est difficile d'obtenir des grenats de grandes tailles par cette méthode et les monocristaux peuvent avoir une composition non homogène ce qui affecte leurs propriétés de luminescence. Les céramiques polycristallines, en comparaison, ont de meilleures performances en scintillation grâce à une répartition homogène des dopants dans la matrice et une diminution de la densité des défauts [57]. La première céramique transparente obtenue par Zych et *al*. [58] en 1997 pour des applications de scintillation est également celle de formulation YAG:Ce. Les recherches se sont par la suite orientée vers d'autres formulations de grenats possédant de meilleures caractéristiques que le YAG tels que LuAG [59], le grenat de terbium et d'aluminium $Tb_3Al_5O_{12}$ (TAG) [60] ou le grenat de gadolinium et de gallium, avec une substitution du gallium par de l'aluminium, $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ (GGAG) (ρ = 6,6 g.cm^{-3}, Z_{eff} = 54,4) [61,62].

Par rapport à tous les matériaux précités, il paraît important de mentionner que le tellurate de calcium et de zinc est un grenat qui se positionne convenablement dans ces compositions, avec une densité théorique de l'ordre de 5,09 g.cm^{-3} (cf. Tableau I-3, page 69).

I.1.1.4. Propriétés de protection contre les rayonnements ionisants

Une autre application envisagée, mais uniquement pour les verres tellurites étudiés dans cette thèse, est la protection contre les rayonnements ionisants tels que les rayons neutroniques ou γ. Ces rayonnements, très utilisés dans de nombreux domaines, peuvent avoir effectivement des effets négatifs sur la santé humaine et il est donc impératif de parvenir à les stopper [63]. Il est possible d'utiliser des matériaux à base de plomb, du béton ou de l'eau afin de se protéger des radiations. Néanmoins, certains paramètres tels que le poids, l'encombrement et le coût sont à prendre en compte. Pour pouvoir atténuer les rayonnements ionisants, il est par ailleurs nécessaire que les matériaux aient un numéro atomique élevé et une forte densité. C'est pour cette raison, que pendant de nombreuses années, le plomb métallique a été le principal matériau de protection contre les radiations (notamment contre les rayonnements γ). Bien que le plomb métallique et les matériaux à base de plomb soient peu coûteux, abondants et qu'ils offrent une excellente protection contre les radiations, ils représentent tout de même un danger

Licence CC BY-NC-ND 4.0

notable pour l'homme et l'environnement. Il est donc important de les remplacer par de nouveaux matériaux non toxiques, plus légers et obtenus par des procédés économiques [64,65].

Pour ce type d'applications, les verres constituent une alternative intéressante grâce à leurs propriétés physiques et optiques et à la possibilité d'élaborer des verres avec des oxydes de métaux lourds tels que Bi_2O_3 et WO_3 pour offrir une meilleure qualité de radioprotection [66].

I.1.2. Céramiques transparentes

Les premières céramiques synthétiques remontent à l'ère paléolithique quand les Hommes fabriquaient des objets à partir d'argile mélangé avec du sable et des fondants. La mise en forme s'effectuait lorsque l'argile était encore humide et un traitement thermique permettait d'obtenir un objet consolidé [25]. Aujourd'hui, les applications des céramiques se sont considérablement diversifiées que ce soit dans le domaine des céramiques traditionnelles ou bien dans le domaine des céramiques techniques. Les céramiques possèdent des propriétés très intéressantes dans de nombreux domaines (optique, mécanique, résistance chimique et résistance thermique).

Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse plus particulièrement à la transparence pour des applications dans le domaine de l'optique (lentilles, fenêtres, …) et de la photonique (scintillateurs). Les premiers matériaux développés en ce sens ont été les monocristaux transparents de saphir (Al_2O_3) pour des applications dans l'infrarouge [1,2], de YAG pour les lasers [3–5] ou bien encore de PZN-PT pour l'électro-optique [67,68]. Cependant, les monocristaux ne sont pas les candidats les plus adaptés et les céramiques polycristallines deviennent dès lors des alternatives intéressantes car elles ont l'avantage d'être produites par des méthodes moins coûteuses, facilement mises en forme et de posséder des propriétés mécaniques équivalentes, voire meilleures [69].

La première céramique polycristalline translucide à partir d'alumine est développée en 1959 par Coble [70,71] pour des applications de tube à décharge de gaz en céramique. Il démontre que les céramiques polycristallines, jusqu'ici opaques, peuvent transmettre la lumière quand leur densité tend vers la densité théorique du matériau et adopte une microstructure quasiment exempte de défauts. Il devient dès lors nécessaire d'utiliser des procédés permettant de contrôler la pureté, la taille et l'homogénéité des particules en vue d'obtenir une céramique de haute pureté, dense et avec une microstructure maîtrisée.

Depuis 1959, différents types de céramiques translucides et transparentes ont été développées. La liste, non exhaustive, comprend entre autres les céramiques composées d'oxydes simples telles que Al_2O_3 [72] et ZnO [73], les composés de structure spinelle $MgAl_2O_4$ [74,75] et fluorine CaF_2 [76], les solutions solides du système $PbO\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2\text{-}La_2O_3$ (PLZT) [77], les grenats tels que le YAG [78,79] et LuAG [56,80] ou encore le diamant polycristallin [81]. Il est à noter que la très grande majorité des structures cristallines rencontrées dans le cas des céramiques polycristallines transparentes sont cubiques.

Les défauts intrinsèques et extrinsèques présents dans les céramiques polycristallines peuvent altérer la transparence et causer des pertes de transmission optique par diffusion et/ou absorption. La diffusion de la lumière intervient dans un matériau lorsque le faisceau lumineux rencontre un milieu avec un indice de réfraction différent. Les principales sources de diffusion sont représentées dans la Figure I-8.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

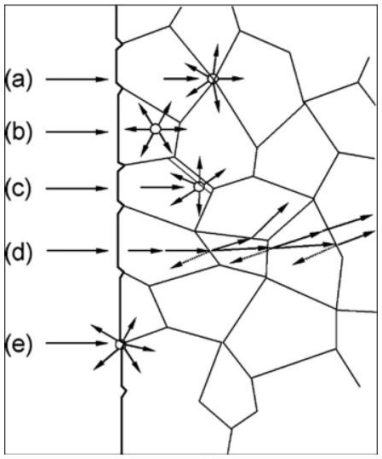


Figure I-8 : Schématisation des sources de diffusion dans une céramique polycristalline : (a) joint de grain, (b) porosité résiduelle, (c) phase secondaire, (d) biréfringence et double réfraction et (e) rugosité de surface [82]

Leurs effets sont liés à leurs dimensions par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Dans le cas des céramiques polycristallines, les sources de diffusion proviennent des joints de grains, de la porosité résiduelle, des inclusions, des phases secondaires, de la biréfringence (quand la structure n'est pas cubique), de la double réfraction et de la rugosité de surface.

Plusieurs sources de diffusion peuvent être facilement limitées ou bien éliminées. C'est le cas des diffusions dues aux phases secondaires et à la rugosité de surface. La première peut être éliminée en sélectionnant des précurseurs ultra purs et en vérifiant à chaque étape de la synthèse l'absence de phases secondaires dans le matériau. La deuxième peut être réduite au moyen d'une étape de polissage. De manière générale, les joints de grains et la quantité en volume de porosité résiduelle dans la microstructure influencent grandement les propriétés optiques [82]. Dans le cas d'une céramique transparente, la transmission en ligne peut s'écrire de la manière suivante :

$$RIT = T_{th} \exp\left[-3\pi^2 \left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 \frac{rd}{\lambda^2}\right] \tag{I.11}$$

où Δn est la différence d'indice de réfraction entre la polarisation perpendiculaire et parallèle à l'axe c, n l'indice de réfraction moyen, $2r$ la taille d'un grain, d l'épaisseur de la céramique et λ la longueur d'onde. Si la céramique est totalement transparente, alors $RIT = T_{th}$.

La taille du grain r est un paramètre qu'on peut contrôler lors de l'élaboration de la poudre et de la céramique frittée et qu'on cherche à minimiser. Par conséquent, il est intéressant d'utiliser des poudres nanométriques si l'on souhaite obtenir des céramiques transparentes [83,84], et d'éviter autant que possible le phénomène de grossissement granulaire qui intervient lors du frittage. Dans l'idéal, les grains initiaux doivent être parfaitement sphériques, monodisperses et parfaitement « *empilés* ».

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.1.3. Verres, vitrocéramiques et céramiques tellurites et borotellurites

I.1.3.1. Verres : définitions et propriétés

Les premiers verres synthétiques produits par l'Homme datent d'au moins 6000 ans et sont originaires de Mésopotamie. À cette époque, ils étaient principalement utilisés en tant que glaçure pour protéger les poteries [85]. Aujourd'hui, les applications des verres se sont largement diversifiées que ce soit dans les domaines artistique ou technologique [86].

Les verres inorganiques sont classés selon plusieurs familles. La plus grande famille sont les verres inorganiques d'oxydes. Elle regroupe par exemple les silicates (SiO_2), des germanates (GeO_2), les borates (B_2O_3), les phosphates (P_2O_5) et les fluorures. La liste n'est pas exhaustive et il est possible de citer aussi des mélanges d'oxydes formateurs, tels que les borosilicates très connus pour les applications en verrerie de laboratoire. Dans cette thèse, nous nous intéresserons aux verres tellurites, et plus spécifiquement aux verres borotellurites.

En outre, il est possible de citer des verres autres que les verres d'oxydes, comme les verres de chalcogénures (constituée à partir des éléments soufre S, sélénium Se et tellure Te), la famille des verres d'halogénures (à base de chlore, brome ou iode) et la famille « *exotique* » des verres métalliques.

I.1.3.1.1. État vitreux et transition vitreuse

Bien que la définition du verre reste encore de nos jours débattue, le verre désigne généralement un solide non-cristallin obtenu par la trempe d'un liquide surfondu. Cependant, cette définition est trop restrictive car elle ne prend en compte que les verres qui sont formés à partir d'une phase liquide. De plus, les solides non-cristallins ne sont pas tous nécessairement des verres. La définition de Zarzycki [87] permet de définir le verre adéquatement : « *le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse* ». Le verre présente ainsi un désordre structural à longue distance (absence d'ordre à longue distance) et la préservation d'un ordre à courte et moyenne distances. Le réseau vitreux pour un oxyde référence tel que SiO_2 est représenté schématiquement sur la Figure I-9.

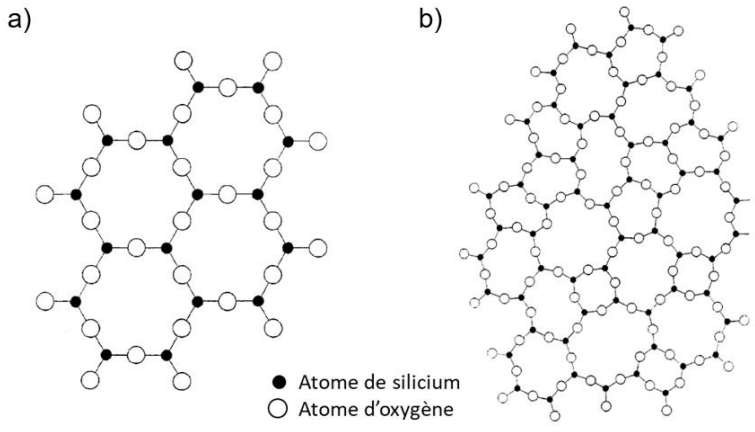


Figure I-9 : Représentations schématiques d'un réseau bidimensionnel (a) et d'un réseau vitreux (b) d'un cristal de composition SiO_2 [88,89]

La méthode généralement utilisée pour obtenir des verres est la technique de la fusion-trempe. Les précurseurs, sous forme pulvérulente, sont portés à fusion dans un four et le mélange est par la suite très rapidement refroidi : on parle alors de trempe thermique. Ce passage de l'état

Licence CC BY-NC-ND 4.0

liquide vers l'état solide est décrit sur la Figure I-10a qui représente l'évolution du volume molaire V_M (ou de l'enthalpie molaire H_M) en fonction de la température. Lorsque le liquide est refroidi, le volume molaire V_M diminue. Quand la température T est inférieure à la température de fusion T_f, il y a deux évolutions possibles pour le liquide. Dans le cas d'un refroidissement lent, on s'attend à obtenir un solide cristallin, avec la formation d'un ordre à longue distance et une périodicité des atomes (stabilité énergétique la plus grande). Le passage de l'état liquide à l'état solide cristallin est caractérisé par une forte discontinuité dans le volume molaire, au niveau de T_f : on parle de transition de 1er ordre, avec échange de chaleur latente. Dans le cas d'un refroidissement rapide, le liquide passe dans un état métastable qu'on appelle liquide surfondu (conservation de l'état liquide à une température plus basse que T_f). Dans cet état métastable, la viscosité augmente à mesure que la température diminue, entravant le déplacement des atomes qui devient de plus en plus difficile, jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus du tout possible : les atomes se figent alors dans une configuration donnée, qui est celle du matériau vitreux. Le phénomène de transition vitreuse, caractérisé par une température T_g intervient lorsque la valeur de la viscosité du liquide est par définition égale à 10^{12} Pa.s (valeur qui reste inchangée pendant le phénomène) [90]. Cette température T_g n'est pas fixe et varie en fonction de la vitesse de refroidissement (Figure I-10b) et de l'histoire thermique. Rigoureusement, on parle donc d'un domaine ou intervalle de transition vitreuse, plutôt que d'une valeur unique de T_g [91,92]. La température T_g revêt donc un caractère thermodynamique (défini par la composition chimique et la nature du verre), mais aussi un caractère cinétique. Au-delà de cette température T_g, les propriétés de chaleur spécifique et de coefficient de dilatation thermique sont typiques de celles qu'on rencontre pour un liquide. En-dessous de cette température, ces mêmes propriétés sont caractéristiques de celles d'un solide.

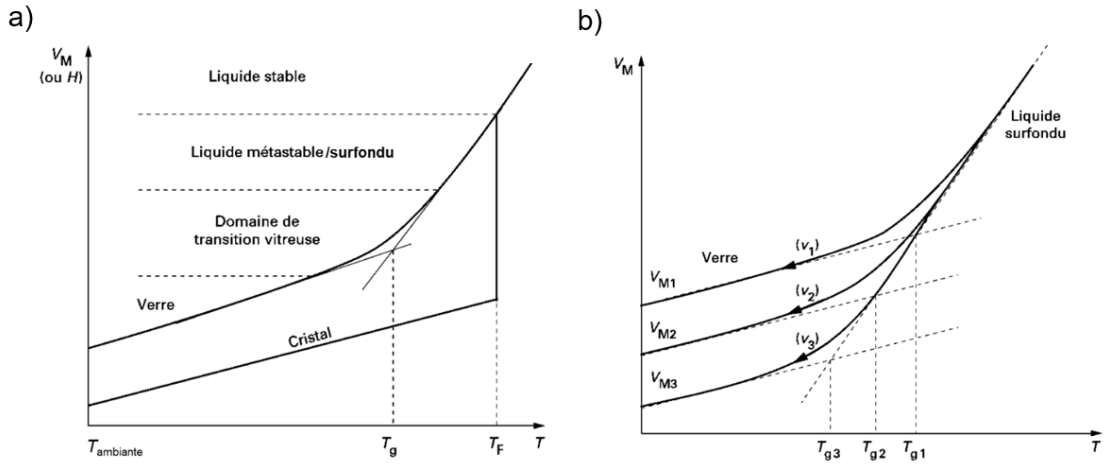


Figure I-10 : (a) Évolution du volume molaire V_M ou de l'enthalpie H en fonction de la température. (b) Influence de la vitesse de refroidissement sur le volume molaire des verres : $v_1 > v_2 > v_3$ [91]

La température de transition vitreuse T_g peut être mesurée par différentes techniques : (i) dilatométrie, (ii) conductibilité électrique ou (iii) calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC en anglais). Dans ce cas-ci, on a utilisé la DSC qui est une technique permettant de mesurer la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant un échantillon et un creuset vide dit de « *référence* ». La Figure I-11 présente une courbe typique de DSC pour un verre ne présentant qu'un unique pic de cristallisation. La courbe obtenue nous fournit également des informations sur la température de cristallisation

Licence CC BY-NC-ND 4.0

T_x ou parfois notée T_c (phénomène exothermique) et sur la température de fusion T_f (phénomène endothermique).

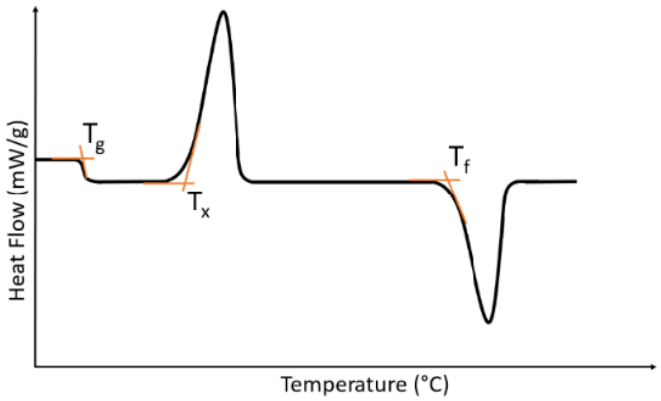


Figure I-11 : Courbe typique de calorimétrie différentielle à balayage pour un verre ne présentant qu'un seul pic de cristallisation

I.1.3.1.2. Éléments de théories structurales du verre

Plusieurs théories décrivant les conditions structurales régissant la formation du verre (principalement de verre de silice) ont été développées au cours du 20e siècle :

- La première théorie est celle de Lebedev [93] en 1921 qui assimile la structure des verres de silice a une accumulation de cristallites micrométriques déformées. La structure du verre est par conséquent micro-hétérogène. Cependant, des expériences de diffraction et de diffusion aux petits angles réfutent cette théorie.

- En 1926, Goldschmidt [94] a observé que les conditions de vitrification pour un oxyde de composition A_mO_n sont possibles lorsque le cation présente une coordinence tétraédrique (critère de Goldschmidt). Cependant, ce seul critère ne fonctionne principalement que pour les formateurs de verre tels que SiO_2 ou P_2O_5 et il est donc insuffisant.

- Quelques années plus tard, en 1932, les règles de Zachariasen, limitées aux verres d'oxydes, permettent d'établir des corrélations entre la formation ou la non-formation des verres et leur structure [88]. Les oxydes capables d'exister à l'état vitreux peuvent former du verre s'ils respectent quatre règles :
    - l'atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux cations A,
    - le nombre d'atomes d'oxygène entourant les cations doit être faible (typiquement 3 ou 4),
    - les polyèdres d'oxygène peuvent avoir les sommets en commun mais en aucune manière partagés des arêtes ni des faces,
    - les polyèdres d'oxygène doivent être coordinés par au moins trois de leurs sommets avec ses polyèdres voisins.

  Les composés respectant ces règles sont susceptibles d'être rencontrés à l'état vitreux car ils peuvent à eux seuls former du réseau vitreux. On les qualifie de formateur de réseau (ou vitrifiant). La silice SiO_2, l'anhydride borique ou sesquioxyde de bore B_2O_3 ou encore l'anhydride phosphorique ou hémipentoxyde de phosphore P_2O_5 sont des exemples de formateurs de réseau. Il existe également des oxydes modificateurs du

Licence CC BY-NC-ND 4.0

réseau vitreux et d'autres oxydes qualifiés d'intermédiaires. Dans le premier cas, ces verres sont qualifiés de modificateur car les oxygènes liés à deux cations (oxygènes pontants) sont transformés en oxygènes liés à un seul cation (oxygènes non pontants) et ils ne peuvent pas à eux seuls former de verre. Les modificateurs peuvent être des fondants qui sont des oxydes alcalins tels que l'oxyde de sodium Na_2O ou l'oxyde de magnésium MgO. L'addition de fondants dans le réseau vitreux permet d'abaisser la viscosité et la température de fusion du verre : il s'agit là d'un procédé très utilisé dans l'industrie verrière. Ils peuvent également être des stabilisants qui sont des oxydes alcalino-terreux tels que l'oxyde de calcium CaO ou l'oxyde de plomb ZnO. L'utilisation de stabilisants permet d'obtenir un verre avec une meilleure résistance chimique et un meilleur éclat. Dans le second cas, les oxydes intermédiaires de réseau sont qualifiés ainsi du fait de leur comportement oscillant entre celui de formateur ou de modificateur, en fonction de la composition chimique du système.

La théorie de Zachariasen est par la suite étendue par Warren et Biscoe [95] aux systèmes multicomposants contenant des oxydes formateurs pour donner le modèle « *3D Continuous Random Network (CRN)* » (en français le modèle du réseau continu aléatoire). Ce modèle prévoit une répartition aléatoire des ions modificateurs au sein du réseau vitreux.

- En 1942, la théorie de Goldschmidt est étendue par Dietzel [96]. Cette théorie, qu'on nomme la théorie du champ de force de Dietzel, considère que la formation du verre est influencée à la fois par le critère de Goldschmidt et également par les propriétés électroniques (charge, rayon ionique, polarisabilité) du cation. Les cations sont classés selon différentes catégories (formateurs, modificateurs ou intermédiaires de réseau) en fonction du critère qu'on nomme « *Cationic Field Strengh (CFS)* » ou le champ de force du cation en français Équation (I.12).

$$CFS = \frac{Z}{r^2} \tag{I.12}$$

où Z est la charge du cation et r la distance entre le cation et l'oxygène. Les formateurs de réseau présentent un CFS compris 1,4 entre 2,0, les modificateurs de réseau possèdent un CFS compris entre 0,1 et 0,4 et les intermédiaires de réseau ont un CFS compris entre 0,5 et 1,0.

- Un autre critère proposé par Sun [97] en 1947 s'appuie sur la nature et plus particulièrement des énergies des liaisons cation – oxygène pour expliquer la formation du réseau vitreux. Avec ce critère, plus l'énergie de liaison est forte et plus il est difficile d'avoir un ordre dans le réseau et d'avoir une cristallisation de l'échantillon. De la même manière que pour la théorie de Dietzel, les cations sont catégorisés en fonction de leur force de liaison ou « *Single Bond Strengh (SBS)* ». Dans le cas des formateurs de réseau, le SBS est supérieur à 80 kcal.mol^{-1}, pour les modificateurs le SBS est inférieur à 60 kcal.mol^{-1} et pour les intermédiaires, le SBS est compris entre 60 et 80 kcal.mol^{-1}.

- Enfin, le critère le plus récent est celui de Greaves [98,99]. Celui-ci introduit la notion de « *Modified Random Network (MRN) Theory* » en 1985 qui consiste à dire que le réseau vitreux se constitue de plusieurs zones qui sont respectivement riches en

Licence CC BY-NC-ND 4.0

oxydes formateurs et modificateurs de réseau. Comme le montre la Figure I-12, les modificateurs de réseau forment des « *canaux* » de percolation autour desquels sont connectés les oxygènes non-pontants de l'ossature silicatée (tétraèdres SiO_4 connectés entre eux par sommets). Cette notion est particulièrement utilisée pour parler des propriétés de transport et de migration ionique dans le réseau vitreux.

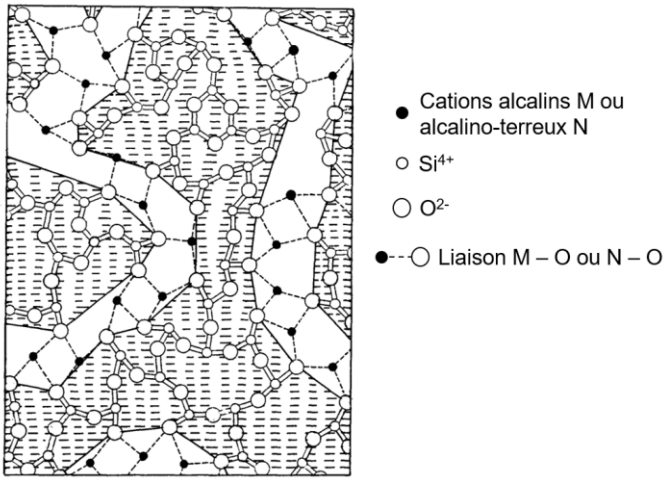


Figure I-12 : Représentation schématique des « *canaux* » de percolation dans un réseau silicate au sein duquel des ions modificateurs sont introduits. Ici les liaisons M – O ou N – O sont réalisées avec des oxygènes non-pontants (autour des « *canaux* » de percolations) [99]

I.1.3.2. Vitrocéramiques : définitions et propriétés

Les vitrocéramiques sont des matériaux céramiques constitués d'une ou plusieurs phases cristallines dispersées dans une matrice vitreuse. Elles ont été découvertes par hasard dans les années 1950 par Stookey qui travaillait sur des verres photosensibles pour l'entreprise Corning [100,101]. Elles sont obtenues grâce à une cristallisation partielle contrôlée induite par un traitement thermique, à partir d'un verre parent. Leurs propriétés dépendent de la composition du verre parent et des phases cristallines présentes. Elles peuvent posséder de très bonnes propriétés mécaniques, thermiques, chimiques ou optiques. Les vitrocéramiques présentent une large variété de compositions avec des microstructures plus ou moins singulières [102]. De nos jours, leurs applications sont très variées et elles sont utilisées dans de nombreux domaines tels que les appareils électroménagers [103], les applications industrielles [104,105] ou les applications biomédicales comme les prothèses [106].

Pour élaborer une vitrocéramique présentant de bonnes propriétés, il est nécessaire de contrôler sa microstructure (notamment la distribution des cristaux au sein de la matrice vitreuse) et par conséquent de contrôler sa cristallisation. En effet, selon Höland et Beall, l'influence de la microstructure est aussi importante que celle de la composition chimique [102]. Pour des propriétés optiques visées de transparence, il est nécessaire d'obtenir une cristallisation homogène contrôlée dans le volume de la matrice. L'élaboration d'un matériau transparent impose également de respecter d'autres conditions telles qu'un indice de réfraction similaire entre la matrice vitreuse et la phase cristalline et/ou une taille de cristallites inférieure à 70-80 nm.

Cependant, même s'il existe certaines compositions de verres pour lesquelles la nucléation est volumique (nucléation homogène), la cristallisation dans les systèmes vitreux se produit plus aisément à partir de la surface où les cristaux sont nucléés par des défauts (nucléation

Licence CC BY-NC-ND 4.0

hétérogène) [107,108]. Le contrôle de la microstructure est principalement influencé par trois paramètres :

(i) La composition du verre parent, qui est un paramètre important car elle est à l'origine de la nature de la ou des phases cristallines présentes, des mécanismes de cristallisation et des processus thermodynamique et cinétique qui interviendront par la suite.
(ii) Le mécanisme de nucléation/croissance par ajout d'agents nucléants, par démixtion ou par broyage du verre où les nombreuses interfaces seront à l'origine de la cristallisation lors du traitement thermique.
(iii) Le traitement thermique qui peut avoir une influence sur la nature de la ou des phases cristallines, leur taille ainsi que leur proportion dans la matrice. Il est possible d'obtenir des vitrocéramiques *via* différentes méthodes d'élaboration. Les méthodes les plus courantes sont présentées dans la Section I.2.3.2 (page 54).

Afin d'obtenir une vitrocéramique transparente, il est nécessaire de satisfaire certaines conditions. Pour rappel, la transparence d'un matériau est dégradée à cause de la diffusion de la lumière. Le premier type de diffusion est celle de Mie [109] qui est valable seulement pour des particules dont la taille est plus grande que la longueur d'onde incidente. Dans ce cas, la transparence optique est seulement possible si la différence entre les indices de réfraction des phases cristalline et vitreuse est inférieure à 0,01. Le deuxième type est la diffusion de Rayleigh qui est valable pour des particules dont la taille est au moins 10 fois plus petite que la longueur d'onde incidente. L'intensité lumineuse diffusée s'exprime alors par la relation suivante :

$$I = \frac{\left(1 + cos^2(\theta)\right)}{L^2} \frac{8\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left(\frac{M^2 - 1}{M^2 + 1}\right)^2 I_0 \qquad \text{(I.13)}$$

où θ est 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 l'indice de réfraction des particules et celui de la matrice et I_0 l'intensité de la lumière incidente. Pour atteindre une bonne transparence, il est donc nécessaire que les indices de réfraction des phases vitreuse et cristalline soient proches ou bien que la taille des particules soit petite devant la longueur d'onde incidente. Les diffusions de Mie et de Rayleigh sont des modèles basés sur une approximation où les particules sont considérées sphériques. Dans le cas où la géométrie est plus complexe, le modèle de diffusion défini par Rayleigh-Gans-Debye est plus approprié [110].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.2. Synthèse et mise en forme

I.2.1. Synthèse et mises en forme de poudres céramiques

Les voies de synthèse pour obtenir des poudres céramiques sont très variées. On peut les classer selon deux grandes catégories : la voie solide et la voie liquide.

I.2.1.1. Synthèse de poudre par voie solide

Il existe différents types de réaction à l'état solide tels que la décomposition d'un solide ou la réaction solide-solide.

La décomposition consiste à traiter thermiquement un sel métallique comme des carbonates ou bien des nitrates métalliques en vue d'obtenir des oxydes métalliques simples. Un dégagement gazeux d'une ou plusieurs espèces est observé lorsque l'on forme le composé visé. C'est une méthode intéressante car elle est peu coûteuse et permet d'obtenir de grandes quantités de poudre.

La réaction à l'état solide (ou bien solide-solide) est une méthode qui consiste à mélanger des précurseurs pulvérulents, puis de traiter thermiquement à haute température le mélange pour obtenir le produit final par interdiffusion des phases en présence. La réaction solide-solide est intéressante car elle permet d'obtenir des céramiques d'oxydes complexes (multi-éléments) pour un faible coût de production. Le mélange des poudres et l'ajustement de la distribution granulométrique des différentes populations de grains s'effectuent *via* des étapes de broyages mécaniques et la formation du composé visé nécessite ensuite des traitements thermiques longs et à température élevée pour assurer une réaction complète et éliminer les éventuelles phases intermédiaires [111]. Cependant, ces traitements thermiques conduisent souvent au frittage de la poudre et à la formation d'agrégats consolidés [112–114]. Les broyages peuvent également entrainer une pollution de l'échantillon du fait du média de broyage (exemple : pollution par ZrO_2 si l'on utilise une jarre et un jeu de billes de broyage en zircone) et on observe alors une dégradation des propriétés optiques [113,115]. En effet, lorsque l'on vise un certain niveau de performance optique, il est connu que les caractéristiques initiales de la poudre influencent grandement les propriétés du matériau final. Dans l'idéal, les grains doivent être de taille submicronique, sphériques et l'échantillon doit être exempt d'impuretés.

I.2.1.2. Synthèse de poudre par voie liquide

La voie liquide est une bonne alternative à la réaction à la voie solide car elle a l'avantage considérable de permettre l'obtention d'une bonne homogénéité des précurseurs de départ et de conduire également à une excellente pureté du produit final [113]. Les procédés liés à la voie liquide qu'on rassemble souvent sous le vocable « *chimie douce* » permettent souvent d'obtenir des poudres avec une granulométrie submicronique, voire nanométrique, et surtout la phase visée pour un traitement thermique à plus basse température [116]. Plusieurs méthodes sont rassemblées sous le vocable « *voie liquide* » telles que le procédé sol-gel, la synthèse hydrothermale, la thermolyse (ou thermohydrolyse) ou encore la co-précipitation. Néanmoins, ces méthodes ne sont pas sans inconvénients. Le procédé sol-gel et la co-précipitation sont les plus utilisées pour l'élaboration de poudres. Ces deux méthodes permettent généralement d'obtenir des nanoparticules à la distribution uniforme et sphériques. Cependant, l'agrégation des particules est plus présente dans le cas de la méthode sol-gel ce qui contribue à la diminution de la réactivité lors du frittage [117]. De plus, les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel (alcoolates ou alkoxydes métalliques) sont coûteux et le temps

Licence CC BY-NC-ND 4.0

de réaction est long, ce qui limite la production à grande échelle. Une première alternative consiste à envisager la synthèse hydrothermale même si elle implique l'utilisation d'installations plus complexes et coûteuses permettant d'atteindre de plus hautes températures et de hautes pressions [111,118]. En ce qui concerne la thermohydrolyse, les particules obtenues sont de formes irrégulières et le matériau final présente de nombreux pores causés par la production de gaz au cours de la synthèse [117]. La dernière alternative est la co-précipitation qui possède de nombreux avantages pour la synthèse de poudres nanométriques et/ou monodisperses. En effet, c'est une méthode simple à mettre en place, peu coûteuse en matériel et en équipement et qui s'effectue à température ambiante ou à l'aide d'un léger chauffage en fonction du point d'ébullition du solvant utilisé.

On distingue deux procédures dans le cadre de la co-précipitation :

- La première procédure est la co-précipitation directe (Figure I-13a) au cours de laquelle l'agent précipitant, réactif limitant jusqu'à la neutralisation complète, est ajouté dans le bécher de réaction contenant la solution cationique en excès.
- La seconde procédure est la co-précipitation inverse (Figure I-13b) au cours de laquelle la solution cationique, réactif limitant jusqu'à la neutralisation complète, est ajoutée dans le bécher de réaction qui contient l'agent précipitant en excès.

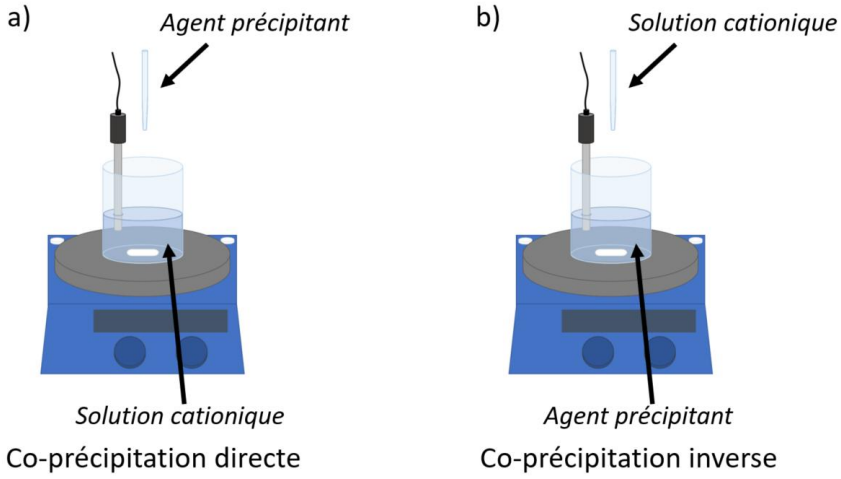


Figure I-13 : (a) Schématisation des méthodes par co-précipitation directe et (b) inverse.

Dans les deux cas, les précurseurs métalliques se doivent d'être solubles dans le solvant choisi, et leur nature chimique dépend du matériau à synthétiser. Ce dernier doit, en effet, posséder la solubilité dans le solvant envisagé la plus faible possible. Les solutions peuvent être préparées à partir de sels métalliques inorganiques ou organiques : nitrates [80,119–121], chlorures [121–123], acétates [123], hydroxydes [124]. Afin de garantir un rendement adéquat et un bon contrôle granulométrique des poudres produites, les solutions de sels précurseurs se doivent d'être très concentrées afin d'atteindre au sein du système une sursaturation élevée en monomère et d'induire la précipitation extensive du produit. Après l'étape de neutralisation, la suspension mature pendant un temps défini et le précipité est récupéré au moyen d'une étape de filtration/lavage et enfin d'une ultime étape de séchage.

La bonne frittabilité des poudres est essentielle pour obtenir ensuite une céramique polycristalline possédant une densité élevée et une transparence optique suffisante. Celle-ci dépend grandement des caractéristiques de la poudre ainsi que des conditions de synthèse [116,125]. Il est donc important de les contrôler.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Le contrôle du pH est un des paramètres les plus importants à prendre en considération dans les synthèses par précipitation ou co-précipitation. En effet, ce dernier a un impact sur la taille des particules, ainsi que sur l'homogénéité et la morphologie des poudres. Il est parfois nécessaire de le maintenir constant tout au long des étapes de précipitation et de maturation pour assurer une distribution uniforme des particules composant le précipité [117]. Cependant, dans le cas de la mise en place d'une méthode de co-précipitation directe, l'obtention d'une poudre pure est difficile à achever car l'hydrolyse des différents sels précurseurs n'intervient pas pour la même gamme de pH. L'échantillon produit est alors polyphasé même si les réactifs de départ sont introduits dans les proportions stœchiométriques et nécessite d'être traité thermiquement à haute température afin d'induire la cristallisation de la phase recherchée par réaction à l'état solide [125]. La méthode de co-précipitation inverse ne présente pas ou dans une moindre mesure cet inconvénient et il est souvent possible d'obtenir une poudre pure. En effet, cette méthode est idéale pour la synthèse d'une phase multi-éléments car l'hydrolyse des différents cations (réactifs limitant) en présence d'un excès d'agent précipitant est simultanée et implique le maintien relativement satisfaisant de la stœchiométrie de la solution jusqu'au précipité produit [115,121,126]. C'est pour l'ensemble de ces raisons que nous avons choisi la méthode de co-précipitation inverse dans le cadre de ces travaux de thèse.

Le maintien du pH a une valeur constante est réalisé soit :

(i) en ajoutant un agent acido-basique tout au long de la précipitation,
(ii) en introduisant l'agent précipitant et l'agent acido-basique en large excès (par rapport au taux d'hydrolyse à atteindre) dans le mélange réactionnel dès le début de la synthèse.

De plus, la nature des sels précurseurs (aptitude à l'hydrolyse du cation, possible basicité de Lewis de l'anion), la concentration (rendement, sursaturation, force ionique) et le vieillissement de cette solution ne sont pas des paramètres négligeables. Les deux premiers paramètres exercent une influence sur l'état d'agglomération, la taille des particules et la surface spécifique obtenue, tandis que le dernier paramètre exerce une influence sur le volume d'ajout nécessaire pour réguler le pH. D'autres paramètres tels que l'agitation et le volume de solution sont également importants à prendre en compte pour obtenir une poudre homogène en phase et du point de vue de la distribution granulométrique. L'homogénéité résultante est également influencée par la forme et de la dimension du réacteur, le mode et la vitesse d'ajout de la solution cationique, la maturation et l'étape de rinçage. Le rinçage de la poudre après filtration de la suspension est nécessaire pour éliminer les traces de groupements inorganiques et/ou organiques résiduels et réduire une possible agglomération des grains qui peut être désastreuse pour l'étape de frittage ultérieure.

I.2.1.3. Mécanismes de précipitation

La précipitation est la formation d'une phase solide peu soluble à partir d'une phase liquide *via* un processus de nucléation. Le contrôle des paramètres est important car ces derniers peuvent exercer une forte influence sur les caractéristiques du précipité telles que la taille, la distribution de tailles et la morphologie des particules. La phase de maturation de la suspension, après précipitation, a également son importance car elle provoque des changements morphologiques et parfois même des modifications structurales. Le paramètre le plus important demeure la concentration en précurseurs de la solution et la sursaturation en monomère qu'on atteint à un moment donné. En effet, ces dernières influencent grandement l'occurrence et la cinétique des différentes étapes de nucléation et de croissance granulaire.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

L'apparition spontanée d'un précipité se produit seulement si le système chimique est en situation de non-équilibre. La sursaturation S, qui est un état métastable, se rencontre dans une solution lorsque la concentration locale en soluté précurseur ou en monomère de la phase visée dépasse la solubilité du soluté ou de la phase visée. Elle correspond au rapport de la concentration à saturation C sur la solubilité s (Équation (I.14)).

$$S = \frac{C}{s} \tag{I.14}$$

La sursaturation peut être « *atteinte* » de différentes manières. Dans le cas de la synthèse de poudres céramiques, elle est généralement obtenue en mélangeant deux réactifs qui vont réagir et former une nouvelle phase peu soluble. D'autres paramètres liés à la solubilité tels que la température peuvent également induire la précipitation. Le niveau de sursaturation exerce une forte influence sur la nucléation, la croissance et le mûrissement d'Ostwald.

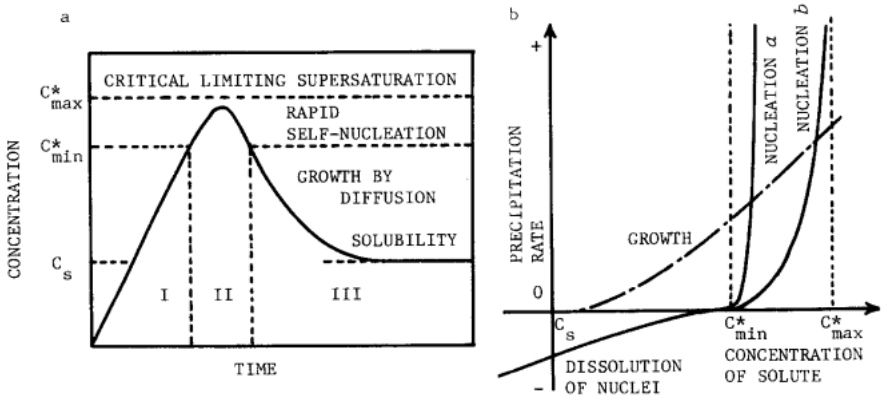


Figure I-14 : (a) Modèle de LaMer correspondant à la formation d'une poudre monodisperse où C_S est la solubilité et C_{min} la concentration minimale permettant d'envisager une nucléation homogène. Les zones I, II et III correspondent respectivement à la prénucléation (génération du monomère à partir du sel précurseur), à la nucléation des germes de la phase visée et à la croissance exclusive de ces germes. (b) Influence de la concentration en monomère sur les taux (vitesses) de nucléation et de croissance granulaire [127,128]

La compréhension des mécanismes intervenant lors de la précipitation est difficile car elle implique la réalisation simultanée et rapide des processus de nucléation, de croissance, de grossissement et d'agglomération [129]. Dans le cas de la précipitation, il existe quatre étapes distinctes :

1) Génération du monomère ou précurseur de charge nulle (PCN) qui va pouvoir se condenser et conduire ultérieurement à la formation de la phase solide. La concentration en monomère ou en PCN augmente jusqu'à la valeur minimale de concentration C_{min} (concentration seuil pour conférer une durée de vie suffisante au germe), ce qui revient pour le germe à atteindre une taille critique pour laquelle l'énergie volumique du germe en formation contrebalance la tension de surface qui s'exprime lors de la création d'une interface solide/milieu liquide. Tant que la concentration en monomères ou PCN n'atteint pas cette valeur minimale, la décondensation des pré-germes l'emporte sur la condensation et les pré-germes se redissolvent donc (zone I, Figure I-14).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

2) Lorsque la concentration est supérieure à C_{min}, les premiers germes se forment dans la solution *via* les réactions de polycondensation des précurseurs de charge nulle (zone II, Figure I-14). La vitesse de décondensation des germes est plus faible que la vitesse de condensation : les germes formés bien qu'instables possèdent une durée de vie suffisante pour rapidement croître en taille et se stabiliser. La cinétique de cette étape est ainsi régie par la diffusion des espèces monomères ou des PCN en solution. Il est à noter que la nucléation se poursuit tant que la concentration en PCN demeure supérieure à C_{min} : nucléation et croissance sont indissociables dans cette zone.

3) La croissance des germes intervient seule (et la nucléation s'arrête) lorsque la concentration est inférieure à C_{min} (zone III, Figure I-14). Toujours *via* des réactions de condensation, les monomères ou PCN restants en solution sont intégrés aux germes. Ceci entraîne une diminution de la concentration en monomères ou PCN jusqu'à la valeur de C_S qui correspond à la limite de solubilité de la phase solide formée. La cinétique de cette étape est limitée par des phénomènes de diffusion et de réaction de surface.

4) La maturation de la suspension permet aux particules formées d'atteindre l'équilibre thermodynamique pour une température donnée *via* des processus d'agglomération et/ou de redissolution/précipitation communément appelé mûrissement d'Ostwald. Cette étape a une importance de premier plan sur les caractéristiques du précipité final.

Bien que corrélées à la concentration des espèces solubles, monomères ou PCN, présentes à un instant donné dans le milieu réactionnel, les cinétiques de nucléation et de croissance sont différentes. Pour le processus de nucléation, la vitesse est très rapide au contraire de la croissance qui est un processus moins brutal. Selon le modèle classique de LaMer [128], l'obtention de poudres monodisperses n'est possible que si l'étape de nucléation est brève et décorrélée par rapport à celle de la croissance. Une nucléation rapide et explosive permettrait donc d'obtenir des germes identiques qui grandiraient tous de la même manière. Ce modèle n'est pas cependant généralisable [130]. Les poudres monodisperses sont généralement composées d'agglomérats constitués de particules primaires nanométriques. Les mécanismes mis en jeu sont toujours en cours d'étude car intimement liés aux systèmes et aux caractéristiques des milieux réactionnels employés.

I.2.1.3.1. Nucléation

La nucléation correspond à la formation de germes et au début de la croissance cristalline. On distingue trois catégories :

- La première est la nucléation homogène, qui intervient en l'absence d'interface solide et qui est principalement due à la sursaturation du soluté. Dans ce cas-ci, les germes sont assimilés à des sphères parfaites de rayon r.
- La seconde est la nucléation hétérogène qui est la plus observée en précipitation et qui intervient par ensemencement de germes sélectionnés ou lorsque des impuretés dans le liquide ou bien à l'interface d'une paroi, tel qu'un bécher ou un agitateur, sont présentes. Au contraire de la nucléation homogène, ici les germes sont considérés comme des calottes sphériques.
- Enfin, la dernière est la nucléation secondaire qui peut être observée lorsque les germes de la phase visée sont déjà présents dans la solution. Trois types de nucléation

Licence CC BY-NC-ND 4.0

secondaire existent : de contact (formation de nouveaux germes à partir des fragments de cristaux résultant de la collision des cristaux entre eux ou avec l'agitateur magnétique), surfacique (mécanisme où les germes sont arrachés à la surface des cristaux) et apparente (la solution est ensemencée par des petits cristaux) [131,132]

La cinétique de nucléation étant particulièrement rapide et la taille des objets formées très petite, il est difficile de caractériser ce processus. Néanmoins, la théorie classique de la nucléation (CNT), proposée par Volmer [133] en 1926 et modifiée en 1935 par Becker et Döring [134], permet de modéliser simplement le processus d'un point de vue thermodynamique en exprimant l'enthalpie libre de Gibbs ΔG de formation des germes. Cette énergie libre intervient lorsqu'une transformation de phase liquide-solide induit un changement pour l'enthalpie libre ΔG afin de la minimiser. Dans le cas de la nucléation homogène, le changement d'énergie libre nécessaire à la formation d'un germe ΔG est définie par la somme de l'énergie libre pour la formation d'une surface ΔG_s et de l'énergie libre pour la transformation de phase liquide-solide ΔG_v. Le premier terme ΔG_v favorise la dissolution des germes par décondensation tandis que le second terme correspond au critère de spontanéité d'une transformation entre les phases liquide et solide et favorise le grossissement des germes. L'évolution de chaque terme est illustrée Figure I-15.

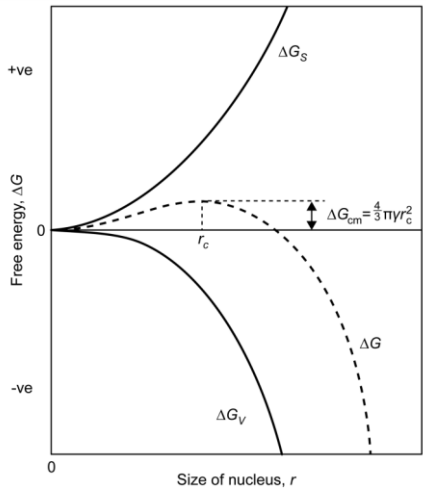


Figure I-15 : Évolution des enthalpies libres à la formation d'un germe ΔG, pour la formation d'une surface ΔG_s et pour la transformation de phase liquide-solide ΔG_v en fonction de la taille r des germes dans le cas d'une nucléation homogène [135]

L'enthalpie libre de Gibbs ΔG nécessaire à la formation d'un germe s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = A\gamma + n(\mu_s - \mu_L)\ avec\ A = \sqrt[3]{n^2(36\pi v^2)} \tag{I.15}$$

où A est la surface de la phase solide générée, γ est la tension interfaciale solide/liquide qu'on suppose isotrope, n est le nombre de précurseurs PCN de volume atomique v, μ_S est le potentiel chimique dans le solide et μ_L le potentiel chimique dans la solution [136]. Si on assimile les activités avec les concentrations, on peut écrire $(\mu_s - \mu_L) = -k_B T ln S$, avec pour rappel S qui correspond à la sursaturation [136]. L'Équation (I.15) devient ainsi :

$$\Delta G = A\gamma - nk_B T ln S \tag{I.16}$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

où k_B est la constante de Boltzmann (k_B = 1,380649.10^{-23} J.K^{-1}) et T la température. Les premiers pré-germes se forment lorsque la solution est sursaturée, c'est-à-dire lorsque $S > 1$. Ces derniers vont continuellement apparaître et se redissoudre intégralement jusqu'à ce que la taille des pré-germes atteigne une certaine taille critique r_c qui correspond à la taille minimale pour laquelle les pré-germes possèdent une durée de vie suffisantes et puissent croître et devenir des particules.

La dérivée première $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ permet d'obtenir la nouvelle expression de l'enthalpie libre de Gibbs qui correspond à la barrière d'activation $\Delta G_{c,homogène}$ qu'il est nécessaire de franchir pour observer la formation de *nuclei* stables [137] (Équation (I.17)).

$$\Delta G_{c,homogène} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T ln S)^2} \tag{I.17}$$

Dans le cas de la précipitation, le grossissement des objets condensés est gouverné par l'équation de Thompson-Gibbs [129,135] exprimée ci-après :

$$ln\frac{C}{C_{éq}} = lnS = \frac{2\gamma v}{k_B T r_c} \tag{I.18}$$

En injectant l'Équation (I.18) dans l'Équation (I.17), on obtient une nouvelle expression de la barrière d'activation en fonction de la taille critique r_c (Équation (I.19))

$$\Delta G_{c,homogène} = \frac{4\pi\gamma}{3} r_c^2 \; avec \; r_c = \frac{2\gamma v}{k_B T ln S} \tag{I.19}$$

En pratique, la nucléation homogène est difficile à observer à cause de la présence d'impuretés et d'éléments tels que les parois de la verrerie et les agitateurs. La présence de ces impuretés induit plutôt une nucléation hétérogène caractérisée par une forte diminution de la barrière d'activation du phénomène. Les pré-germes qui étaient assimilés jusqu'ici comme des sphères parfaites sont ici considérés comme des calottes sphériques (Figure I-16).

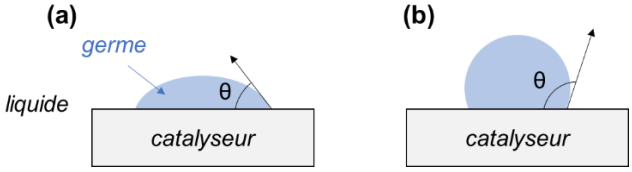


Figure I-16 : Représentation schématique d'une calotte sphérique avec un angle de contact θ [108]

La barrière d'activation $\Delta G_{c,hétérogène}$ pour la nucléation hétérogène dépend désormais de l'angle de contact entre les pré-germes et la surface de l'impureté ainsi que d'un facteur multiplicatif Φ compris entre 0 et 1 (Équation (I.20)).

$$\Delta G_{c,hétérogène} = \Phi \Delta G_{c,homogène} \; avec \; \Phi = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \tag{I.20}$$

La nucléation peut également être exprimée, d'un point de vue cinétique, selon la loi d'action d'Arrhénius [129,138,139]. Dans le cas d'une nucléation homogène, l'expression est la suivante :

Licence CC BY-NC-ND 4.0

$$J = J_{max} \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{k_B T}\right) \quad \text{(I.21)}$$

où J est la vitesse de nucléation des germes par unité de temps et de volume, J_{max} dont la valeur est environ égale à 10^{25} $cm^{-3}.s^{-1}$, est le facteur cinétique et ΔG_N est l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation. Cette énergie est la somme de deux contributions : la première est la barrière énergétique $\Delta G_{c,hétérogène}$ et la deuxième ΔG^R correspondant au type de réaction chimique. On peut donc écrire la cinétique de la nucléation de la manière suivante :

$$J = J_{max} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{c,homogène} + \Delta G^R)}{k_B T}\right) \quad \text{(I.22)}$$

Une expression similaire existe également pour la nucléation hétérogène. Les cinétiques de nucléation sont difficiles à mesurer car elles peuvent être plus ou moins rapides en fonction de la concentration. De plus, les germes formés sont de très petites tailles ce qui rend leur détection difficile. Néanmoins, il est possible d'avoir une idée de la nucléation prépondérante mise en jeu en fonction du degré de sursaturation d'une solution. Si la sursaturation est particulièrement élevée, la nucléation homogène prédominera tandis que pour une sursaturation moyenne ou faible, on aura plutôt une nucléation hétérogène (si des impuretés ou un catalyseur hétérogène sont présents).

I.2.1.3.2. Croissance des germes

Lorsqu'ils atteignent la taille critique r_c, les germes qui sont encore instables, vont soit se dissoudre dans la solution, soit croître immédiatement. Leur croissance est possible grâce à l'incorporation des précurseurs qui sont en solution et qui continuent d'être régénérés par exemple lors de la redissolution des pré-germes de taille insuffisante. Lors de cette étape de croissance, le nombre de germes et la quantité de matière disponible dans la solution peuvent exercer une influence sur la taille des particules, tandis que la distribution de taille est influencée par le mécanisme de croissance.

Le processus de croissance s'effectue en deux étapes : une première étape correspondant à un transfert de matière du soluté vers la surface du cristal par diffusion, puis une deuxième étape correspondant à l'intégration dans le réseau cristallin. L'une ou l'autre étape peut contrôler la cinétique du processus de croissance des germes [136].

I.2.1.3.3. Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène thermodynamique qui entraîne la croissance des plus gros clusters au moyen de la « *digestion* » des plus petites. Ce phénomène est décrit pour la première fois par Ostwald en 1897 [140] et se déroule dès les étapes de nucléation (tant que $C > C_{min}$) et pendant l'étape de croissance granulaire des objets condensés (tant que $C > s$). Le mûrissement de la suspension est une étape essentielle car elle induit des changements morphologiques et structuraux. La force motrice du mûrissement d'Ostwald réside dans la diminution de l'enthalpie libre car la surface totale du système diminue lorsque les particules grossissent. Les particules les plus fines possèdent une plus grande solubilité (solubilité inversement proportionnelle au rayon de courbure) que les particules les plus grosses. Les particules les plus fines vont donc peu à peu se dissoudre et les monomères ou PCN libérés vont diffuser vers les particules les plus grosses qui vont donc continuer de croître. C'est ce que l'on appelle le mécanisme de dissolution-précipitation. Le mûrissement peut être

Licence CC BY-NC-ND 4.0

une étape plus ou moins longue (de quelques heures à quelques mois), ce qui laisse aux particules le temps d'atteindre une stabilité thermodynamique grâce à différents processus.

I.2.2. Procédés de mise en forme

À la suite de la synthèse, une étape de mise en forme est nécessaire afin d'élaborer l'objet céramique final. Dans cette thèse, deux procédés de mise en forme sont sélectionnés : le premier procédé est une méthode de dépôt par aérosol sec afin d'obtenir une couche épaisse (mise en forme 2D) tandis que le deuxième procédé est le frittage en phase solide pour élaborer une céramique massive (mise en forme 3D). Ces deux procédés seront explicités par la suite.

I.2.2.1. Procédé de mise en forme 2D épais : Aerosol Deposition Method (ADM)

La technique de consolidation et densification de céramiques polycristallines massives couramment utilisée est celle du frittage. Cependant, les températures employées sont souvent élevées et la consommation d'énergie peut être, à l'heure du développement durable et soutenable, un frein à son utilisation [141,142]. De plus, de nombreuses céramiques fonctionnelles sont difficiles à densifier sans décomposition et/ou croissance indésirable ou exagéré des grains. Par ailleurs, les applications recherchées peuvent nécessiter non pas le besoin de céramiques massives, mais plutôt celui de films épais de matière.

Ainsi, les méthodes classiques pour des dépôts de couche épaisse telles que la sérigraphie ou le sol-gel sont possibles. Toutefois, leur fabrication est longue et également coûteuse [142]. Ces observations valorisent l'emploi de méthodes basées sur le principe de la collision des particules pour obtenir des films céramiques denses. En effet le procédé de dépôt par aérosol sec (en anglais Aerosol Deposition Method ou ADM) s'effectue sous vide à température ambiante. Cette méthode développée à la fin des années 1990 par Akedo [141,143,144] au Japon permet d'obtenir une couche dont l'épaisseur varie entre 1 et quelques centaines de micromètres. L'ADM consiste à bombarder un substrat avec un aérosol constitué de particules solides accélérées par un gaz porteur, afin d'obtenir une couche épaisse à partir d'une poudre brute sans dégradation du substrat et/ou du matériau déposé [145]. La Figure I-17 représente le schéma du dispositif ADM.

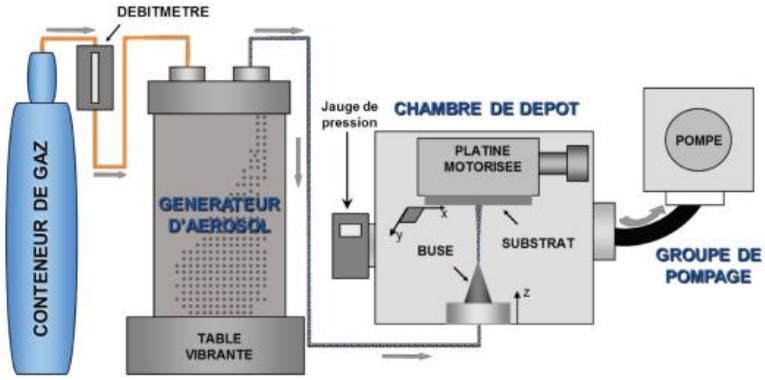


Figure I-17 : Schéma d'un dispositif de dépôt ADM [142]

Lors de l'impact, la particule primaire se fragmente en plusieurs morceaux qui viennent s'écraser sur le substrat, ce qui contribue à la densification du matériau (voir Figure I-18). L'énergie cinétique des fragments est convertie à l'impact en énergie thermique ce qui favorise la création de liaisons avec le substrat et les autres particules déjà fragmentées.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

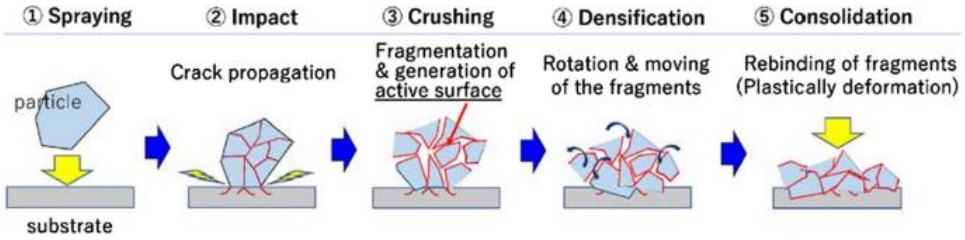


Figure I-18 : Comportement de la particule primaire incidente pendant le dépôt par ADM [146]

Le dépôt dépend fortement de la distribution en taille et de l'état d'agrégation de la poudre employée. Il est préférable de travailler avec une poudre étuvée et tamisée pour éviter d'avoir de trop grosses particules. En effet, les plus grosses particules vont venir abraser la surface du substrat et générer des rugosités, facilitant alors l'adhérence. Cependant, elles peuvent également venir abraser les couches précédentes déposées et créer de la porosité ou provoquer une diminution globale de l'épaisseur du dépôt. On ne cherche pas non plus à avoir de trop petites particules car celles-ci, plus légères, ne viendront pas s'écraser sur le substrat et seront prisonnières du flux du gaz porteur.

L'ADM est une méthode performante qui permet de déposer une grande variété de matériaux céramiques telle que les oxydes ($Pb(Zr,Ti)O_3$ [147], Al_2O_3 [148], la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium YSZ [149], $BaTiO_3$ [150]), les nitrures AlN [151], les carbures (SiC [152]), les borures (MgB_2 [153]) ou bien les matériaux composites (LSM-YSZ [154], Al_2O_3-PTFE [155]) pour des applications très diverses telles que les piézo-électriques [156], les films thermoélectriques [157], les photocatalyseurs [158] ou bien les biocéramiques [159]. En ce qui concerne la famille des grenats, seules les compositions $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) [160–162] et $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZT) [163–165] ont été déposées sur des substrats pour l'élaboration de circuits intégrés magnétiques ou d'électrolytes solides.

I.2.2.2. Procédé de mise en forme 3D : frittage en phase solide

Le frittage correspond au fait de densifier fortement la matière à l'aide d'un(de) traitement(s) thermique(s) se déroulant souvent à haute température. Les techniques de frittage employés ont donc objectif de fabriquer des céramiques massives denses. Il existe trois différents types de frittage : (i) le frittage en phase solide au cours duquel tous les composants restent à l'état solide, (ii) le frittage en phase liquide qui est assisté par un agent de frittage qui se trouve à l'état liquide dans les conditions de densification, et (iii) le frittage sous flux visqueux où les pores vont être comblés par l'apparition d'une phase vitreuse. Néanmoins, pour ces travaux, nous ne nous intéresserons qu'au frittage en phase solide.

Le transport de matière (diffusion) qu'implique le frittage en phase solide s'effectue des régions à haut potentiel chimique vers des régions à bas potentiel chimique. On observe l'établissement de « *connexions* » entre grains et notamment la formation de cous entre les grains, synonyme de densification. La Figure I-19 représente les six mécanismes contribuant au frittage des céramiques polycristallines.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

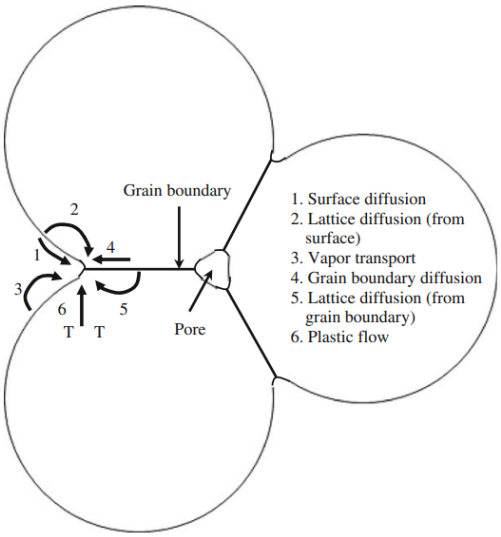


Figure I-19 : Schématisation des six mécanismes de transports de matière contribuant au frittage : (1) par diffusion de surface, (2) par diffusion au sein du réseau cristallin à partir de la surface, (3) transport de matière en phase vapeur, (4) par diffusion au joint de grain, (5) diffusion au sein du réseau cristallin à partir du joint de grain et (6) écoulement plastique [6]

La diffusion de surface (1), la diffusion au sein du réseau cristallin à partir de la surface (2) et le transport de matière en phase vapeur (3) sont des mécanismes de consolidation tandis que la diffusion au joint de grain (4) et la diffusion au sein du réseau cristallin à partir du joint de grains (5) sont des mécanismes de densification. Ces deux derniers mécanismes sont les plus importants si on souhaite obtenir une céramique polycristalline dense car ils induisent une densification en même temps que la formation de ponts. Cependant, les processus peuvent intervenir de manière simultanée et être prédominants sur les autres en fonction des conditions de température et de granulométrie.

Afin de mettre en forme des poudres pour obtenir des céramiques massives denses par frittage, il est important d'introduire la notion de densité, qui est une caractéristique importante pour les applications liées à la transparence optique. Il est nécessaire que la densité du matériau soit quasiment celle de la densité théorique attendue pour obtenir une céramique polycristalline transparente [70]. Sur des objets avec une géométrie simple, le volume peut être calculé à partir de ses dimensions. Néanmoins, sur des objets avec une géométrie plus complexe, il est préférable de la mesurer en utilisant le principe de la poussée d'Archimède par exemple. La connaissance de la densité ne permet pas à elle seule de mettre en évidence les phénomènes qui peuvent se produire pendant le frittage. Ceux-ci sont mis en évidence grâce au taux de densification (ou densité relative) noté d correspondant au rapport de la masse volumique de l'échantillon $\rho_{éch}$ sur la masse volumique théorique ρ_{th} (Équation (I.23)).

$$d = \frac{\rho_{éch}}{\rho_{th}} \tag{I.23}$$

Ce taux d peut varier entre 0,5 et 1 en fonction des matériaux céramiques. Les pores (porosité ouverte ou fermée) sont également une part inhérente associée avec le processus de frittage et ils sont caractérisés par leur quantité, leur taille, leur forme et leur distribution. [166]. Dans le cas d'un frittage isotherme, on peut distinguer trois différents stades lors d'une densification [167–169] (Figure I-20).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Le premier stade (1) du frittage correspond au stade initial où on observe la formation de ponts entre les grains et une augmentation de la résistance mécanique sans augmentation de la densité. Par ailleurs, celle-ci reste faible, de l'ordre de 0,5 – 0,6 et peut atteindre 0,65. Le second stade (2) correspond au stade intermédiaire. Lors de ce stade, la densification du matériau est importante et le taux de densification peut atteindre la valeur finale de 0,92. La porosité ouverte est éliminée. Le stade (3) correspond au stade final. En théorie, les pores se rétrécissent continument jusqu'à leur disparition plus ou moins complète en fonction du matériau. Le taux de densification du matériau augmente encore un peu pour tendre vers la valeur de 1. En pratique, l'élimination des pores fermés est souvent difficile à cause des gaz qui se retrouvent alors piégés. De plus, les poudres céramiques ont le désavantage d'être agglomérées et leur mise en forme par frittage peut favoriser des microstructures présentant de la porosité. L'élimination de ces pores nécessite des températures élevées ont tendance à favoriser également la croissance exagérée des grains. Il est donc préférable d'avoir une poudre sans agglomérats pour arriver à une microstructure sans porosité et abaisser le plus possible les températures de frittage [170,171]. Pour le frittage, les grains idéaux doivent être parfaitement sphériques, monodisperses et avoir un empilement parfait afin d'obtenir une céramique dense.

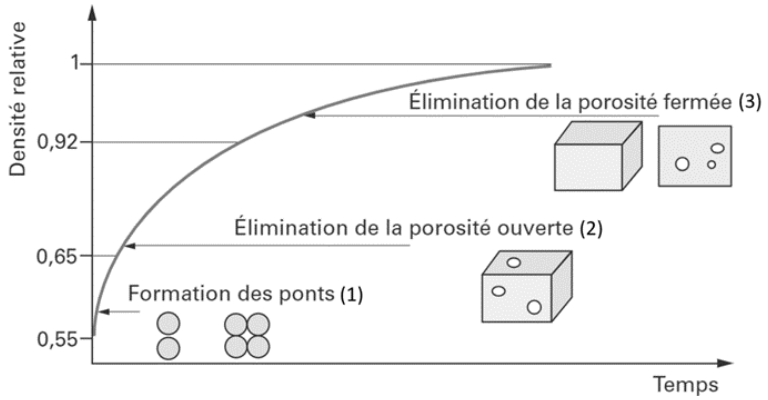


Figure I-20 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification pour le cas d'un frittage isotherme [167]

Il existe différentes techniques de frittage de céramiques transparentes en phase solide telles que le frittage sous-vide, le frittage Hot Pressing (HP), le frittage Hot Isostatic Pressing (HIP) ou le frittage Spark Plasma Sintering (SPS). Seul ce dernier est explicité par la suite, car c'est celui que nous avons employé durant ces travaux.

Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) est une technique de consolidation et de densification rapide, impliquant donc des temps de traitement courts, et pour des températures de frittage inférieures à celles rencontrées lors du frittage naturel. La représentation schématique du frittage SPS est montrée en Figure I-21.

La poudre est introduite dans une enceinte constituée d'une matrice et de deux pistons pour permettre un pressage uniaxial lors du frittage. L'enceinte peut être en graphite, en acier ou en carbure ultra-dur (type WC). L'enceinte en graphite est la plus utilisée et permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 2000°C (sous vide ou sous atmosphère neutre). Le courant électrique traversant les électrodes et l'enceinte est la source de chaleur utilisée pour induire le frittage. Il est possible de faire varier plusieurs paramètres tels que la rampe de montée en température, la température de frittage, la pression appliquée, l'intensité et la série d'impulsions de courant. Tous ces paramètres seront détaillés lors des chapitres traitant des résultats expérimentaux correspondants.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

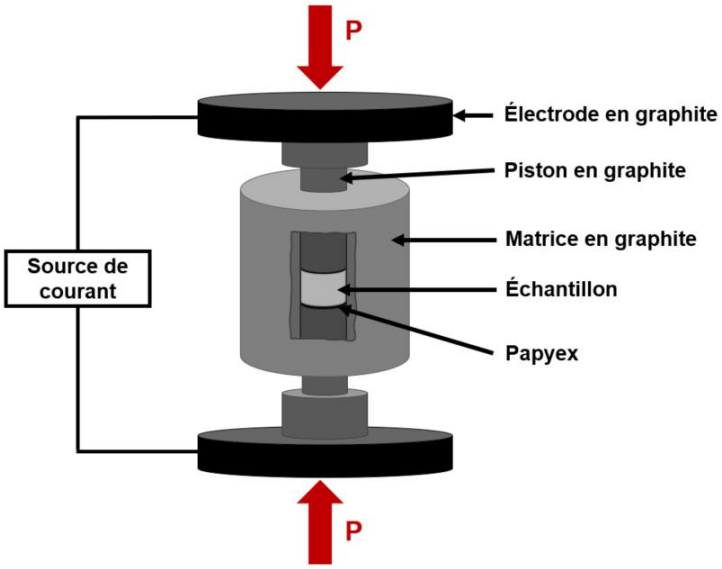


Figure I-21 : Représentation schématique du frittage Spark Plasma Sintering (SPS)

I.2.3. Élaboration d'une vitrocéramique

I.2.3.1. Cristallisation partielle dans les verres

Le processus de cristallisation s'effectue en deux étapes : une première étape de nucléation où on observe la formation spontanée de germes au sein d'un liquide surfondu et une deuxième étape correspondante à la croissance cristalline de ces germes. La théorie de la nucléation est l'approche la plus utilisée pour décrire simplement le processus de nucléation d'un point de vue thermodynamique. Celle-ci ayant déjà été explicitée dans la Section I.2.1.3 (page 41), concernant les mécanismes de précipitation dans une solution sursaturée, cette partie sera beaucoup plus concise et seules les grandes lignes seront présentées (le reste étant déplacé en Annexe A). Là aussi, cette théorie repose sur la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG, et s'appuie sur deux hypothèses. Premièrement, il est considéré que le germe formé a exactement les mêmes propriétés et les mêmes caractéristiques (structure, composition, densité) que la phase cristalline qui se développera par la suite. Deuxièmement, il est considéré que le germe est de forme sphérique et de rayon r. Cette théorie permet de faire la différence entre deux types de nucléation : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

I.2.3.1.1. Nucléation

La nucléation homogène est un processus stochastique c'est-à-dire qu'il existe une probabilité similaire pour former un germe dans tout élément de volume ou de surface. La formation des germes est causée par des fluctuations de densité, de composition ou d'entropie activées par un traitement thermique [85,108]. Cette cristallisation est dite congruente, c'est-à-dire que la phase cristalline obtenue présente la même composition chimique que le verre initial. La transformation de phase entre un état initial métastable (liquide surfondu) et l'état final (germe stable) induit une variation dans l'enthalpie libre de Gibbs ΔG afin de la minimiser. Néanmoins, pour que cette transformation de phase se fasse, comme lors de la Section I.2.1.3 (page 41), il est nécessaire de franchir une barrière énergétique (cf. Annexe A) [172].

Lorsque la température T est supérieure à la température de fusion T_f, le liquide, ayant l'enthalpie libre la plus faible, correspond à l'état stable. Cependant, lorsque la température

Licence CC BY-NC-ND 4.0

est inférieure à la température de fusion T_f, l'enthalpie libre de la phase solide cristalline étant plus faible, cet état devient le plus stable. La différence d'enthalpie libre volumique ΔG_v représente ainsi la force motrice thermodynamique conduisant à la formation d'un cristal. Celle-ci s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v \; avec \; \Delta G_v = (G_c - G_L) < 0 \tag{I.24}$$

où ΔH_v est la variation d'enthalpie volumique, T est la température, ΔS_v est la variation de l'entropie volumique associée et G_c et G_L sont respectivement les énergies libres du cristal et du liquide surfondu. Lorsque le système est à la température de fusion T_f, les énergies libres du cristal et du liquide surfondu sont identiques. La différence d'enthalpie libre volumique ΔG_v est alors nulle (Équation (I.25)).

$$\Delta G_v(T_f) = \Delta H_v - T\Delta S_v = 0 \; \leftrightarrow \; \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_f} \tag{I.25}$$

À partir de l'Équation (I.25), on peut également exprimer l'enthalpie libre volumique de la manière suivante :

$$\Delta G_v = \Delta H_v \frac{\Delta T}{T_f} \; avec \; \Delta T = T_f - T \tag{I.26}$$

ΔT correspondant à la différence entre la température de fusion T_f et la température T du système. Cette différence qu'on nomme degré de surfusion est une mesure d'amplitude. Dans un liquide surfondu, plus la valeur de ΔT est importante, plus l'enthalpie libre volumique ΔG_v, conduisant à la formation d'un cristal, sera grande. La variation de l'enthalpie libre ΔG, définie dans la Section I.2.1.3.1 (page 43) par l'Équation (I.15), est impactée par plusieurs paramètres tels que la diminution de l'enthalpie libre volumique ΔG_v, l'augmentation de l'énergie de surface et l'augmentation de l'énergie de contrainte qui sera négligée dans le cas d'une transformation liquide-solide (cf. Annexe A).

D'un point de vue cinétique, la nucléation dépend du nombre d'atomes se déposant sur la surface du germe en fonction du temps. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$D = \frac{k_B T d_\lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \tag{I.27}$$

où D est le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, d_λ la distance de saut (environ deux fois le rayon ionique), h la constante de Planck (h = 6,626068.10^{-34} J.s), ΔG_D l'énergie libre d'activation qui traduit le passage d'une unité structurale du liquide au germe et T la température exprimée en K. Le coefficient de diffusion D peut également être exprimé grâce à la relation de Stokes-Einstein en fonction de la viscosité η du fluide. Plus la viscosité sera grande, plus le coefficient de diffusion sera faible.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d_\lambda \eta} \tag{I.28}$$

La cinétique dépend également du taux de nucléation qu'on note I_{st} et qui correspond au nombre de germes critiques apparaissant par unité de volume et de temps (Équation (I.29)).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

L'expression de I_{st} contient un terme pré-exponentiel lié aux aspects cinétiques et d'un terme exponentiel lié aux aspects thermodynamiques [85].

$$I_{st}(T) \propto \frac{h}{3\pi d_\lambda^3 \eta} exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad \text{(I.29)}$$

L'évolution du taux de nucléation en fonction de la température est représentée Figure I-22. Le taux de nucléation augmente à partir de la température de la transition vitreuse T_g jusqu'à une température optimale de nucléation T_N, puis le taux diminue jusqu'à une température inférieure à T_f. La forme de la courbe traduit la compétition entre les forces thermodynamiques et cinétiques. Pour des températures proches de T_g, il est difficile de former des cristaux à cause de la diffusion atomique. En effet, la viscosité élevée du verre limite la mobilité des atomes et il est difficile de former des germes. En revanche, pour des températures proches de T_f, la viscosité du verre est faible ce qui augmente la mobilité des atomes et la vitesse de nucléation I. Cependant, l'augmentation de la température induit une diminution de l'énergie libre volumique ΔG_v et donc une augmentation de l'énergie interfaciale et de la barrière thermodynamique. On se situe alors dans la zone métastable de surfusion et aucun germe n'est formé.

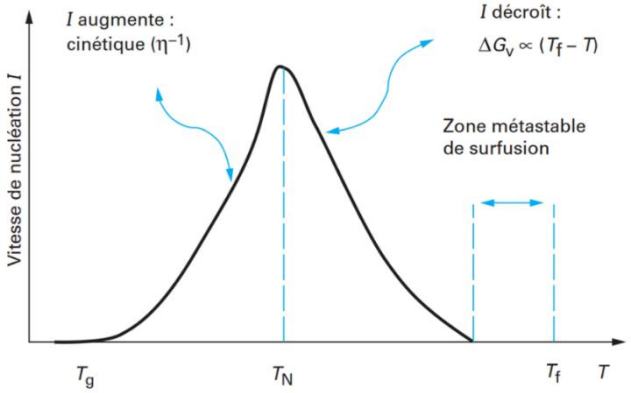


Figure I-22 : Évolution du taux de nucléation I_{st} en fonction de la température [172]

Enfin, comme dans la pratique, la nucléation hétérogène sera observée plus souvent que la nucléation homogène (cf. Annexe A).

I.2.3.1.2. Croissance des germes

Lorsqu'un germe atteint la taille critique r^*, le processus de croissance débute. L'accumulation sur le germe d'atomes présents dans le liquide surfondu induit l'augmentation de sa taille. La cinétique de croissance cristalline dépend alors de plusieurs paramètres : la vitesse de diffusion, la vitesse d'absorption et la vitesse de dissipation de l'énergie. Elle est exprimée selon la relation suivante :

$$C(T) = f^* d_\lambda \nu \times \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right)\left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \quad \text{(I.30)}$$

où f^* est la fraction de sites disponibles sur la surface du cristal. Comme pour l'expression du taux de nucléation, la cinétique de croissance cristalline contient des termes liés aux aspects cinétiques et thermodynamiques. La cristallisation est possible grâce à la combinaison de ces processus, nucléation et croissance. Un verre sera alors obtenu seulement si la formation de

Licence CC BY-NC-ND 4.0

cristaux est évitée lors du refroidissement du liquide surfondu. Pour cela, il faut que ce dernier soit refroidi très rapidement.

La Figure I-23 représente l'allure des courbes des vitesses de nucléation (*I)* et de croissance (*C)* en fonction de la température T. Ainsi, l'analyse des courbes révèle, entre T_2 et T_f, que la cristallisation n'est pas possible car aucun germe cristallin ne peut se former ; ces derniers ne pouvant se former qu'entre T_1 et T_2. En revanche, entre les températures T_3 et T_2 où les deux courbes de nucléation et croissance se recouvrent, la formation des germes et leur croissance sont corrélées. Si le domaine de recouvrement entre T_3 et T_2 est grand, il y aura au finalement peu de probabilité d'éviter la cristallisation lors du refroidissement depuis le liquide, et il sera donc difficile, voire impossible, d'obtenir un verre. Dans le cas contraire (peu de recouvrement entre les courbes de nucléation et de croissance), il sera plus simple et plus probable d'obtenir un verre. Aussi, la connaissance des vitesses de nucléation et croissance (qui peut être difficile à déterminer) est importante lors de l'élaboration de vitrocéramiques par traitements thermiques à partir du verre parent.

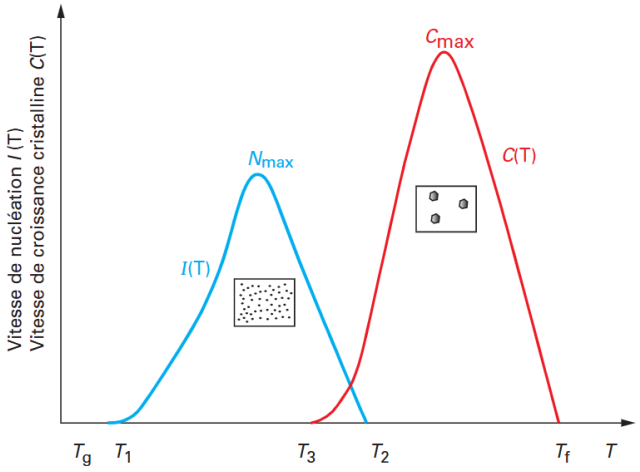


Figure I-23 : Évolution des vitesses de nucléation (courbe bleue) et de croissance (courbe rouge) en fonction de la température [172]

I.2.3.1.3. Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène pendant lequel les petits cristaux présents dans le liquide surfondu vont se redissoudre et reprécipiter sur les cristaux les plus gros favorisant ainsi une distribution granulaire plus étroite mais se décalant globalement vers une taille moyenne plus importante. Les aspects théoriques dans le cas des verres sont développés par Lifshitz, Slyozov et Wagner [173,174].

I.2.3.2. Procédés d'élaboration d'une vitrocéramique

Il existe plusieurs méthodes pour élaborer une vitrocéramique. On peut citer par exemple la voie classique où le verre parent subit une cristallisation contrôlée grâce à un traitement thermique, le mécanisme de séparation de phases et le frittage de poudre de verre. Néanmoins, ici, seules les deux premières méthodes pour l'élaboration d'une vitrocéramique seront présentées par la suite, car il s'agit des méthodes mises en œuvre durant cette thèse.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.2.3.2.1. Méthode classique pour l'élaboration d'une vitrocéramique

De manière classique, après la synthèse et la mise en forme du verre parent, l'élaboration d'une vitrocéramique s'effectue grâce un traitement thermique adapté afin d'induire de manière contrôlée une cristallisation partielle en volume. Les étapes et les températures de traitement thermique diffèrent en fonction du recouvrement des courbes de vitesses de nucléation et de croissance. Dans le cas où il y a peu de recouvrement, le mécanisme de cristallisation s'effectue en deux étapes (voir Figure I-24). La première étape correspond à la nucléation réalisée à une température T_N légèrement supérieure à la température de transition vitreuse T_g. Cette étape est suivie de la croissance des germes réalisée à une plus haute température qu'on nomme T_C. Les températures T_N et T_C correspondent respectivement aux maximums de vitesse de nucléation et de croissance cristalline. Cette méthode est intéressante pour obtenir une vitrocéramique avec un taux de cristallisation élevé. En outre, il est tout à fait possible d'obtenir des nanocristaux en limitant temporellement l'étape de croissance, dans l'objectif de fabriquer des vitrocéramiques les plus transparentes possibles.

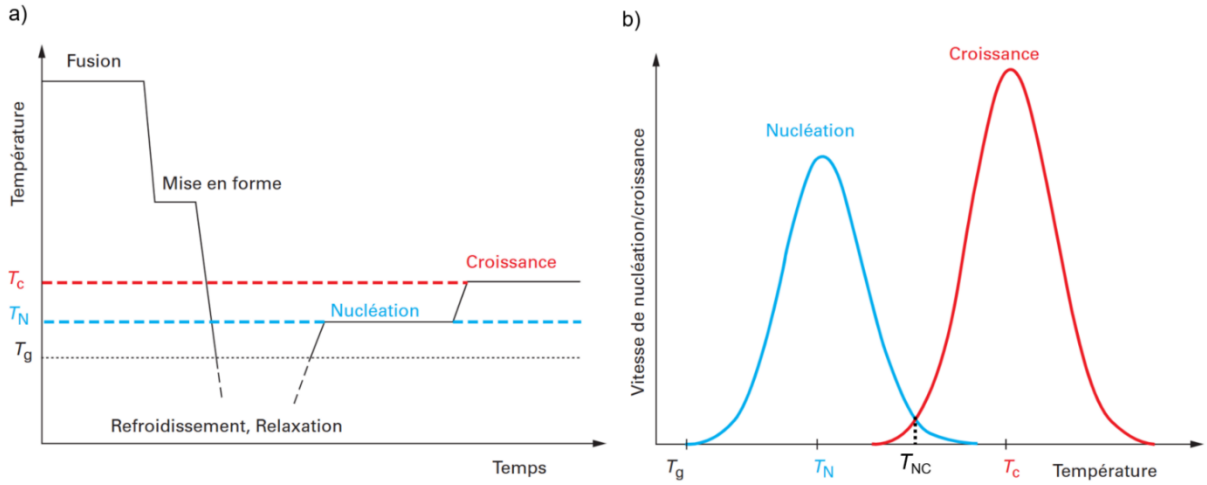


Figure I-24 : (a) Cycle thermique traditionnel de traitement thermique pour l'élaboration d'une vitrocéramique. (b) Courbes des vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la température. T_g, T_N et T_C sont respectivement les températures de transition vitreuse, de nucléation et de croissance [172]

Dans le cas où le recouvrement entre les courbes de vitesses de nucléation et de croissance est grand, le mécanisme de cristallisation ne peut plus se dérouler en deux étapes distinctes et il s'effectue alors en une seule étape. La nucléation et la croissance sont réalisées en même temps à température T_{NC} (température à laquelle les deux courbes se croisent). Avec ce type de procédé modifié, la cristallisation partielle est généralement plus délicate à contrôler.

De nombreuses vitrocéramiques peuvent être élaborées par cette méthode. Néanmoins, il existe également des verres pour lesquelles la cristallisation volumique n'est pas possible et la cristallisation induite est seulement surfacique. Dans ce cas, la méthode la plus efficace sera l'élaboration de vitrocéramiques par frittage de poudres de verre [175,176].

I.2.3.2.2. Élaboration d'une vitrocéramique en faisant appel à la démixtion dans les verres

Il est ainsi possible d'élaborer une vitrocéramique en faisant appel à un mécanisme de séparation de phases se déroulant dès l'état liquide (phénomène d'immiscibilité entre au moins deux liquides), ou bien qui peut être induit par un traitement thermique, en présence ou non

Licence CC BY-NC-ND 4.0

d'un agent démixant. La cristallisation partielle interviendra dans un second temps afin de générer la vitrocéramique, en utilisant donc la microstructure gabarit résultant de la séparation de phases.

Cette séparation de phases, qu'on nomme également démixtion chimique, est un phénomène bien connu dans les verres d'oxydes, et les travaux de Greig [177] en 1927 ont permis de développer des théories pour tenter d'expliquer la démixtion dans les verres dans plusieurs systèmes binaires. Il a notamment travaillé sur le système binaire $MgO\text{-}SiO_2$ qui présente une séparation de phases après un traitement thermique. Une illustration claire de la séparation de phases se produisant dès l'état liquide est donnée en Figure I-25, dans le cas de verres oxydes germanates [178].

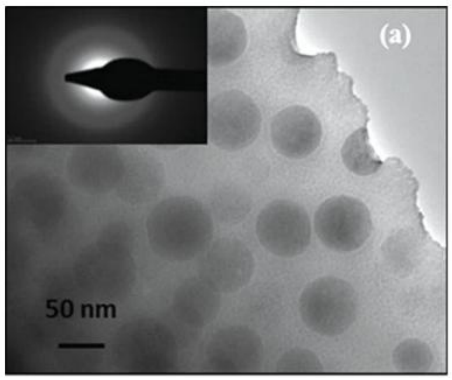


Figure I-25 : Micrographie MET du verre de composition $80GeO_2\text{-}10ZnO\text{-}10Ga_2O_3$ présentant une séparation de phases [178]

Par ailleurs, ce phénomène de démixtion est bien connu dans les systèmes borates et tellurites [21,179–181]. Des travaux précédents au sein de l'IRCER ont ainsi permis de mettre en évidence ce phénomène pour quelques compositions appartement au système ternaire $TeO_2\text{-}B_2O_3\text{-}Bi_2O_3$ [16]. La séparation de phases est par exemple observable après un traitement thermique pour la composition $30TeO_2\text{-}40B_2O_3\text{-}30Bi_2O_3$ (dopée avec 0,5%mol Er_2O_3). La vitrocéramique obtenue est alors composée de cristaux de la phase $Bi_2Te_2O_7$, qui sont donc exempts d'oxyde de bore : ce dernier se retrouve alors « *rejeté* » dans la matrice vitreuse résiduelle. Un autre exemple de la séparation de phases pourrait être donné pour la composition $20TeO_2\text{-}50B_2O_3\text{-}30Bi_2O_3$. À la suite à la coulée, la microstructure du verre apparaît totalement homogène par microscopie électronique en transmission. Un traitement thermique de 1h à 500°C sous air conduira ensuite à la microstructure démixée, représentée en Figure I-26. Il est important de souligner que dans ce dernier cas, l'échantillon obtenu demeure amorphe et qu'il ne correspond donc pas à une vitrocéramique. Le système ternaire $TeO_2\text{-}B_2O_3\text{-}BaO$ étudié dans ces travaux de thèse, et dont les résultats sont présentés dans le Chapitre IV, est donc également susceptible de présenter ce phénomène de démixtion.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

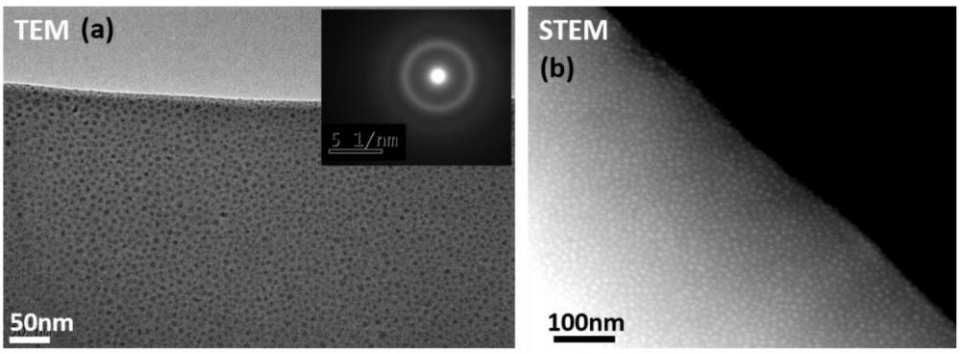


Figure I-26 : Micrographies (a) MET et (b) STEM du verre de composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$, montrant la présence d'une séparation de phases et le cliché de diffraction associé indiquant un échantillon amorphe [16]

Dans certains cas, les verres sont donc susceptibles de présenter un mélange hétérogène de plusieurs phases de compositions différentes, à des échelles nano- ou micrométriques, causé par des phénomènes d'immiscibilité. Afin de bien appréhender ces phénomènes, considérons l'exemple plus simple d'un système binaire constitué des éléments A et B. Dans le cas où le mélange est thermodynamiquement stable, celui-ci va former une seule phase. Néanmoins, si le mélange est thermodynamiquement instable, les mêmes espèces vont se rapprocher entre elles (AA et BB) et on observera ainsi une décomposition en deux phases A' et B' qui sont respectivement plus riches en A et en B.

Ainsi, il est très important de connaître les diagrammes de phases (binaires ou plus complexes) et de pouvoir définir ce que l'on nomme le dôme d'immiscibilité. L'approche thermodynamique est bien adaptée pour décrire le processus de séparation de phases dans les verres. Néanmoins, il est important de savoir que dans le cas de verres, la miscibilité ne répond pas à la règle des corps purs. Par conséquent, la solution est dite régulière et l'enthalpie et le volume des composants ne correspondent pas à la somme des éléments A et B du mélange. Il faut donc prendre en compte un autre paramètre correspondant à la force d'interaction entre les atomes A et B. Ce paramètre permet de montrer l'écart par rapport à une solution idéale et l'influence sur le phénomène de séparation de phase. De plus, la variation d'enthalpie libre $\Delta G(T)$, qui est une fonction de la température, permet de différencier le type de séparation de phases en fonction de la composition chimique du verre. La séparation de phases peut intervenir au sein de la lacune (ou du dôme) d'immiscibilité selon deux mécanismes différents : soit par nucléation/croissance (zone I), soit par décomposition spinodale (zone II). Ce dôme d'immiscibilité est défini par une courbe de coexistence qui délimitent les liquides A et B, dont les compositions sont différentes, dans le diagramme de phase binaire température-composition (Figure I-27b). Il est nécessaire pour observer la démixtion que la température du système soit inférieure à T_{Cb} qui correspond à une température critique. La courbe décrivant l'enthalpie libre du système $\Delta G(T)$ présente donc deux minimums aux points A et B qui correspondent à l'origine de la séparation de phases (Figure I-27a). Au-delà de la température T_{Cb}, l'enthalpie libre $\Delta G(T)$ ne présente qu'un seul minimum et il n'y a donc pas de démixtion. La dérivée seconde de la fonction d'enthalpie libre en fonction de la composition (Équation (I.31)) permet de décrire les conditions de stabilité des différentes zones.

$$G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \tag{I.31}$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Il existe trois cas de figure :

- si $G'' > 0$, alors la zone est stable (zone I),
- si $G'' < 0$, alors la zone est métastable (zone II),
- si $G'' = 0$, il s'agit des points spinodaux correspondant aux points d'inflexion C et D.

Si on considère une fluctuation de composition, pour une température fixée, autour des compositions E_1 et E_1, leur enthalpie libre totale est représentée par une droite reliant les fluctuations entre les points A et C pour E_1 et les points C et D pour E_2. Dans le cas de la composition E_1, la faible variation de composition contribue à l'augmentation de l'enthalpie libre $G(E_1)$ pour atteindre $G'(E_1) > G(E_1)$. Le système restant stable, il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire pour obtenir une démixtion. C'est la décomposition par nucléation/croissance (zone I). Si on considère maintenant une fluctuation de composition autour de E_2, la faible variation de composition contribue à la diminution de l'enthalpie libre $G(E_2)$ pour atteindre $G'(E_2) < G(E_2)$. Le système évolue directement vers son état stable. C'est la décomposition spinodale (zone II). Ces deux mécanismes de séparation de phase sont délimités par les points spinodaux (entre les points d'inflexion C et D) qui forment une courbe que l'on nomme spinode (Figure I-27b).

Les mécanismes de séparation de phase peuvent conduire à des morphologies bien différentes. Dans le cas de la nucléation/croissance, les phases en présence prennent une forme sphérique, séparées les unes des autres et dispersées dans la matrice (Figure I-27c). La composition de ces phases n'évolue pas au cours du temps. Dans le cas de la décomposition spinodale, les phases sont fortement enchevêtrées, avec des compositions chimiques similaires et des interfaces diffuses (Figure I-27d). Au contraire de la nucléation/croissance, la composition des phases évolue au cours du temps. La vitesse de refroidissement peut également avoir une influence sur leur morphologie. Si on considère une composition M, se situant entre les points spinodaux C et D, et un refroidissement très rapide, on observe alors une séparation de phases de type nucléation/croissance. Dans le cas contraire, on observe une décomposition spinodale. De plus, il est à noter que pour des compositions comprises entre les points A et B et entre les points D et B, il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire au système pour avoir une séparation de phases de type de nucléation/croissance. Dans le cas de la décomposition spinodale (entre les points C et D), il est nécessaire d'avoir une diminution de l'énergie du système pour obtenir une séparation de phases.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

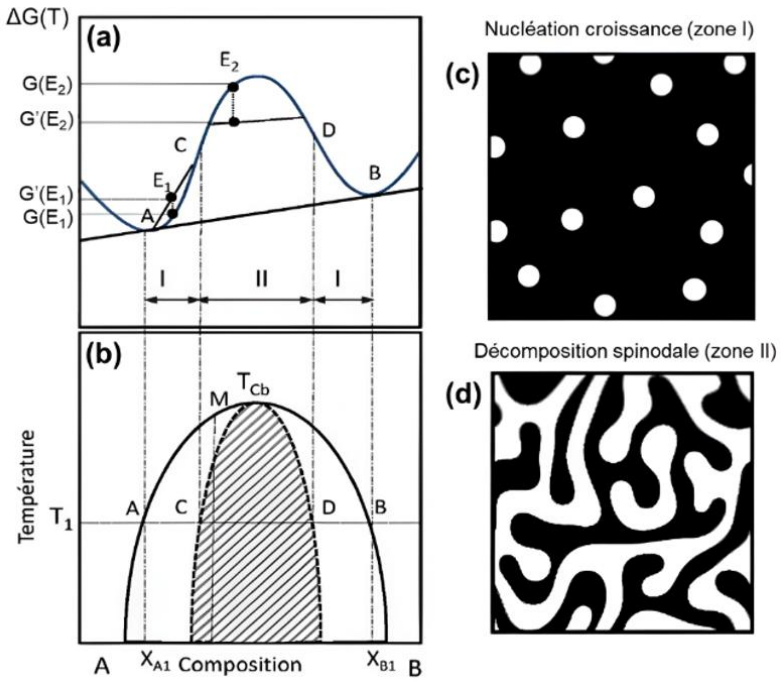


Figure I-27 : Évolutions de (a) l'enthalpie libre $\Delta G(T)$ et (b) de la température du système en fonction de la composition. Schémas associés aux mécanismes de (c) nucléation/croissance et (d) de décomposition spinodale [92,108]

Pour imager cette approche, il est possible de prendre l'exemple du système binaire Na_2O-SiO_2 dont le diagramme binaire est présenté Figure I-28. En fonction de la composition du verre, ce système présente trois zones d'immiscibilité : deux zones correspondent à la séparation de phases par nucléation/croissance (zone A et C) et la dernière à la décomposition spinodale (zone B).

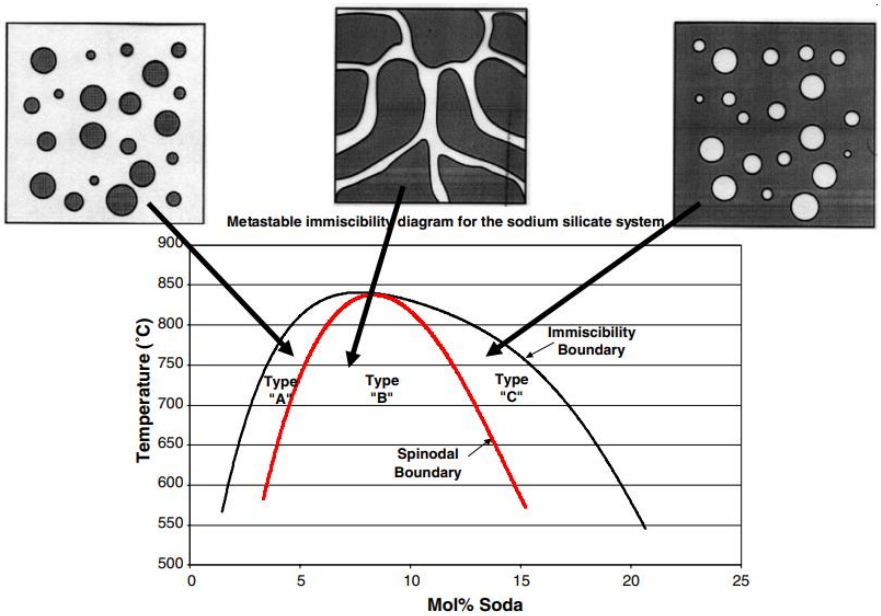


Figure I-28 : Diagramme binaire du système Na_2O-SiO_2. Trois zones d'immiscibilités sont représentées : les zones A et C correspondent à une séparation de phases de type nucléation/croissance et la zone B à la décomposition spinodale. Les limites d'immiscibilité et spinodale sont respectivement représentées en noir et en rouge [182]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La démixtion peut être soit initialement présente dès la coulée du verre soit intervenir pendant le traitement thermique d'un verre homogène dont les cristallisations en surface et en volume s'effectuent pour la même température. De plus, elle est fortement influencée par la structure des verres ainsi que par l'ajout d'éléments qui permettent la diminution ou l'augmentation de l'immiscibilité du mélange (exemple des fluorures qui peuvent jouer le rôle d'agent démixant lors d'un traitement thermique, dans le cas du système CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2) [182].

Néanmoins, la théorie CNT (Classical Nucleation Theory), qui permet d'expliquer de manière aisée les cinétiques de nucléation et de croissance pour des systèmes à un composant, n'est malheureusement pas suffisante pour les verres à plusieurs composants. Il est nécessaire d'introduire la théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) [183,184] qui prend en compte la cinétique globale de transformation au sein d'un matériau en fonction du temps.

I.2.3.3. Céramiques obtenues par cristallisation complète et congruente du verre

La cristallisation complète et congruente du verre est une technique qui consiste à cristalliser intégralement un verre parent grâce à un traitement thermique simple pour obtenir une céramique polycristalline transparente de même composition. Cette méthode a été développée à Orléans au CEMHTI depuis 2012 et plusieurs céramiques ont déjà été élaborées *via* ce procédé telles que les aluminates de baryum $BaAl_4O_7$ [185], de strontium $Sr_3Al_2O_6$ [186] ou le YAG [187]. Cette méthode est intéressante car elle permet d'obtenir des céramiques polycristallines transparentes avec une structure cubique ou non, avec des grains de taille micrométrique et sans pores résiduels. Le verre étant un matériau facile à mettre en forme, il est aisé d'obtenir des matériaux avec des formes ajustables.

Au sein de l'IRCER à Limoges, nous nous intéressons plus particulièrement aux verres tellurites qui sont de très bons candidats pour des applications dans le domaine de la photonique car ils possèdent une large fenêtre de transmission étendue dans le domaine de l'infrarouge jusqu'à 5-6 µm, des indices de réfraction élevés (2,0 – 2,2), une énergie de phonons basses de l'ordre de 700-800 cm^{-1} et des températures de fusion basses en dessous de 750-850°C [17–20]. Cependant, ces verres présentent généralement une cristallisation surfacique ce qui est un inconvénient [188]. Pour ce type d'application, il est nécessaire de travailler dans des systèmes où il est possible d'induire une cristallisation volumique pour élaborer des vitrocéramiques ou des céramiques [22]. La première céramique polycristalline tellurite transparente (Figure I-29) a ainsi été développée à partir d'un verre parent de composition $75TeO_2$–$12{,}5Nb_2O_5$–$12{,}5Bi_2O_3$ (TNB) [189,190]. La cristallisation complète du verre permet d'obtenir une phase céramique cubique de composition $Bi_{0,8}Nb_{0,8}Te_{2,4}O_8$.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

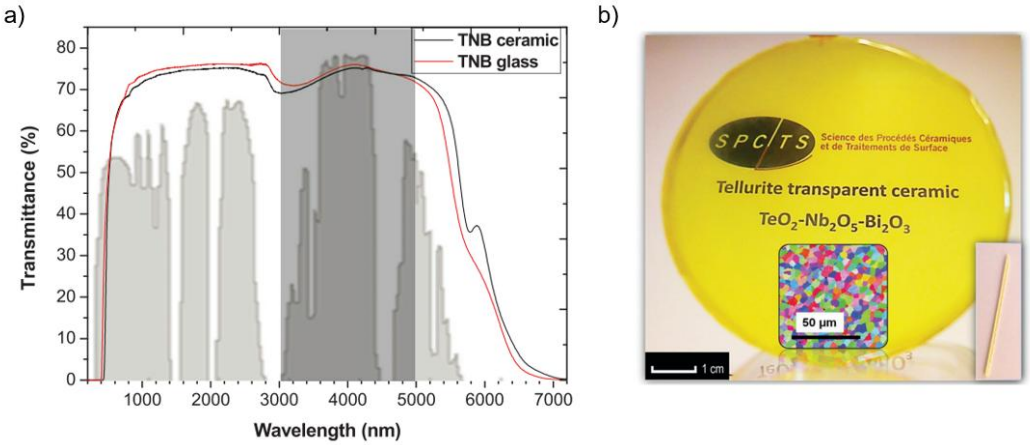


Figure I-29 : (a) Transmission optique du verre et de la céramique obtenue après un traitement thermique à 510°C pendant 1h30. (b) Photographie d'une céramique TNB de 60 mm de diamètre avec une cartographie EBSD-MEB de la microstructure de la céramique. La céramique est placée à 15 cm du texte [191]

I.3. Systèmes étudiés dans ces travaux de thèse

Cette partie s'intéresse aux systèmes étudiés dans ces travaux de thèse : le grenat tellurate de calcium et de zinc $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ et le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO pour obtenir des verres et vitrocéramiques tellurites. Dans un premier temps, un état de l'art sera réalisé sur les oxydes de tellure ainsi que sur la chimie du du tellure et du zinc. Pour rappel, la composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sera synthétisée par la méthode de la co-précipitation inverse. Il est donc important de connaître le comportement du tellure et du zinc en solution aqueuse.

I.3.1. Chimie du tellure et du zinc

I.3.1.1. Les oxydes de tellure

Le tellure (Te) est un élément chimique ayant pour numéro atomique 52 et appartenant à la famille des chalcogènes comme le sélénium Se ou le soufre S. C'est un métalloïde de configuration électronique [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^4$ qui peut se présenter sous sa forme métallique $Te^{(0)}$ ou bien sous différents degrés d'oxydation : -II (tellurures), +II, +IV et +VI [192]. Dans ces travaux de thèse, on s'intéresse plus particulièrement aux tellurites (+IV) et aux tellurates (+VI) dont les degrés d'oxydation dépendent de la participation ou non des électrons de l'orbitale 5s aux liaisons.

I.3.1.1.1. Les tellurites ($Te^{(+IV)}$)

Dans le cas des tellurites, la configuration électronique est la suivante : [Te^{4+}] = [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^0$. La paire électronique $5s^2$ est libre et la distribution du nuage électronique est en conséquence asymétrique. Un tel ion existe sous différentes unités structurales représentées sur la Figure I-30 : TeO_4, TeO_{3+1} et TeO_3. Dans le cas de TeO_4, l'environnement du tellure est de type bipyramide à base trigonale (TeO_4E) ou disphénoïde avec deux atomes d'oxygène situés en position axiale (Te-O_{ax}) et deux autres atomes d'oxygène, ainsi que la paire électronique libre $5s^2$ symbolisée par une flèche sur la Figure I-30, localisés en position équatoriale (Te-$O_{éq}$). Les longueurs des liaisons Te-$O_{éq}$ et Te-O_{ax} sont respectivement 1,88 Å et 2,12 Å. L'ajout d'un ion modificateur fait évoluer cette unité structurale en l'entité TeO_3 *via* l'unité intermédiaire TeO_{3+1}. Pour l'environnement TeO_{3+1}, on observe un allongement d'une

Licence CC BY-NC-ND 4.0

des deux liaisons Te-O_{ax} tandis que l'autre se raccourcit. Lorsque qu'il y a rupture de la liaison Te-O_{ax}, l'unité intermédiaire devient l'unité structurale TeO_3 avec des liaisons Te-O plus courtes [193].

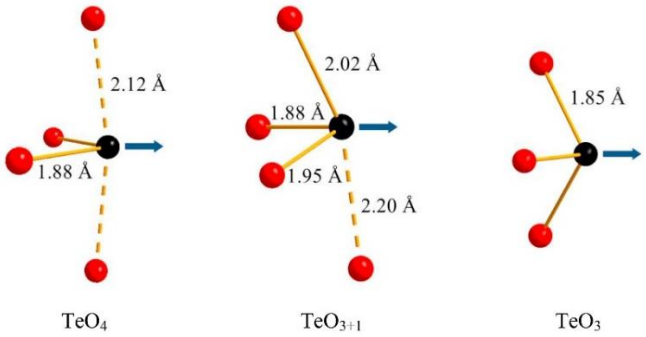


Figure I-30 : Représentation des différents environnements possibles autour de l'atome Te pour les matériaux à base de TeO_2 avec indication des longueurs des liaisons Te-O : TeO_4, TeO_{3+1}, TeO_3. L'atome Te est coloré en noir, les atomes O en rouge et la paire électronique libre est symbolisée par une flèche. Les pointillés matérialisent les distances Te-O les plus longues ainsi que l'allongement de la liaison [194]

Le dioxyde de tellure TeO_2 possède différentes variétés polymorphiques. Celles-ci sont représentées Figure I-31. Il s'agit de :

- α-TeO_2, que l'on nomme la paratellurite, est le polymorphe le plus étudié. Ce dernier possède une symétrie tétragonale et son groupe d'espace est $P4_12_12$. Les paramètres de maille sont a = b = 4,8082 Å, c = 7,612 Å et Z = 4 [195,196]. Sa structure se compose d'un enchaînement de disphénoïdes TeO_4 reliés par les sommets. Chaque atome d'oxygène est connecté à deux atomes de tellure *via* une liaison axiale et une liaison équatoriale.

- β-TeO_2 est un polymorphe connu à pression et température constante du dioxyde de tellure [197]. Celui-ci est métastable et se transforme en α-TeO_2 de manière réversible lorsque la température atteint les 600°C. Cette phase est de symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pbca) et les paramètres de maille sont a = 12,035 Å, b = 5,464 Å, c = 5,607 Å et Z = 8. La structure de cette phase peut être décrite au moyen de disphénoïdes TeO_4. Cependant, il y a une différence de longueur entre les distances équatoriales et les distances axiales. Les distances équatoriales sont égales à 1,877 Å et 1,927 Å et les distances axiales à 2,070 Å et 2,196 Å [198,199].

- γ-TeO_2 est une autre phase métastable découverte à l'IRCER en 1999 [197]. Cette phase possède une symétrie orthorhombique dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ et les paramètres de maille sont a = 4,898 Å, b = 8,576 Å, c = 4,351 Å et Z = 4. La structure de cette variété est décrite par un enchaînement de disphénoïdes TeO_{3+1} liés par leurs sommets.

- La phase δ-TeO_2 a également été découverte à l'IRCER [200–205]. Cette variété possède un fort désordre du sous-réseau anionique, néanmoins la structure est en moyenne celle de la fluorine. Elle se compose de polyèdres TeO_4 et TeO_3 reliés entre eux par les sommets. La groupe d'espace est Fm-3m et les paramètres de maille sont a = b = c = 5,690 Å.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les variétés polymorphiques α-TeO_2 et γ-TeO_2 sont les plus rencontrées pour des applications d'optique non-linéaire et plus particulièrement pour la génération de seconde harmonique [206,207].

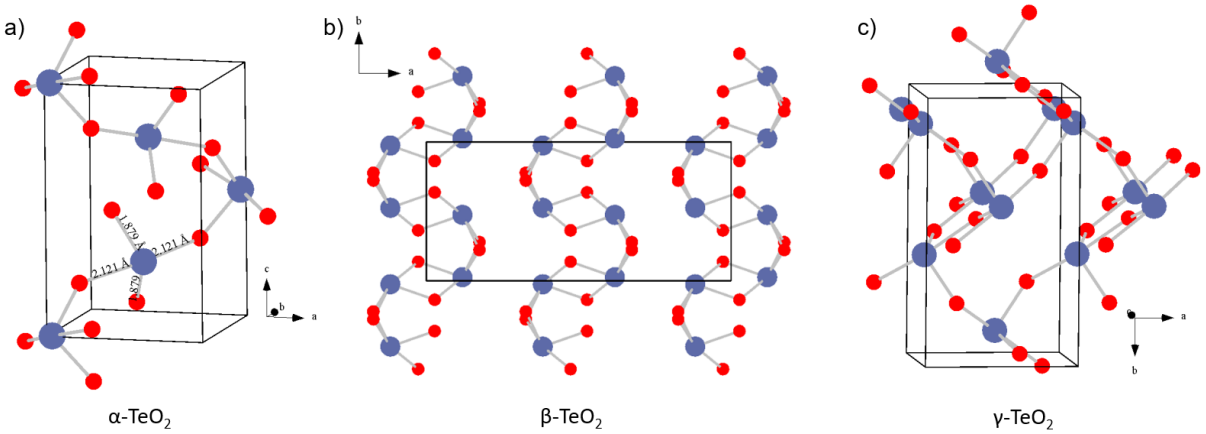


Figure I-31 : Représentations schématiques des mailles cristallines pour chaque variété polymorphique : (a) α-TeO_2, (b) β-TeO_2, (c) γ-TeO_2. L'atome de tellure est en bleu et l'atome d'oxygène en rouge [198]

I.3.1.1.2. Les tellurates ($Te^{(+VI)}$)

Les matériaux tellurates sont composés d'atomes de tellure dont le degré d'oxydation est +VI. Pour cette valence, la configuration électronique est : [Kr] $4d^{10}$ $5s^0$ $5p^0$. La paire $5s^2$ n'étant plus présente, la distribution du nuage électronique est symétrique. L'environnement du tellure est plus régulier et généralement de type octaédrique (voir Figure I-32).

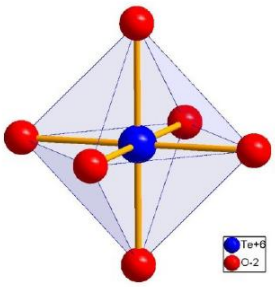


Figure I-32 : Représentation de l'octaèdre TeO_6 dans TeO_3-β. L'atome Te est coloré en bleu et les atomes O en rouge [208]

On observe différents arrangements d'octaèdres $Te^{VI}O_6$ dans les structures connues pour les tellurates. La mise en commun d'arêtes, de sommets, ou de faces entre les octaèdres permet d'obtenir différents types de structures tels que des structures monodimensionnelles (chaînes), bidimensionnelles (couches) ou tridimensionnelles. On peut recenser trois polymorphes de TeO_3 dans la littérature mais TeO_3-β est le composé de référence pour les tellurates. Sa structure est un enchaînement tridimensionnel de type BX_3 composé d'octaèdres TeO_6 reliés par leurs sommets [189,208,209].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.3.1.1.3. Chimie du tellure

Les oxydes de tellure précédemment évoqués sont généralement synthétisés par réaction à l'état solide. Or, dans ces travaux, on souhaite obtenir un grenat tellurate par voie liquide. Il est donc nécessaire de connaître le comportement du tellure en solution aqueuse en fonction des valeurs du pH. Le diagramme de Pourbaix (ou potentiel-pH) du tellure en solution aqueuse pour différentes concentrations analytiques allant de 10^{-6} à 1,0 mol.L^{-1}, est présenté à la Figure I-33. Il existe, pour le tellure au degré d'oxydation +IV et +VI, des espèces solubles chimiquement compatibles avec l'eau désaérée (recouvrement des domaines de stabilité associés aux espèces aqueuses avec celui de l'eau délimitée par les frontières notées (a) et (b) sur le diagramme). Le diagramme indique les trois formes du tellure (+VI) stables en milieu aqueux en fonction de la valeur du pH : l'acide tellurique H_2TeO_4 (ou sous sa forme hydratée $Te(OH)_6$), l'ion hydrogenotellurate $HTeO_4^-$ et enfin, l'ion tellurate TeO_4^{2-}. Les deux derniers sont obtenus par déprotonation successive de l'acide tellurique (frontières (6') et (7')).

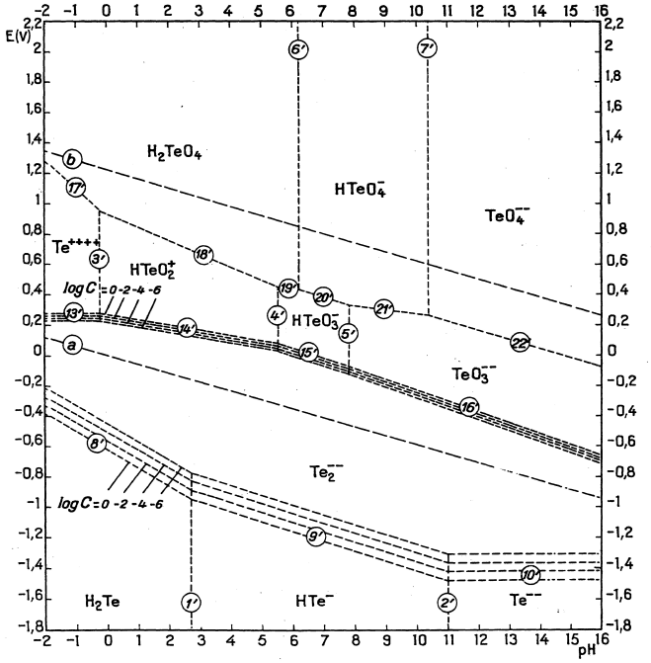


Figure I-33 : Diagramme potentiel-pH du système tellure-eau à 25°C [210]

I.3.1.2. Chimie du zinc

Le zinc (Zn) est un élément chimique de numéro atomique 30 appartenant à la classe des métaux et plus précisément au bloc d. Sa configuration électronique est la suivante : [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^0$ et il peut se présenter sous sa forme métallique $Zn^{(0)}$ ou avec une valence +II. Le zinc Zn^{2+} est l'état d'oxydation le plus couramment rencontré. Il peut se trouver combiné sous différentes formes tels que les sulfures, les sulfates, les oxydes, les carbonates, les phosphates ou les silicates. Il peut adopter une coordinence tétraédrique (nombre de coordination = 4) ou octaédrique (nombre de coordination = 6) en fonction de la nature chimique de sa sphère de coordination (ligands aqua, oxo, hydroxo). Certaines compositions peuvent intégrer simultanément les deux coordinations tels que l'hopéite $Zn_3(PO_4)_2{,}4H_2O$ ou l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Il est également possible d'avoir une coordination bipyramidale (nombre de coordination égale à 5) comme c'est le cas pour l'adamite Zn_2OHAsO_4, la tarbuttite Zn_2OHPO_4 ou la dagenaisite Zn_3TeO_6 [211,212].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

L'oxyde de zinc de formule ZnO est l'un des composés les plus utilisés pour des applications dans l'industrie. ZnO est notamment utilisé pour la détection de gaz [213,214], la conversion de l'énergie solaire [215], des applications cosmétiques [216], en luminescence [217,218] ou environnementales [219]. Il est possible de le trouver dans la nature sous forme de zincite minérale. Il est insoluble dans l'eau neutre et soluble dans les solutions d'acides diluées, d'ammoniaque et d'hydroxyde alcalins. La préparation de composés à base de zinc en milieux aqueux est possible grâce à l'hydroxyde de zinc qui est soluble dans l'eau. L'hydroxyde de zinc possède six formes cristallines : α-$Zn(OH)_2$, β_1-$Zn(OH)_2$, β_2-$Zn(OH)_2$, γ-$Zn(OH)_2$, δ-$Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_2$ amorphe. Le Tableau I-2 présente les produits de solubilité pour les formes cristallines de $Zn(OH)_2$ (sauf α-$Zn(OH)_2$) et ZnO à température ambiante.

Tableau I-2 : Produits de solubilité pour les formes cristallines $Zn(OH)_2$ (sauf α-$Zn(OH)_2$) et ZnO à température ambiante (25°C). Les mesures ont été faites avec une solution de KNO_3 à 0,2 M ou une solution de $NaClO_4$ à 0,2 M [220]

Phase solide	**Produit de solubilité (pKs)**	
	Référence [221]	**Référence** [220]
β_1-$Zn(OH)_2$	11,98	11,73
β_2-$Zn(OH)_2$	12,02	11,77
γ-$Zn(OH)_2$	11,96	11,71
δ-$Zn(OH)_2$	12,07	11,82
ε-$Zn(OH)_2$	11,75	11,5
$Zn(OH)_2$ amorphe	12,70	12,45
ZnO (précipité)	11,56	11,31

À température ambiante, ZnO est la forme la plus stable. Néanmoins, parmi les espèces hydroxydes qui se présentent en solution aqueuse, la forme wülfingite ε-$Zn(OH)_2$ est la plus stable et la plus fréquemment rencontrée à température ambiante. Sous cette forme, les ions Zn^{2+} adoptent un environnement tétraédrique. Le diagramme de Pourbaix du zinc pour des concentrations analytiques allant de 10^{-6} à 1,0 mol.L^{-1} est présenté à la Figure I-34 et prend seulement en considération la forme ε de l'hydroxyde de zinc.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

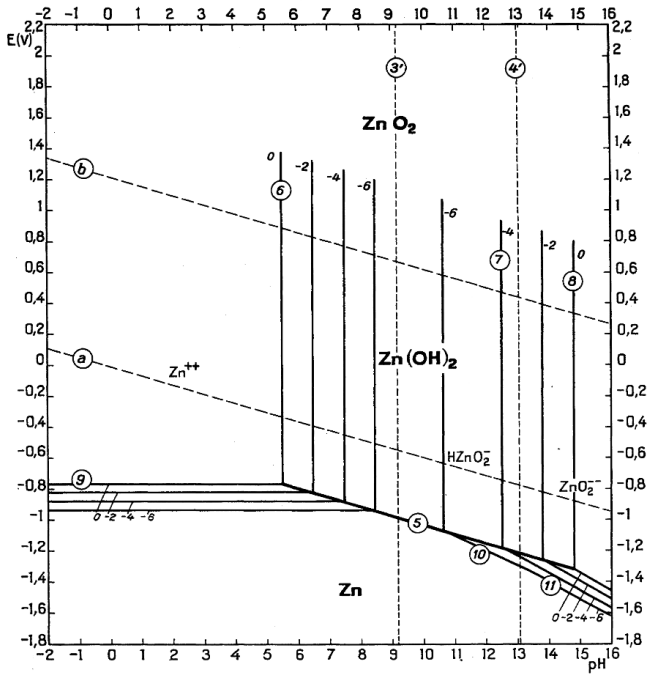


Figure I-34 : Diagramme potentiel-pH du système zinc-eau à 25°C [210]

L'hydrolyse de Zn^{2+} résulte en la formation des espèces solubles suivantes : $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ (ou $HZnO_2^-$) et $Zn(OH)_4^{2-}$ (ou ZnO_2^{2-}) selon les équations suivantes :

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H^+ \quad \text{(I.32)}$$

$$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+ \quad \text{(I.33)}$$

$$Zn^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + 3H^+ \quad \text{(I.34)}$$

$$Zn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+ \quad \text{(I.35)}$$

L'hydroxyde de zinc est une espèce amphotère, pouvant donc agir à la fois comme un acide et comme une base. En milieu acide, on a formation de sels contenant des ions zinciques Zn^{2+} tandis qu'en milieu basique, on a formation de zincates $Zn(OH)_3^-$ ou de bizincates $Zn(OH_4)^{2-}$ [210,222,223]. Le domaine de précipitation de l'hydroxyde de zinc est assez réduit et se situe pour une concentration analytique de tracé à 10^{-2} mol.L^{-1} compris entre les valeurs de pH d'environ 7,0 et 13,0 approximativement (Figure I-13a).

La solubilité minimale de l'espèce $Zn(OH)_2$ est en outre atteinte pour un pH = 9,3 (Figure I-35b). Ce dernier graphe intègre le phénomène de déshydratation *in-situ* que subit spontanément l'hydroxyde de zinc et entraîne la formation d'oxyde de zinc ZnO. Pour obtenir le grenat tellurate et de zinc avec la composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, on cherche à favoriser les conditions de précipitation du zinc. Pour cela, il sera donc nécessaire de contrôler le pH en le fixant à une valeur proche du minimum de solubilité de l'espèce $Zn(OH)_2$.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

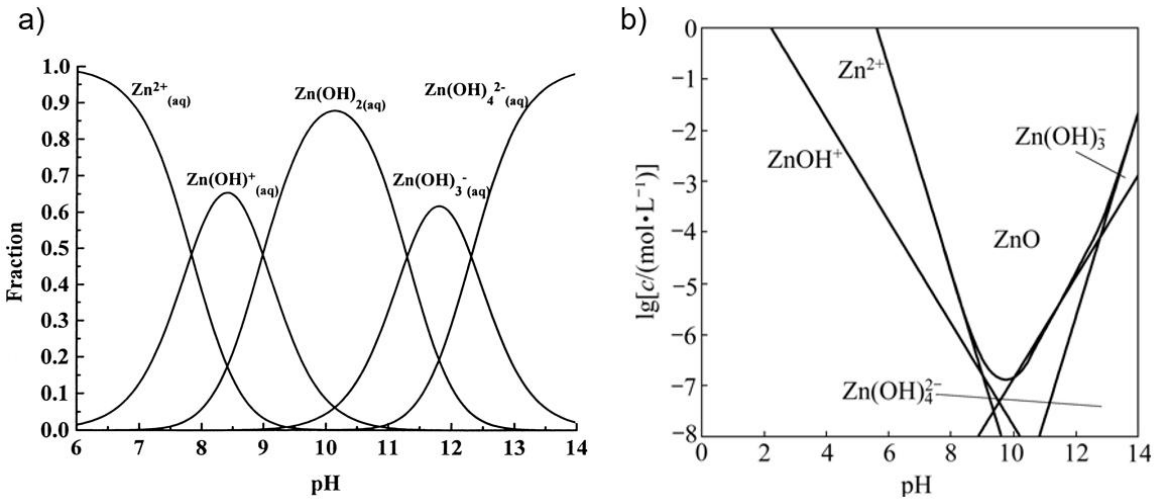


Figure I-35 : (a) Fraction de distribution des espèces solubles du zinc (II) : $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Zn(OH)^{+}_{(aq)}$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)_{3}^{-}{}_{(aq)}$ et $Zn(OH)_{4}^{2-}{}_{(aq)}$ sur une gamme de pH allant de 6,0 à 14,0 à 25°C [222,224]. (b) Solubilité de ZnO en fonction du pH à température ambiante (25°C) [223]

I.3.2. La composition céramique étudiée : le grenat tellurate de calcium et de zinc $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$

De nombreuses familles de matériaux, présentant diverses compositions chimiques sont rencontrées sous forme de céramiques polycristallines transparentes. Néanmoins, dans ce cas-ci, nous nous intéressons à la famille des grenats. La formule générale du grenat est $A_3B_2C_3O_{12}$ où les cations A, B, et C occupent différents types de polyèdre. Les cations A sont positionnés sur des sites cubiques déformés, les cations B sur des sites octaédriques et enfin les cations C sur des sites tétraédriques. Les grenats ont une gamme de solutions solides assez large ce qui permet d'obtenir des composés avec des propriétés chimiques et physiques variées [7,8]. La structure du grenat est décrite pour la première fois en 1917 par Nishikawa [225] à partir de la composition $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ qu'on nomme almandite. C'est toutefois en 1929 que la structure cristalline est déterminée par Menzer [226].

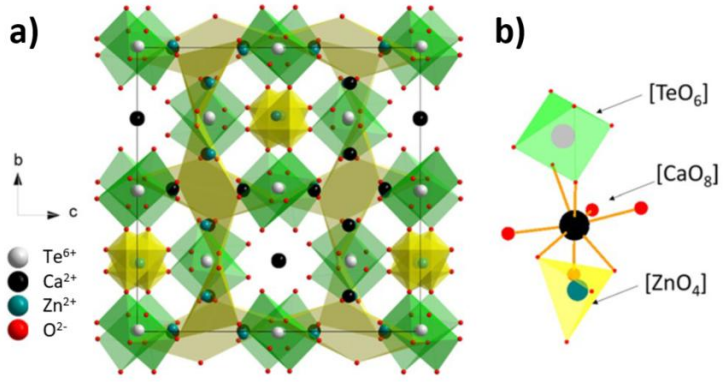


Figure I-36 : (a) Structure cristallographique de la yafsoanite (maille mise en évidence) et (b) polyèdres de coordination des cations Ca^{2+}, Zn^{2+} et Te^{6+} [13]

Dans mes travaux de thèse, je me suis intéressée particulièrement au grenat tellurate de calcium et de zinc de structure cubique dont la composition est $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ et dont le nom minéralogique est yafsoanite (voir Figure I-36). Les cations A, B et C de la formule générale

Licence CC BY-NC-ND 4.0

correspondent respectivement aux ions calcium Ca^{2+}, tellure Te^{6+} et zinc Zn^{2+} et ceux-ci ont respectivement en coordinence [8], [6] et [4].

La composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est mentionnée pour la première fois par Kasper [10] en 1968. Il s'intéresse à plusieurs compositions de grenat tellurate telles que $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, $Cd_3Zn_3Te_2O_{12}$, $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ et $Cd_3ZnCo_2Te_2O_{12}$. Pour chacune de ces compositions, le paramètre de maille ainsi que les conditions de frittage sont indiqués. Dans le cas de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, il est possible d'obtenir une céramique avec un paramètre de maille a = 12,58 Å après un frittage à 1050°C pendant 1h. Cependant, le terme « *yafsoanite* » est évoqué pour la première fois par Kim et *al.* en 1982 [227] lorsqu'ils annoncent la découverte d'un nouveau minéral à base de tellure de composition $(Ca_{1,36}Zn_{1,38}Pb_{0,26})_3Te_2O_{12}$. Dans cette publication, les auteurs présentent le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre ainsi que la masse volumique théorique (ρ_{th} = 5,55 g.cm^{-3} pour la phase au plomb). La structure de la yafsoanite est déterminée pour la première fois en 1984 par Rozhdestvenskaya et *al*. [228] comme appartenant au groupe d'espace (*$I4_132$),* et en considérant que le plomb est essentiellement sur les sites octaédriques. Cependant, les résultats de Rozhdestvenskaya sont repris par Jarosch et Zemann [9] en 1989 car certains points de l'affinement portaient à confusion. Ils montrent que la structure du grenat appartient au groupe d'espace (*$Ia\bar{3}d$)* et cet affinement est confirmé par Mills et *al.* [229] en 2010.

À ce jour, la yafsoanite sous forme pulvérulente est peu mentionnée dans la littérature. Les quelques références existantes concernent seulement la synthèse de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par réaction à l'état solide et se concentrent principalement sur les propriétés d'émission de lumière de la yafsoanite dopée avec des ions de terres rares [11,13–15]. Seule la thèse de M. Cholin [16] se concentre sur la synthèse par réaction à l'état solide de la poudre non dopée, du broyage réactif des poudres obtenues, puis de la mise en forme de ces poudres broyées par densification par frittage SPS. L'objectif est alors de chercher à obtenir une céramique transparente, et seule une céramique translucide a pu être obtenue. Cependant, cette voie solide nécessite deux étapes de calcination à 750°C, puis à 950°C pendant 2h chacune afin d'obtenir la poudre sans phase secondaire : étapes de calcination suivies d'une étape de broyage à haute énergie. Même si les grains individuels de la poudre ont une taille inférieure à 1,0 µm, celle-ci est relativement agglomérée, polydisperse et les grains sont anisotropes (le d_{50} des poudres broyées est mesuré égal à 2,9 µm).

La voie liquide semble donc une bonne alternative pour obtenir une poudre monodisperse constituée de particules submicroniques et sphériques, sans impureté ni agglomération excessive. Dans la littérature, seule la thèse de M. Cholin mentionne des essais sur l'élaboration de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation à partir de sels de nitrates de calcium $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ et d'acide tellurique $Te(OH)_6$. L'agent précipitant choisi dans ces travaux est l'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) car la présence des contre-ions NH_4^+ et HCO_3^- à la surface des grains de poudre limite l'agglomération [115]. Cet agent est par ailleurs déjà connu pour avoir été utilisé pour la co-précipitation d'autres grenats comme le YAG [111,115,230] ou LuAG [80]. Le Tableau I-3 résume les différentes données collectées concernant la yafsoanite.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau I-3 : Données collectées de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ d'après le handbook de minéralogie [231] et les fiches PDF 04-007-0234 et PDF 04-027-9455 obtenues respectivement à partir des publications de Kasper [10] et Vilesh et *al*. [232]

Formule de la structure	$Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (yafsoanite)
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	$Ia\bar{3}d$ (N°230)
Paramètre de maille a	12,578 Å
Z (nombre d'atomes par maille)	8
Volume V de la maille	1989,92 $Å^3$
Masse volumique ρ mesurée	5,09 $g.cm^{-3}$
Indice de réfraction n	1,800(5)

Les applications visées pour la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée (par substitution partielle des ions Ca^{2+} situés en site A) sont l'émission de lumière blanche au sein de diodes électroluminescentes et les processus de conversion de lumière tels que la scintillation. À ce jour dans la littérature, il n'existe que cinq références portant sur le dopage de la yafsoanite par des ions de terres rares. Les premiers travaux se concentrent sur le dopage de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par des ions de terre rares Eu^{3+} sur le site du calcium pour des propriétés de luminescence dans le rouge [11]. D'autres travaux suivent où cette fois la yafsoanite est dopée par les ions Dy^{3+} [13] et Sm^{3+} [14] couplés avec un compensateur de charge sous la forme du cation Na^+. Ces terres rares permettent de conférer au matériau une luminescence respectivement dans le jaune et le rouge. D'autres travaux se sont concentrés sur le co-dopage par Eu^{3+} et Bi^{3+} pour une luminescence vert-jaune en fonction du taux d'europium envisagé et une émission dans le rouge lorsque la longueur d'onde d'excitation est égale à 314 nm [15]. Enfin, les derniers travaux concernant le dopage de la yafsoanite se sont portés sur le dopage par des ions de terres rares Eu^{3+} afin d'obtenir la composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$:9%Eu^{3+} pour des propriétés de luminescence dans le rouge. De plus, ce phosphore a été combiné à d'autres phosphores ($BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+} et $(Ba,Sr)_2SiO_4$:Eu^{2+} qui ont respectivement des propriétés de luminescence dans le bleu et dans le vert) pour former un matériaux émettant de la lumière blanche [12].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.3.3. Système ternaire étudié : TeO_2-B_2O_3-BaO

Dans cette étude, on s'intéresse au système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui pourraient s'y dérouler, un état de l'art sera présenté sur les systèmes binaires TeO_2-B_2O_3, TeO_2-BaO et B_2O_3-BaO. Enfin, un bref état de l'art sera présenté sur le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO. Il est important de préciser ici qu'un état de l'art plus détaillé du système TeO_2-B_2O_3-BaO sera présenté dans le Chapitre IV.

I.3.3.1. Système binaire TeO_2-B_2O_3

Dans ce cas-ci, on s'intéresse tout d'abord aux verres borotellurites, appartenant au système TeO_2-B_2O_3 qui peuvent présenter un phénomène de démixtion chimique. Le système TeO_2-B_2O_3 est mentionné pour la première fois par Dimitriev et *al*. [233] en 1972 lorsque les auteurs investiguent le système ternaire TeO_2-B_2O_3-V_2O_5. L'article met seulement en évidence la possibilité de formation vitreuse sans évoquer pour autant les questions de séparation de phases. En constatant le manque de reproductibilité pour définir précisément les limites de formation du domaine vitreux, Dimitriev et Kaschieva ont alors spécifiquement étudié le système binaire TeO_2-B_2O_3 en 1975 [21], dans l'objectif de justement mieux comprendre la problématique de démixtion chimique. La Figure I-37a représente le diagramme binaire, annoncé comme étant de type eutectique, entre TeO_2 et B_2O_3. On observe un dôme (aussi appelé « *gap* » en anglais) d'immiscibilité défini entre les points 1 et 2 qui correspondent à des compositions allant de 25,5 à 92%mol en B_2O_3. Sous ce dôme, une séparation de phases se produit à l'état liquide, se caractérisant donc par un mélange stable de deux liquides immiscibles de composition chimique différentes. La trempe thermique de telles compositions du diagramme de phases conduira enfin à des échantillons démixés amorphes et opaques.

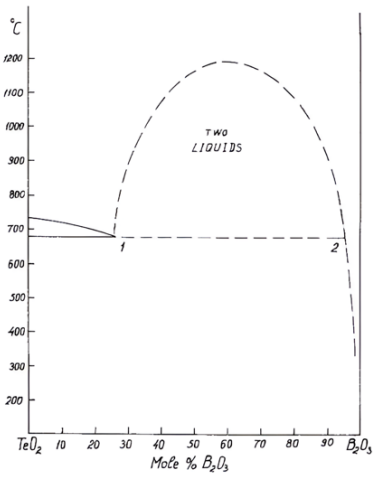


Figure I-37 : (a) Diagramme de phase binaire TeO_2-B_2O_3 avec la présence du dôme d'immiscibilité entre les points 1 et 2 pour des compositions allant de 25,5 à 92%mol B_2O_3 [21]

Par ailleurs, dans la zone du diagramme de phases plus riche en TeO_2 (typiquement pour des compositions dont la teneur est inférieure à 25,5%mol en B_2O_3), il est aussi possible d'observer des microstructures hétérogènes caractérisées par la formation de gouttes ou d'agrégats complexes dispersés dans une matrice amorphe [21]. La taille de ces particules sphériques évolue avec la composition chimique ; cette dernière augmente avec la diminution de la teneur en TeO_2 au sein du réseau. La Figure I-38 montre les micrographies électroniques de différentes compositions qui sont 96,5TeO_2-3,5B_2O_3, 94,3TeO_2-5,7B_2O_3, 88TeO_2-12B_2O_3 et

Licence CC BY-NC-ND 4.0

$85TeO_2$-$15B_2O_3$. Enfin, dans cette zone, la séparation de phases revêt alors un caractère thermodynamique métastable, et on parle alors d'immiscibilité métastable.

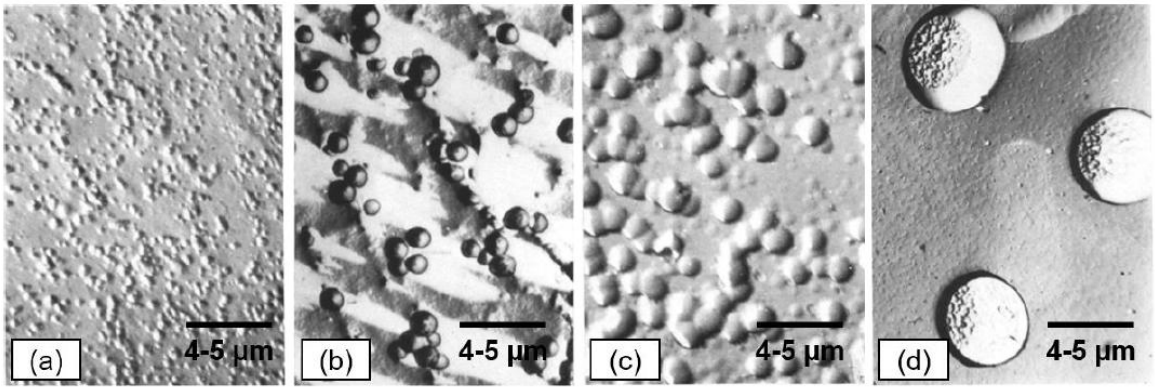


Figure I-38 : Micrographies électroniques avec une grossissement x18 000 des compositions (a) $96,5TeO_2$-$3,5B_2O_3$, (b) $94,3TeO_2$-$5,7B_2O_3$, (c) $88TeO_2$-$12B_2O_3$ et (d) $85TeO_2$-$15B_2O_3$. On observe une augmentation de la taille des particules avec la diminution de la quantité de TeO_2 (de 0,05 à 5 µm) [21]

Les auteurs Dimitriev et Kashchieva ont également montré que, pour des compositions riches en TeO_2, les particules sphériques peuvent se présenter sous forme d'agrégats (Figure I-39a) ou bien dispersés et répartis dans une matrice amorphe (Figure I-39b) [180]. La Figure montre également une micrographie MEB couplée avec une analyse dispersive en énergie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDAX) d'un agrégat dans la composition $96TeO_2$-$4B_2O_3$. Le profil de concentration montre une chute significative du signal du tellure Te ce qui suggère que les agrégats sont composés majoritairement ou totalement d'oxyde de bore B_2O_3.

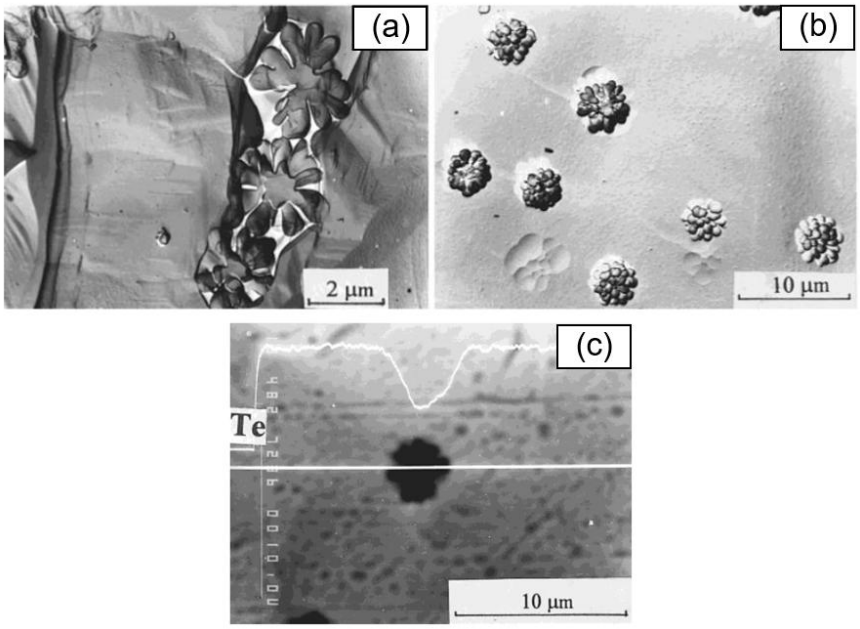


Figure I-39 : Micrographies électroniques de la composition $95TeO_2$-$5B_2O_3$ avec des agrégats (a) présents entre les cristaux de TeO_2 ou (b) dispersés dans la matrice amorphe. Micrographie électronique (MEB) couplée avec une analyse EDAX d'un agrégat dans la composition $96TeO_2$-$4B_2O_3$ [180]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

En outre, les verres TeO_2-B_2O_3 ont largement été étudiés pour leurs propriétés de protection contre les radiations ionisantes grâce à la faible variation de leurs caractéristiques structurales et optiques face à l'irradiation γ [234].

Ainsi, l'intérêt de la démixtion chimique sera de chercher à utiliser une micro/nanostructure gabarit du verre, pour pouvoir ensuite élaborer des vitrocéramiques (idéalement transparentes) par un traitement thermique approprié. Cependant, il est nécessaire de pouvoir la contrôler pour garantir une haute transparence. Il est tout à fait possible d'ajouter un troisième oxyde au système binaire TeO_2-B_2O_3 afin de travailler dans un système ternaire. Plusieurs ont déjà été étudiés, tels que TeO_2-B_2O_3-SiO_2 [235,236], TeO_2-B_2O_3-Al_2O_3 [179] ou encore le système TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3, qui a fait l'objet d'une partie de la thèse de M. Cholin [16]. L'ajout des oxydes modificateurs tels que Bi_2O_3 ou BaO permet d'améliorer la densité et les propriétés structurales et optiques. Dans le cas de l'oxyde de baryum, son ajout permet d'augmenter l'indice de réfraction et la densité du verre [237]. De plus, il a été montré par Singh et *al*. [238] que de tels verres sont de bons matériaux de protection contre les rayonnements ionisants (rayons X, gamma, alpha, neutrons) grâce à leur valeur de coefficient d'atténuation de masse. La présence de bore au sein de telles compositions vitreuses permet d'envisager d'excellentes propriétés d'atténuation du rayonnement neutron [239].

I.3.3.2. Système binaire TeO_2-BaO

Le système binaire TeO_2-BaO est mentionné pour la première fois par Berzelius [240] en 1834. Celui-ci a réussi à obtenir des verres clairs et incolores à partir de tétratellurites fondues de métaux alcalins et de baryum. En 1952, une étude des propriétés optiques est menée par Stanworth [20] sur plusieurs verres tellurites dont le système TeO_2-BaO. La cinétique de cristallisation a par ailleurs été étudiée par Nishara Begum et Rajendran [241] sur des verres du système (100-x)TeO_2-xBaO (avec x = 0,09, 0,15, et 0,22). Les auteurs ont constaté que la température de transition vitreuse T_g diminue avec l'augmentation de la quantité de BaO. Ce dernier étant un oxyde modificateur de réseau vitreux, lorsqu'il est incorporé, il initie la formation d'oxygènes non-pontants ce qui entraîne une diminution de la rigidité du réseau. L'étude menée par Eşin et *al*. [17] a montré que la stabilité thermique du verre diminue avec la quantité de BaO dans le système (100-x)TeO_2-xBaO (avec x = 0,10, 0,15 et 0,25). Ces observations sont similaires aux travaux de El Mallawany [242] et Shaaban et *al*. [243] qui ont observé une augmentation de la température T_g avec la quantité de BaO. Il ne semble donc pas exister de consensus quant au rôle joué par l'oxyde de baryum BaO. Ce dernier pourrait alors plutôt jouer un rôle probable d'oxyde intermédiaire.

Le diagramme binaire partiel comprenant la partie riche en TeO_2 (50-100%TeO_2), a été déterminé par Mishra et *al*. [244] en 2014 en utilisant l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X (Figure I-40). Cette étude a permis de mettre en évidence trois composés à fusion congruente : $BaTeO_3$ (1000°C), $BaTe_2O_5$ (658°C) et $BaTe_4O_9$ (599°C) qui sont obtenus respectivement pour les compositions 50TeO_2-50BaO, 66,67TeO_2-33,33BaO et 80TeO_2-20BaO.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

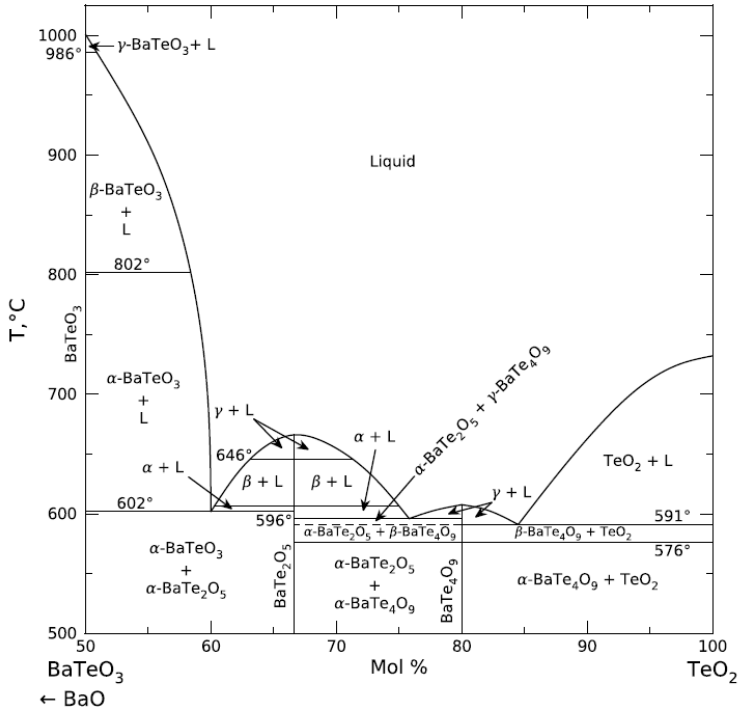


Figure I-40 : Diagramme binaire partiel du système TeO_2-BaO (avec un pourcentage molaire de TeO_2 variant entre 50 et 100%mol) [244]

Les phases $BaTeO_3$, $BaTe_2O_5$ et $BaTe_4O_9$ sont connues dans la littérature pour leurs bonnes propriétés diélectriques et peuvent être des candidats potentiels pour des applications LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics). Les travaux de Kwon et *al*. [245] sur le système binaire TeO_2-BaO a également mis en évidence une autre phase, $BaTe_2O_6$, qui possède aussi des propriétés diélectriques intéressantes. De façon générale, les phases cristallines au tellurate de baryum présentent de très faibles pertes diélectriques dans le domaine des micro-ondes (typiquement des valeurs inférieures à 4.10^{-4} pour la tangente de pertes). Les valeurs de permittivité diélectrique pour ces phases, aux fréquences micro-ondes, varient en outre de 10 à 21 selon la composition [245–247]. Le Tableau I-4 présente les propriétés diélectriques dans le domaine micro-onde pour les compositions $BaTe_4O_9$, $BaTe_2O_6$, $BaTeO_3$ et Ba_2TeO_5. Il est à noter que la phase $BaTe_2O_5$ peut facilement s'oxyder pour former la phase $BaTe_2O_6$ [245].

Tableau I-4 : Propriétés diélectriques dans le domaine micro-onde pour les compositions $BaTe_4O_9$, $BaTe_2O_6$, $BaTeO_3$ et Ba_2TeO_5 [245]

Composition	f_0 (GHz)	ε_r (à f_0)	ε_r (à 1MHz)	Facteur Qxf (GHz)
$BaTe_4O_9$	12	17,5	18	54 700
$BaTe_2O_6$	11,5	21	21	50 300
$BaTeO_3$	13	10	10	34 000
Ba_2TeO_5	12	17	17,5	49 600

Licence CC BY-NC-ND 4.0

I.3.3.3. Système binaire B_2O_3-BaO

Les premiers travaux qui font référence à quelques compositions du système binaire B_2O_3-BaO, tels que $50B_2O_3$-50BaO [248], $66,7B_2O_3$-33,3BaO [249], $60B_2O_3$-40BaO [249] et $25B_2O_3$-75BaO [250], datent de la fin du 19ème siècle. L'évolution du liquidus entre 62 et 84% de BaO dans le système binaire est étudiée pour la première fois par Guertler [251] en 1904 en se basant principalement sur l'utilisation de courbes de refroidissement. Lors d'une autre étude concernant la détermination des limites de miscibilité de l'anhydre borique et des borates à l'état fondu [252], lors de la fusion, Guertler a également observé que la fusion de l'oxyde de baryum avec B_2O_3 présent dans des proportions supérieures à un pourcentage massique de 63,2% conduisait à une séparation de phases : Guertler évoque en effet deux couches de matière distinctes.

C'est finalement en 1949 que le diagramme binaire est établi pour la première fois entièrement par Levin et McMurdie [253] en élaborant les compositions par la méthode de fusion-solidification, en réalisant une trempe thermique (Figure I-41a). Par la suite, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X et par analyse thermique. Cette étude a permis de mettre en évidence quatre composés congruents qui sont $80B_2O_3$-20BaO ($Ba_4B_2O_7$; 879 ± 5°C), $66,7B_2O_3$-33,3BaO (BaB_4O_7 ; 900 ± 5°C), $50B_2O_3$-50BaO (BaB_2O_4 ; 1095 ± 5°C) et $25B_2O_3$-75BaO ($Ba_3B_2O_6$; 1383 ± 5°C) ainsi qu'une région stable d'immiscibilité de deux liquides pour des compositions riches en B_2O_3 (compositions avec moins de 30,2% de BaO). Les travaux de Hübner [254] en 1969 sur le milieu du diagramme binaire ont permis d'identifier trois nouveaux composés, en plus de ceux déjà mentionnés auparavant, qui sont $71,4B_2O_3$-28,6BaO ($Ba_2B_{10}O_{17}$), $28,6B_2O_3$-71,4BaO ($Ba_5B_4O_{11}$) et $20B_2O_3$-80BaO ($Ba_4B_2O_7$).

Le domaine d'immiscibilité du système binaire B_2O_3-BaO a également fait l'objet d'investigation par plusieurs auteurs [255,256] dont Inoue et *al*. [257–259] qui ont réalisé des observations *in situ* par une caméra du phénomène de séparation de phases dans la composition $96B_2O_3$-4BaO (%mol) (Figure I-41b). La séparation de phases donne lieu dans un premier temps à la précipitation de grosses gouttelettes (avec une taille variant de 1,0 à 10,0 µm) proche de la surface du liquide. Il a également été observé que la séparation de phases près de l'extrémité riche en B_2O_3 du dôme d'immiscibilité est plus lente que celle d'un liquide dont la composition se situe au milieu du dôme.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

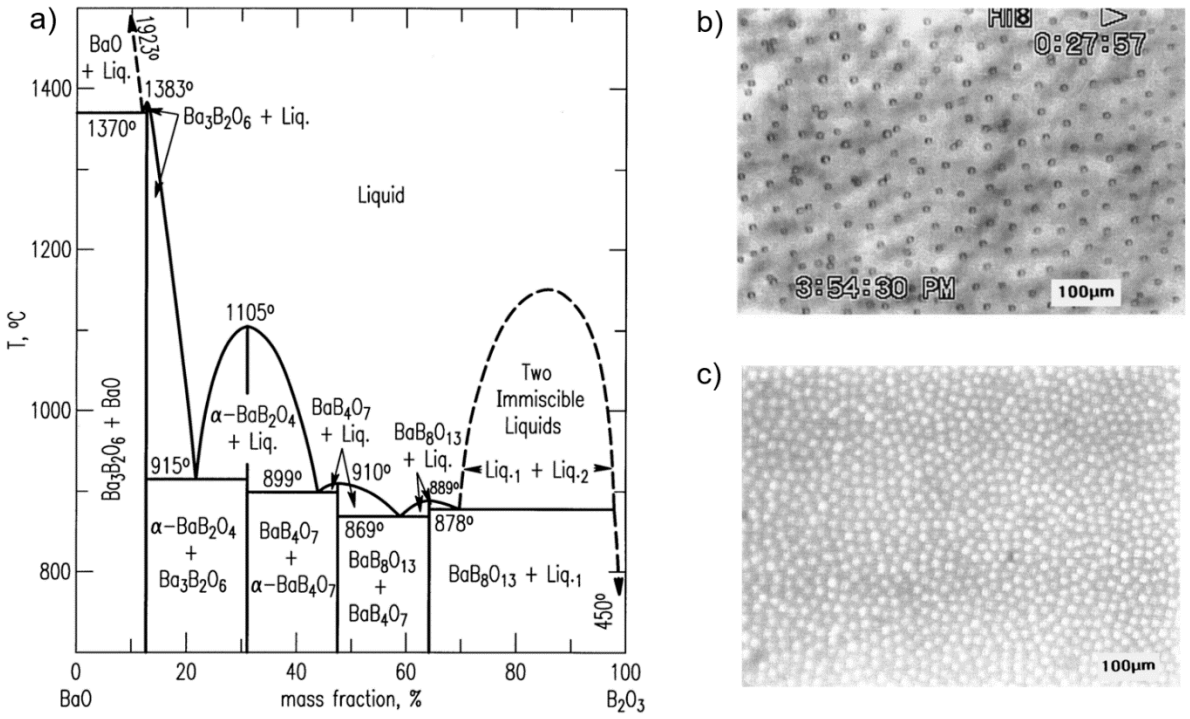


Figure I-41 : (a) Diagramme binaire du système B_2O_3-BaO [253] (b) Image de la séparation de phase dans la composition $96B_2O_3$-4BaO (%mol) obtenus grâce à une observation *in situ* par une caméra [259]. (c) Micrographie réalisée au microscope optique de la séparation de phase dans la composition $97B_2O_3$-3BaO (%mol) [259]

Parmi les compositions mentionnées auparavant, nous nous intéressons plus particulièrement à BaB_2O_4 qui possèdent deux polymorphes : α qui est la phase haute température et β pour la phase basse température. La transition polymorphique α-β, visible sur la Figure I-41a, intervient pour une température égale à 925 ± 5°C [254]. La phase en-dessous de l'isotherme à 915°C correspond en fait à la phase β et non α. Dans la littérature, les études se sont principalement concentrées sur la phase hexagonale β-BaB_2O_4 (groupe d'espace R3c) qui présente des performances notables en optique non linéaire, avec la possibilité de générer une seconde harmonique sous irradiation laser : c'est justement cette propriété qui motive précisément notre intérêt. Elle possède ainsi un grand coefficient optique non linéaire (d_{22} = 2,22 en pm/V) et un large domaine de transmission allant de 190 nm à 3,5 µm [235]. La composition B_2O_3-BaO a été l'objet des travaux de Hasegawa [260] et Kao [261]. Cette composition se trouvant à la limite du domaine vitreux dans le système binaire, il est important de noter que le protocole de synthèse utilisé a un impact sur l'obtention ou non d'une phase vitreuse. Afin d'étudier la cristallisation partielle, des traitements thermiques ont été réalisés à différentes températures avec des temps de traitement différents. Les diagrammes de diffraction des traitements thermiques sont présentés Figure I-42 et la phase cristalline correspond à la phase β-BaB_2O_4. Ces travaux montrent que le traitement thermique contrôlé employé permet d'obtenir des échantillons massifs présentant la propriété de génération de la seconde harmonique grâce à la présence de cristallites submicroniques de β-BaB_2O_4. Néanmoins, il a été observé que les cristallites formées sont peu nombreuses et la cristallisation est principalement surfacique, ce qui conduit à la diminution de l'efficacité de la génération de la seconde harmonique. De plus, augmenter le nombre de cristallites dans le matériau conduit dans le même temps à la diminution de la transparence de la vitrocéramique.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

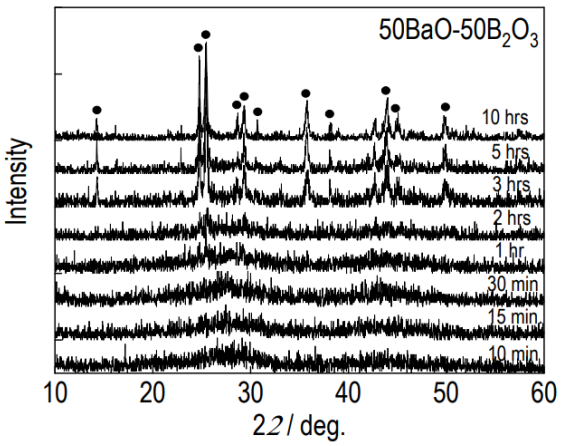


Figure I-42 : Diagrammes de diffraction de la composition $50B_2O_3$-50BaO traité thermiquement à 625°C avec des temps de traitement différents : 10 min, 15 min, 30 min, 1h, 2h 3h, 5h et 10h). Les pics de la phase β-BaB_2O_4 sont mis en évidence par les points noirs [260]

Au contraire de la phase β-BaB_2O_4, la phase hexagonale α-BaB_2O_4 (groupe d'espace $R\bar{3}c$) ne possède pas de propriétés optiques non linéaires en raison de sa centrosymétrie. Néanmoins, elle présente une grande biréfringence dans une large gamme transparente allant de 200 à 3500 nm ce qui peut en faire un excellent candidat en tant que cristal biréfringent dans les composants de polarisation optique et les séparateurs de faisceaux [262–264].

Nous nous intéressons également à la phase BaB_4O_7 qui possède aussi deux polymorphes : α-BaB_4O_7 dont la structure est monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$) et β-BaB_4O_7 avec une structure orthorhombique (groupe d'espace Pnmb). Le polymorphe α a largement été étudié comme matériau thermoluminescent pour la dosimétrie à l'état solide (et notamment la dosimétrie clinique aux rayons γ). Les travaux présents dans la littérature montrent que le dopage de cette phase par des ions de terres rares tels que Dy^{3+} [265,266], Eu^{2+}/Eu^{3+} [267,268] et Ce^{3+} [269] permet d'améliorer les propriétés thermoluminescentes.

En ce qui concerne la phase β-BaB_4O_7, découverte en 2009 par Knyrim et *al*. [270], elle n'est thermodynamiquement pas stable à pression atmosphérique. Il est nécessaire d'avoir des conditions de pression (3-7,5 GPa) et température élevées (1000-1100°C) afin de la synthétiser [270,271]. Une fois la phase synthétisée, β-BaB_4O_7 est stable jusqu'à une température de 800°C et se transforme en phase amorphe dans la gamme de température de 800 à 850°C, d'après les données de diffraction des rayons X.

I.3.3.4. Système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO

Durant mes travaux de thèse, je me suis focalisée sur le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO qui présente la particularité de l'existence d'une zone de démixtion chimique dans le diagramme. Dans la littérature, il existe quelques articles qui mentionnent ce système. Kozhukharov et *al*. [272] sont les premiers, en 1983, à présenter le diagramme ternaire avec son domaine vitreux et sa zone de séparation de phases (Figure I-43). Cependant, l'article n'apporte pas davantage d'informations.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

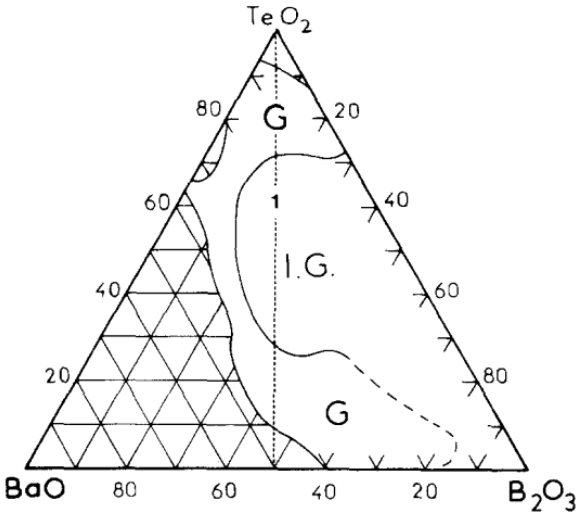


Figure I-43 : Diagramme ternaire du système TeO_2-B_2O_3-BaO. Le domaine vitreux (G : glass) et la zone de démixtion (IG : immiscibility glass) y sont présentés [272]

Senthil Murugan et *al*. [273] se sont intéressés, en 2004, à la génération de la seconde harmonique dans des verres appartenant au système TeO_2-B_2O_3-BaO et ayant subi un traitement de cristallisation partielle. Ils s'appuient sur les travaux de Kao et *al*. [261] et Hasegawa [260] sur le système binaire B_2O_3–BaO. Le traitement thermique contrôlé de la matrice vitreuse induit l'apparition de cristallites submicroniques correspondant à la phase hexagonale β-BaB_2O_4 qui présente, comme mentionné précédemment, d'excellentes performances au niveau de l'amplitude du signal de génération de la seconde harmonique. La littérature rapporte également des travaux où la phase cristalline induite est BaB_4O_7. C'est le cas de la composition $70TeO_2$-$15B_2O_3$-15BaO sur laquelle Senthil Murugan et *al*. ont travaillé. Après le traitement thermique, la vitrocéramique obtenue reste transparente et la phase monoclinique BaB_4O_7 cristallise en surface. Il est également possible de synthétiser d'autres phases dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO telles que les phases $BaTeO_3$, $BaTe_2O_5$, $BaTe_4O_9$ et $BaTe_2O_6$ qui possèdent des propriétés diélectriques pour les fréquences micro-ondes [244,245].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre II. Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre II. Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation

Ce chapitre concerne l'étude de la synthèse de poudres céramiques par co-précipitation appliquée aux matériaux tellurates de structure grenat, de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, à température ambiante. Après un bref état de l'art portant sur la synthèse par voie solide et par voie liquide de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, ce chapitre se propose de développer son argumentaire en trois parties.

L'attention se porte tout d'abord sur l'étude de l'élaboration de la poudre par co-précipitation inverse. L'étude protométrique de la neutralisation des précurseurs métalliques a été envisagée pour établir les réactions qui sont à l'œuvre lors la formation du réseau de la yafsoanite mais également de déterminer la gamme de valeurs de pH autorisant l'obtention de la phase visée sans phase secondaire avec un rendement optimal.

Le travail se poursuit dans un second temps avec l'étude de l'influence de la nature de la solution tampon et de différents paramètres de synthèse sur la pureté et les principales caractéristiques de la poudre produite. Cette partie comporte également une étude basée sur l'analyse chimique des filtrats (récupérés lors l'étape de filtration sur Büchner) et de la poudre synthétisée.

Ce chapitre s'achève par une étude complémentaire sur l'influence de la nature des précurseurs métalliques, à savoir chlorures ou acétates, en lieu et place de précurseurs nitrates.

II.1. État de l'art concernant la synthèse de grenats par voie solide et par voie liquide

II.1.1. État de l'art sur la synthèse de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par voie solide et par voie liquide

La co-précipitation est une méthode de synthèse de poudre par voie liquide qui permet d'obtenir un échantillon pulvérulent caractérisé par une granulométrie souvent submicronique et resserrée. On s'intéresse dans ce manuscrit plus précisément à la synthèse par co-précipitation inverse car elle est particulièrement adaptée à la synthèse de poudre multi-éléments (cf. Section I.2.1.2, page 39).

Dans la littérature, il est peu fait mention des conditions de synthèse exactes permettant d'obtenir de la yafsoanite par réaction à l'état solide. Kasper [10], en 1968, est le premier à fournir des informations concernant la synthèse de la yafsoanite de formule $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ et celle substituée par du cobalt sur le site du zinc et de formule $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$. L'article précise simplement qu'il est possible d'obtenir une céramique après un frittage à 1050°C pendant 1h. D'autres références bibliographiques [11,13–16] fournissent des renseignements sur le protocole de synthèse utilisé pour produire le grenat. La phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ y est obtenue par réaction à l'état solide à partir de précurseurs tels que le carbonate de calcium $CaCO_3$, l'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde de tellure TeO_2. Ces derniers sont mélangés, puis chauffés généralement en deux étapes à différentes températures : la première étape de calcination à 650°C et une seconde de consolidation/frittage à 1050-1100°C [11,13–15]. La référence la plus récente est celle de la thèse de M. Cholin [16]. Son travail de thèse s'est focalisé sur différents aspects de la synthèse par voie solide ainsi que sur la mise en forme par frittage SPS en vue de l'élaboration de céramiques translucides. Les précurseurs utilisés

Licence CC BY-NC-ND 4.0

sont les mêmes que ceux mentionnés dans les références plus anciennes concernant la voie solide [11,13–15]. Une étape de broyage réalisée à l'aide d'un broyeur planétaire est implémentée afin d'homogénéiser le mélange de poudres et de réduire la granulométrie de l'échantillon. La calcination de la poudre est réalisée en deux étapes afin de favoriser la diffusion thermique des atomes, d'obtenir la phase recherchée et de limiter le grossissement des grains qui est souvent observé lors des longs traitements thermiques à haute température. La poudre est calcinée une première fois à 750°C pendant 2h, puis elle est broyée manuellement avant d'être calcinée une seconde fois à 950°C pendant 2h. La calcination s'effectue sous air afin de garantir l'oxydation du tellure (+IV) au degré d'oxydation (+VI) et obtenir ainsi un tellurate (Équation (II.1)) :

$$3CaCO_{3(s)} + 3ZnO_{(s)} + 2TeO_{2(s)} + O_{2(g)} \rightarrow Ca_3Zn_3Te_2O_{12(s)} + 3CO_{2(g)} \qquad \text{(II.1)}$$

La Figure II-1 présente les diagrammes de diffraction de la poudre après calcination à 750°C, puis à 950°C. Au terme de la première calcination, à 750°C, les pics des phases secondaires Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914), Ca_3TeO_6 (PDF 04-007-6811) et $CaTeO_3$ (PDF 04-016-8121) sont présents. Néanmoins, ces pics ne sont plus visibles après la seconde calcination à 950°C et la seule phase obtenue correspond à la yafsoanite de formule $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$.

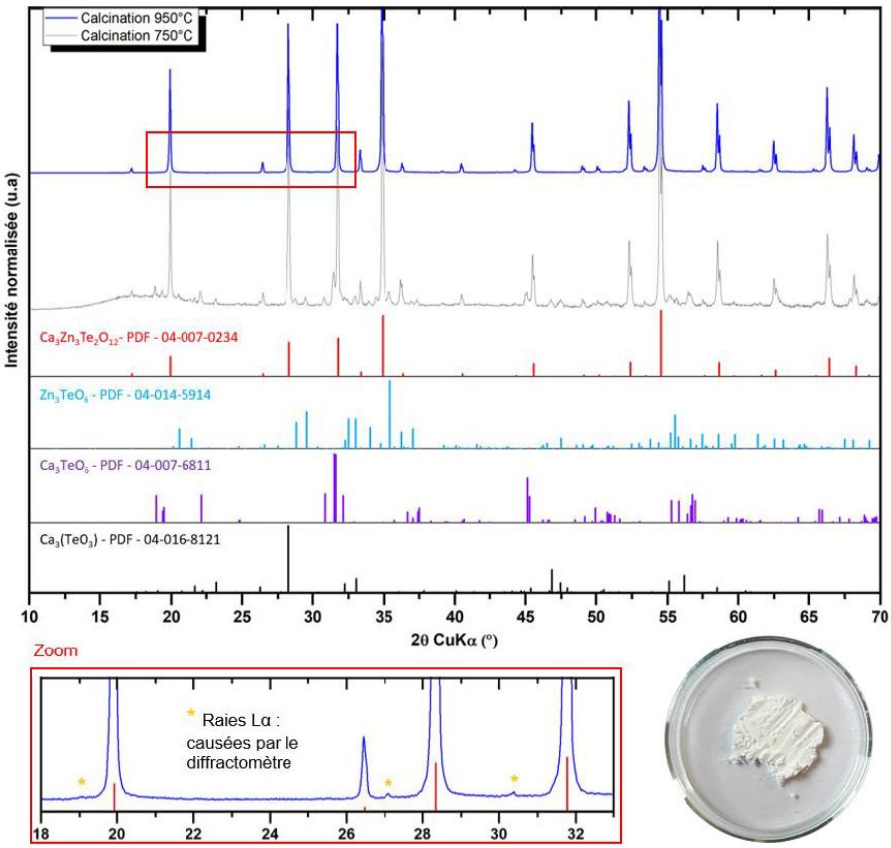


Figure II-1 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre obtenue par voie solide et calcinée à 750°C et à 950°C. Les phases cristallines indexées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914), la phase Ca_3TeO_6 (PDF 04-007-6811) et la phase $CaTeO_3$ (PDF 04-016-8121). Le zoom angulaire de 18° à 33° permet de repérer les raies correspondant à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ mais également les raies L_α générées par le tube cathodique du diffractomètre. Photographie de la poudre finale après calcination à 950°C pendant 1h d'après [16]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Cette poudre étudiée par granulométrie laser et par microscopie électronique à balayage est caractérisée par une taille des grains environ égale à 400-500 nm et constituée d'agglomérats présentant une taille moyenne nettement supérieure à 3 µm. Ces résultats ont motivé l'ajout d'une étape de broyage afin de réduire la taille des particules en deçà de 1 µm, d'homogénéiser leur forme et de faciliter l'étape de mise en forme. Ces précautions sont à garantir si l'on souhaite obtenir une céramique susceptible d'être transparente. Il est cependant à déplorer que ces étapes de broyage induisent généralement une pollution à cause notamment des billes et de la jarre en zircone. La caractérisation par granulométrie laser de la poudre finale, broyée à l'aide du broyeur planétaire, indique les valeurs $d_{50,nombre}$ = 0,1 µm et $d_{50,volume}$ = 2,9 µm.

Quelques aspects de la synthèse de la yafsoanite par co-précipitation sont également mentionnés dans la thèse de M. Cholin [16]. Les précurseurs utilisés pour la préparation de la solution cationique sont le nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, le nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$. L'agent précipitant sélectionné est l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3. La poudre est synthétisée dans l'eau à température ambiante par co-précipitation inverse, c'est-à-dire par ajout progressif de la solution cationique dans le réacteur qui contient la solution précipitante en excès. La caractérisation par diffraction des rayons X du produit filtré, lavé et séché à 90°C montre que la poudre synthétisée correspond à la phase de formule $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (Figure II-2), mélangée avec un peu de phase secondaire qui correspond à la calcite $CaCO_3$ (PDF 00-066-0867). Il est à noter que les pics de Bragg relatifs à la phase yafsoanite sont beaucoup plus larges dans le cas de la voie liquide que dans le cas de la voie solide, ce qui indique que les cristallites ou particules primaires sont beaucoup plus petits que ceux obtenus par réaction à l'état solide. Les pics de Bragg relatifs à la phase calcite sont quant à eux nettement plus fins.

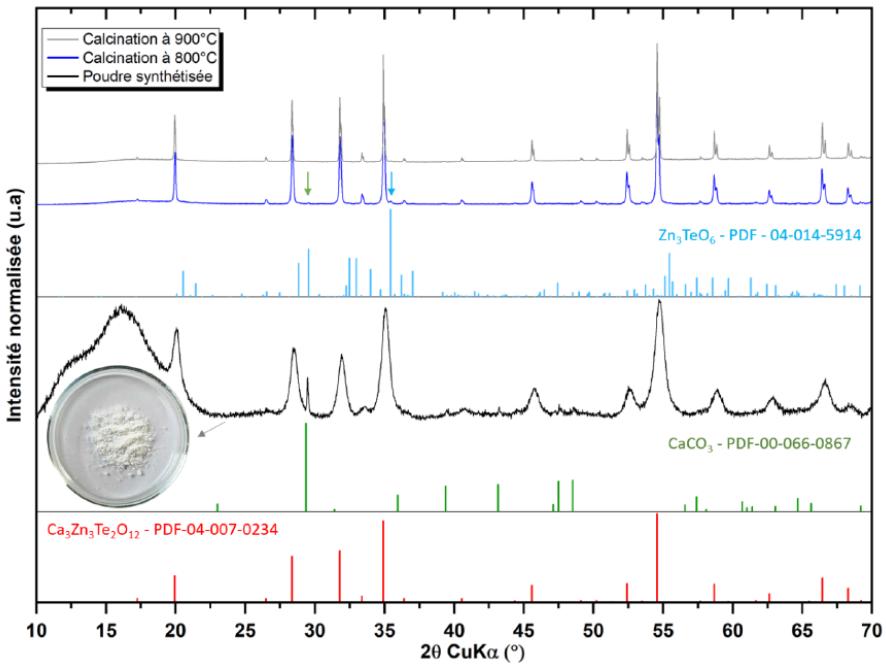


Figure II-2 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre brute synthétisée par co-précipitation inverse à température ambiante, puis calcinée à 800°C et 900°C. Les phases cristallines indexées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), la calcite $CaCO_3$ (PDF 00-066-0867) et la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914). Photographie de la poudre brute synthétisée par voie liquide. Les flèches verte et bleu correspondent respectivement au pic de Bragg le plus intense des phases calcite $CaCO_3$ et dagenaisite Zn_3TeO_6 d'après [16]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les poudres calcinées sous air pendant 1h à 800 et 900°C ont également été caractérisées par diffraction des rayons X (Figure II-2). Quelle que soit la température de calcination appliquée, la yafsoanite reste la phase majoritaire et une autre phase correspondant à la dagenaisite Zn_3TeO_6 est également détectable. Si une calcination à 800°C ne permet pas d'éliminer complètement la calcite au vu de la présence résiduelle de pics de faible intensité, une calcination à 900°C permet quant à elle de décomposer entièrement $CaCO_3$.

II.1.2. État de l'art sur la synthèse de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) par voie liquide

D'après la littérature concernant la synthèse par voie liquide d'autres grenats tels que le YAG, le choix des précurseurs concernant la solution cationique se porte préférentiellement sur des nitrates [80,119–121] bien qu'il est tout à fait possible d'obtenir un grenat à partir de chlorures [121–123], d'acétates [123] ou encore d'hydroxydes [124]. L'influence de la nature du précurseur à savoir des nitrates ou des chlorures a notamment été étudiée par Palmero et *al.* [121] en 2009 dans le cas de la synthèse du YAG avec l'ammoniaque NH_4OH comme agent précipitant. Il est à noter que, dans cette étude, la poudre brute est systématiquement amorphe après synthèse et qu'une étape de calcination est indispensable pour cristalliser la poudre. Bien que la phase cible soit obtenue dans les deux cas, une différence majeure apparaît dans l'importance de la température de calcination qu'il est nécessaire d'appliquer à la poudre en vue d'obtenir une poudre monophasée : 1350°C pendant 30 minutes pour les chlorures métalliques contre 900°C dans le cas des nitrates métalliques. Le même constat est reporté par Spina et *al*. [274] dans le cas de la synthèse du YAG à partir de chlorures métalliques d'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 comme agent précipitant. La phase est obtenue pure dès lors qu'une température de calcination de 950°C, plus basse que celle déterminée par Palmero et *al.* [121] avec de l'ammoniaque, est appliquée. De manière générale, les nitrates se décomposent thermiquement pour de plus basses températures (entre 400 et 600°C) que les chlorures qui nécessitent, quant à eux, l'emploi de températures plus élevées pour une décomposition qui n'est parfois que partielle [275].

D'après Zhang et *al.* [276], les agents précipitants usuels tels que l'ammoniaque NH_4OH et l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 peuvent également exercer une influence sur les caractéristiques de la poudre synthétisée :

- Dans le cas du YAG et de l'emploi de NH_4OH, le pH de la suspension varie énormément pendant la synthèse. Le précipité obtenu est gélatineux et présente un rétrécissement volumique important lors du séchage. La poudre est agglomérée et difficile à broyer manuellement.
- Dans le cas du YAG et de l'emploi de NH_4HCO_3, le pH de la suspension est plus stable. La poudre obtenue est moins agglomérée et on peut la broyer manuellement.

La caractérisation par diffraction des rayons X montre, que quel que soit l'agent précipitant utilisé, les poudres obtenues sont amorphes et qu'il est nécessaire de les calciner afin d'observer les premiers pics de cristallisation sur les diffractogrammes (Figure II-3). La phase recherchée est obtenue pure à 1000°C dans le cas de l'ammoniaque, tandis qu'une calcination à 900°C suffit amplement pour obtenir une phase pure dans le cas de l'hydrogénocarbonate d'ammonium.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

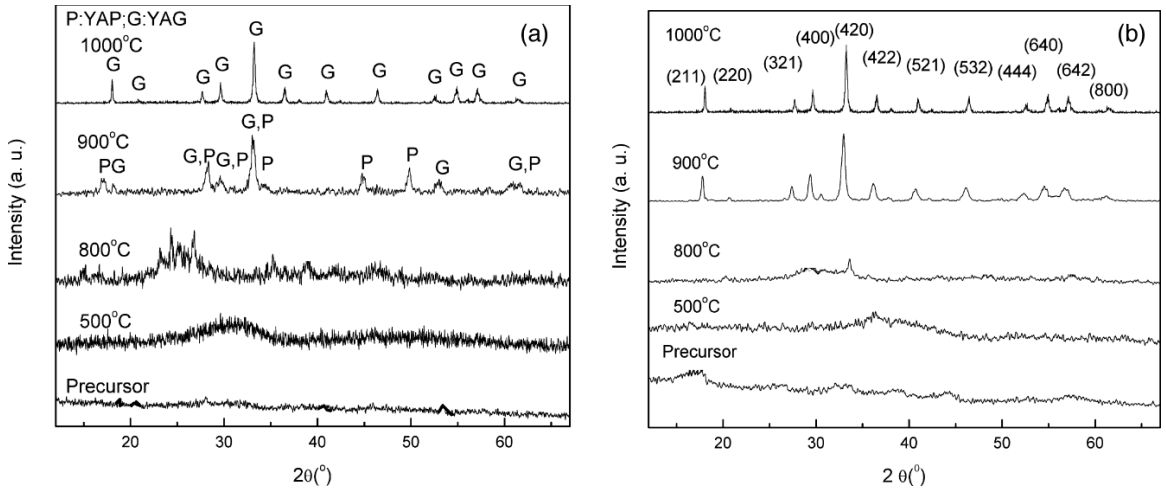


Figure II-3 : Diffractogrammes des rayons X de poudres YAG synthétisées avec (a) de l'ammoniaque NH_4OH ou (b) de l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3. Les poudres sont respectivement calcinées à 500°C, 800°C, 900°C et 1000°C pendant 2h d'après [276]

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que les poudres synthétisées avec NH_4OH ou NH_4HCO_3 se composent d'agrégats submicroniques constitués de particules primaires nanométriques. Néanmoins, les échantillons obtenus à partir de NH_4HCO_3 présentent un état d'agglomération beaucoup plus faible ainsi qu'une meilleure frittabilité permettant de favoriser la condensation par rapport à la consolidation.

Il est également fait référence dans la littérature de l'utilisation d'autres agents précipitants avec lesquels il est tout à fait possible de synthétiser un grenat par co-précipitation. La liste non exhaustive comprend notamment l'urée $CO(NH_2)_2$ [276,277] et la soude NaOH [278]. Cependant, l'élimination des ions hydroxyde OH^- et carbonate CO_3^{2-} nécessite des températures de calcination plus élevées [276]. Dans le cas de l'urée, il est ainsi nécessaire de calciner la poudre à 1300°C afin d'obtenir la phase YAG sans phase secondaire [277]. L'emploi de ces agents précipitants est alors un inconvénient si l'objectif est d'obtenir des poudres nanométriques et peu agglomérées [276]. En conclusion et dans le cas du YAG, l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 semble être le meilleur candidat pour obtenir une poudre pure et peu agglomérée.

II.2. Élaboration d'une poudre céramique tellurate par co-précipitation inverse

II.2.1. Étude protométrique de la formation du réseau du grenat tellurate $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$

Une étude protométrique de la neutralisation des précurseurs proposés par M. Cholin [16] doit être menée afin de comprendre les réactions mises en jeu lors de la formation du réseau de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. Nous étudierons, dans un premier temps, le comportement en solution aqueuse de Ca^{2+}, de Zn^{2+} et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$, puis celui du mélange stœchiométrique des trois précurseurs correspondant au rapport prévu par la formule de la yafsoanite. Dans un second temps, le comportement des paires de précurseurs Ca^{2+}/Zn^{2+}, $Zn^{2+}/Te(OH)_6$ et $Ca^{2+}/Te(OH)_6$ en solution aqueuse sera investigué afin d'interpréter convenablement le comportement du mélange de précurseurs.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.1.1. Étude du comportement de Ca^{2+}, Zn^{2+} et $Te(OH)_6$ en solution aqueuse

On étudie tout d'abord le comportement des différents précurseurs en solution aqueuse grâce à une neutralisation par un agent précipitant, ici la soude aqueuse molaire. Les solutions cationiques sont préparées à partir de nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (Sigma Aldrich, 99,0%), de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99,0%) et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (Sigma Aldrich, 99,0%). Les précurseurs sont dissous dans 30,0 mL d'eau osmosée et les concentrations choisies pour les cations Ca^{2+}, Zn^{2+} et Te^{VI+} sont respectivement égales à 0,15 mol.L^{-1} (n_{Ca} = 4,5 mmol), 0,15 mol.L^{-1} (n_{Zn} = 4,5 mmol) et 0,1 mol.L^{-1} (n_{Te} = 3,0 mmol). Une quatrième solution cationique de volume 30,0 mL est également préparée afin d'étudier le comportement en solution aqueuse des précurseurs introduits dans les proportions stœchiométriques de la yafsoanite (3:3:2). La solution précipitante, dont la concentration est égale à 1,0 mol.L^{-1}, est préparée à partir d'hydroxyde de sodium NaOH (Merck, 99,0%) et d'eau osmosée. Un pH-mètre (modèle Eutech Instruments pH 700) permet de suivre *in situ* l'évolution du pH de la solution contenue dans le bécher lors de la neutralisation. L'électrode de mesure est étalonnée grâce à des solutions tampons commerciales (OAKTON) dont les standards de pH sont égaux respectivement à 4,01, 7,00 et 10,01. Les courbes obtenues lors la neutralisation des différentes solutions cationiques par NaOH sont rassemblées dans la Figure II-4.

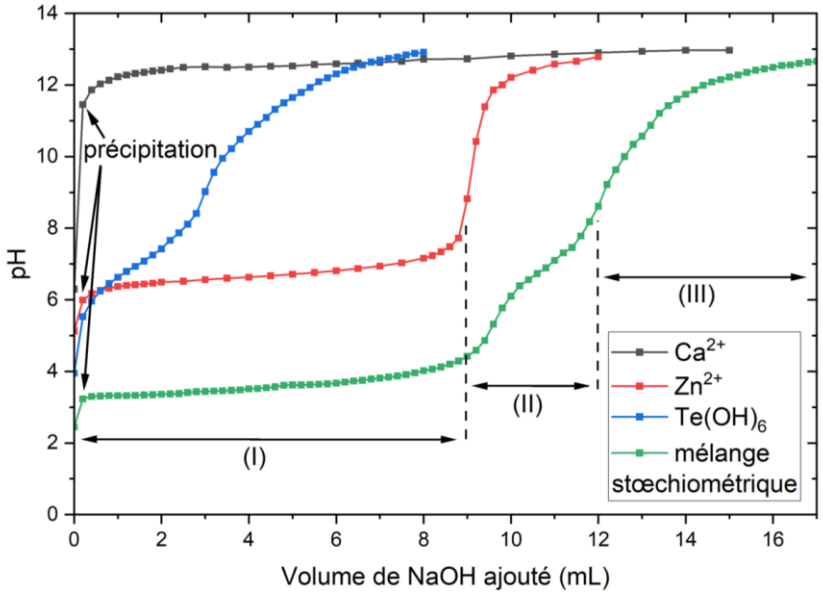


Figure II-4 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des solutions de Ca^{2+} (courbe noire), Zn^{2+} (courbe rouge), $Te(OH)_6$ (courbe bleue) et du mélange stœchiométrique (3:3:2) des trois (courbe verte) préparées respectivement à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}), $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ (0,10 mol.L^{-1}).

Afin d'analyser le comportement de chaque précurseur en solution aqueuse, une simulation de la neutralisation basée sur les mêmes concentrations que celles des suivis expérimentaux est calculée. L'Annexe C présente la suite de calculs réalisée dans le cas de l'acide orthotellurique. Afin de tracer les courbes simulées de suivi pH-métrique et de spéciation des différentes espèces, il est nécessaire de prendre en compte les constantes thermodynamiques de chaque équilibre à l'œuvre ainsi que l'expression de la loi d'action des masses, de la conservation de la matière et de l'électroneutralité du mélange réactionnel. Dans ces simulations, activité et concentration ont été assimilées malgré la concentration importante

Licence CC BY-NC-ND 4.0

des systèmes chimiques étudiées. L'autoprotolyse de l'eau, dont la réaction est présentée Équation (II.2), doit être également prise en compte :

$$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+ \qquad \log(K_e) = -14,0 \qquad (II.2)$$

a) <u>Équilibres en solution aqueuse pour les ions Ca^{2+}</u>

Pour les ions aqueux Ca^{2+}, les réactions à considérer sont les suivantes :

$$Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)^+ + H^+ \qquad \log(K_1) = -12,7 \qquad (II.3)$$

$$Ca^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(s)} + 2H^+ \qquad \log(K_2) = -22,7 \qquad (II.4)$$

b) <u>Équilibres en solution aqueuse pour les ions Zn^{2+}</u>

Pour les ions aqueux Zn^{2+}, les réactions à considérer sont les suivantes :

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H^+ \qquad \log(K_3) = -9,6 \qquad (II.5)$$

$$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_{2(s)} + 2H^+ \qquad \log(K_4) = -12,3 \qquad (II.6)$$

$$Zn^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + 3H^+ \qquad \log(K_5) = -27,6 \qquad (II.7)$$

$$Zn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+ \qquad \log(K_6) = --40,5 \qquad (II.8)$$

c) <u>Réactions pour l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$</u>

Dans le cas de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$, les réactions sont les suivantes :

$$Te(OH)_6 \rightleftharpoons TeO(OH)_5^- + H^+ \qquad \log(K_7) = -7,7 \qquad (II.9)$$

$$TeO(OH)_5^- \rightleftharpoons TeO_2(OH)_4^{2-} + H^+ \qquad \log(K_8) = -11,0 \qquad (II.10)$$

II.2.1.1.1.1. Comportement du calcium Ca^{2+} en solution aqueuse

L'étude protométrique (Figure II-4) indique que le pH de départ pour V = 0 mL est égal à 6,3 et montre que la solution de nitrate de calcium possède une acidité de départ très peu marquée. Ce n'est pas étonnant lorsque l'on considère que le pK_A du couple ($Ca^{2+}/Ca(OH)^+$) vaut 12,7 à 25°C. On n'observe pas sur la courbe de saut de pH net et abrupt vers 9,0 mL, volume correspondant à un apport d'ions hydroxyde (n_{soude} = 9,0 mmol) double par rapport à la quantité d'ions calcium Ca^{2+} (n_{Ca} = 4,5 mmol) et donc à une neutralisation présumée totale. Une faible inflexion de la courbe de pH est néanmoins visible entre 7,0 et 12,0 mL. Enfin, un début de précipitation est observé lorsque le volume de soude versé dans le mélange réactionnel est égal à 0,4 mL. Les ions Ca^{2+} en solution aqueuse sont susceptibles de former l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ selon l'Équation (II.4).

Le précipité est récupéré à la fin du titrage afin de le caractériser par diffraction des rayons X. Le résultat confirme la formation d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ ainsi qu'une autre phase correspondant à la calcite $CaCO_3$. La présence de calcite s'explique très bien par la carbonatation d'une suspension alcaline de $Ca(OH)_{2(s)}$ en présence de dioxyde de carbone CO_2 atmosphérique qui est modélisée par l'Équation (II.11).

$$Ca(OH)_{2(s)} + CO_2 \rightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O \qquad (II.11)$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La simulation du comportement des espèces à base de calcium Ca^{2+} en solution aqueuse est réalisée en parallèle afin de pouvoir suivre et interpréter ce qu'il advient dans le mélange réactionnel à mesure que le volume de soude versé et la valeur du pH augmentent (Figure II-5).

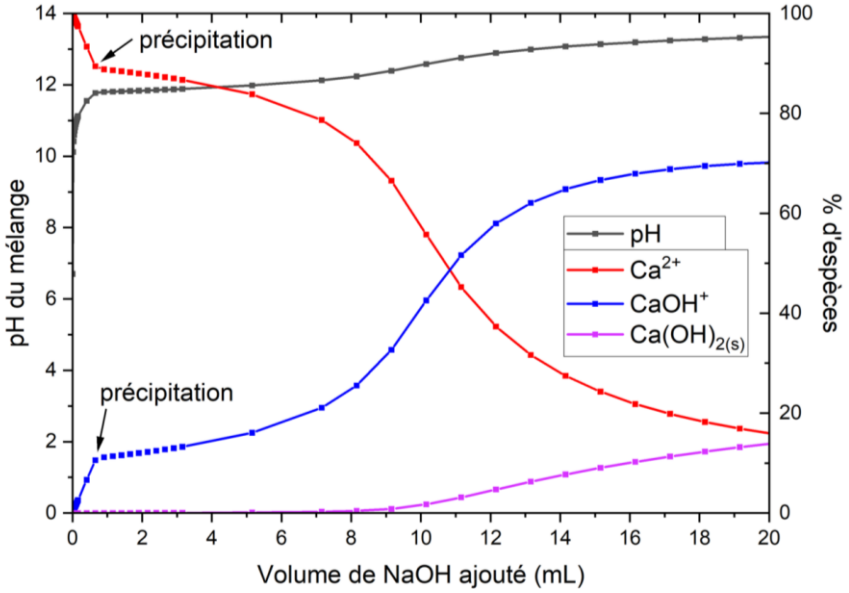


Figure II-5 : Simulation du suivi pH-métrique et de la spéciation des espèces à base de calcium dans le cas d'une neutralisation directe. Les conditions de travail sont identiques à celles du titrage réalisé expérimentalement

On observe une assez bonne concordance entre les résultats de la simulation et ceux de la neutralisation expérimentale. En effet, l'acidité de départ de la solution de nitrate de calcium dans le cas de la simulation se traduit par une valeur de pH = 6,7 très proche de celle mesurée. De plus, il n'est pas observé de variation brusque de pH vers 9,0 mL (quantité stœchiométrique d'ions hydroxyde correspondant à la stœchiométrie de $Ca(OH)_2$) mais plutôt, entre 7,0 et 12,0 mL, un saut de pH peu marqué. Ce saut correspond donc à la formation progressive de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ dans le mélange réactionnel à partir d'un volume versé de soude égal à 8,0 mL. Il est à noter que pour ce volume, le mélange réactionnel contiendrait encore 74% de calcium sous la forme d'ions Ca^{2+} et 25,5% sous la forme d'ions $CaOH^+$. À la fin du saut de pH (V = 12,0 mL), le mélange réactionnel est encore composé de 32% de Ca^{2+} et 62% de $CaOH^+$ pour seulement 6% de $Ca(OH)_{2(s)}$. Au cours de la neutralisation expérimentale, le début de précipitation est observé lorsque le volume de soude versé V = 0,4 mL. Or dans le cas de la simulation, la précipitation apparaît pour un volume V = 0,6 mL, ce qui correspond à un mélange réactionnel contenant 89% de Ca^{2+} et 11% de $CaOH^+$. À la fin de la simulation (V = 20,0 mL), il ne semble pas possible de précipiter plus de 13% du calcium présent dans la solution ce qui traduit la relative stabilité ou inertie chimique du calcium en solution aqueuse. Pour un volume de soude V = 20,0 mL, et une valeur de pH = 13,3, le mélange réactionnel contiendrait encore 17% d'espèces Ca^{2+}, 70% d'espèces $CaOH^+$ et seulement 13% de $Ca(OH)_2$, soit près de 87% du calcium sous forme soluble.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.1.1.1.2. Comportement du zinc Zn^{2+} en solution aqueuse

L'étude protométrique réalisée sur les cations Zn^{2+} (Figure II-4) montre l'allure typique de la neutralisation d'un cation métallique acide par la soude avec deux zones distinctes :

- La première zone correspond à un plateau dans le domaine acide pour un volume de soude versé compris entre 0 et 9,0 mL (n_{soude} = 9,0 mmol) au cours de laquelle le pH augmente très faiblement lorsqu'on verse de la soude dans le mélange réactionnel. On relève une valeur de pH de départ pour V = 0 mL égale à 5,1 et que la précipitation est observée dès les premières gouttes de soude versées dans le bécher (V = 0,2 mL). Le premier plateau correspondrait à la neutralisation des ions Zn^{2+} et à la formation de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$ dans la solution selon l'Équation (II.6).
- La seconde zone correspond à un plateau dans le domaine basique pour un volume de soude versé au-delà de 9,0 mL avec une faible augmentation du pH lorsque l'on verse de la soude NaOH dans le mélange réactionnel. Il s'agit d'une zone où l'excès de soude joue le rôle de pseudo-tampon.

Ces deux zones délimitent un saut de pH net et abrupt, dont le point équivalent est déterminé pour V_{eq} = 9,0 mL (pH = 9,2) et qui traduit très clairement un changement de réactif limitant. Pour $V < V_{eq}$, les ions Na^+ et HO^- sont les réactifs limitants tandis que pour $V > V_{eq}$, ce sont les ions Zn^{2+}. Une analyse par diffraction des rayons X réalisée sur le précipité récupéré à la fin du titrage montre que le précipité est cristallin et correspond à l'oxyde de zinc ZnO. La formation de ZnO en lieu et place de $Zn(OH)_2$ est connue et s'explique par un mécanisme de déshydratation *in situ* de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$ en oxyde de zinc ZnO selon (Équation (II.12)) [279,280].

$$Zn(OH)_{2(s)} \rightarrow ZnO + H_2O \qquad \text{(II.12)}$$

De la même manière que pour l'étude du calcium, nous avons réalisé une simulation simplifiée du système chimique afin de mieux appréhender le comportement en solution aqueuse des espèces à base de Zn^{2+} (Figure II-6).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

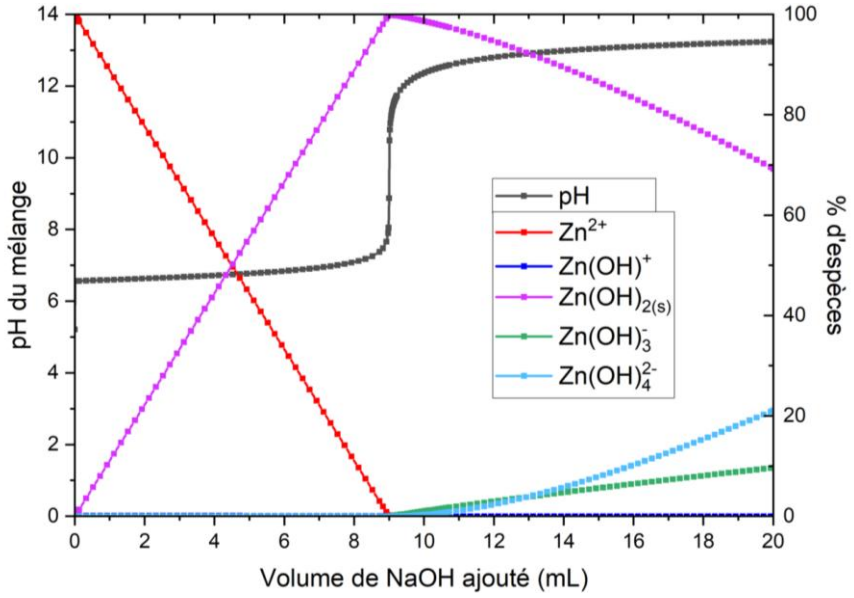


Figure II-6 : Simulation du suivi pH-métrique et de la spéciation des espèces à base de zinc dans le cas d'une neutralisation directe. Les conditions de travail sont identiques à celles du titrage réalisé expérimentalement

Les résultats de la simulation et de la neutralisation expérimentale sont tout à fait similaires avec deux zones distinctes de part et d'autre du volume équivalent V_{eq} = 9,0 mL. Il est à noter que la valeur du pH de départ est égale à 5,2 contre une valeur expérimentale de 5,1. L'ajout de la soude dans le mélange réactionnel induit une diminution de la teneur en Zn^{2+} libre et une augmentation strictement conjointe de la quantité de $Zn(OH)_{2(s)}$ en accord avec l'Équation (II.6). Le point d'équivalence est obtenu pour V_{eq} = 9,0 mL (pH = 9,2) et pour ce volume, le mélange réactionnel contient près de 100% de $Zn(OH)_{2(s)}$. Au-delà du volume équivalent, la quantité de $Zn(OH)_{2(s)}$ diminue dans le mélange réactionnel au bénéfice des espèces zincates $Zn(OH)_3^-$ et $Zn(OH)_4^{2-}$. En effet, l'hydroxyde de zinc ainsi que l'oxyde de zinc sont des espèces amphotères et qui peuvent se resolubiliser au bénéfice d'espèces chargées et solubles, c'est ce que l'on appelle la dissolution alcaline. Pour induire une précipitation quantitative et garantir un bon rendement, il est donc nécessaire de maintenir un pH proche de 9,0. À la fin de la simulation, pour un volume de soude versé V = 20,0 mL et un pH = 13,2, le mélange réactionnel contient 69% de $Zn(OH)_{2(s)}$, 10% de $Zn(OH)_3^-$ et 21% de $Zn(OH)_4^{2-}$ soit 1/3 du zinc sous forme soluble.

II.2.1.1.1.3. Comportement de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ en solution aqueuse

L'étude protométrique réalisée sur l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ est présentée Figure II-4. $Te(OH)_6$ est un diacide faible caractérisé par deux acidités dans l'eau. La différence d'acidité entre les deux acidités est suffisamment marquée ($\Delta pK_A \approx 3,3$) pour observer deux sauts de pH. La neutralisation de la première acidité (pK_{A1} = 7,7) se solde par un saut de pH observé pour un volume de soude versé V = 3,0 mL tandis que celle de la deuxième acidité (pK_{A2} = 11,0), très faible, ne se traduit que par un saut de pH de faible amplitude. Cette seconde acidité nécessite donc un excès de soude NaOH pour être neutralisée quantitativement à plus de 99% dans le cas de solutions concentrées d'acide orthotellurique.

Afin d'apporter des informations complémentaires sur les réactions mises en jeu, notamment lors de la deuxième acidité et de comprendre le comportement de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ en solution aqueuse, une simulation est réalisée (Figure II-7).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

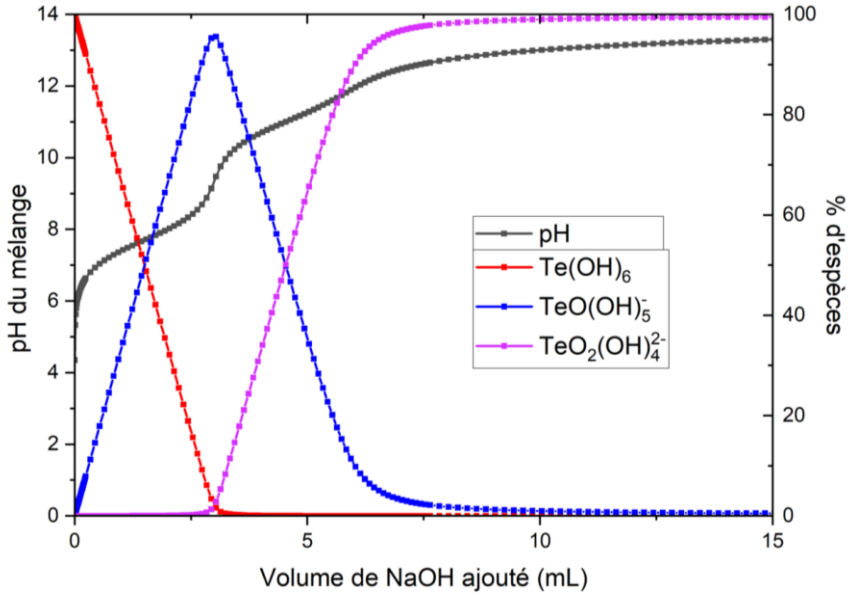


Figure II-7 : Simulation du suivi pH-métrique et de la spéciation des espèces de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ dans le cas d'une neutralisation directe. Les conditions de travail sont identiques à celles du titrage réalisé expérimentalement

Les résultats de la simulation et de la neutralisation expérimentale sont très proches. La valeur du pH de départ, ici, est égale à 4,3. L'ajout de soude dans le mélange réactionnel induit une diminution des espèces $Te(OH)_6$ et une augmentation conjointe des espèces $TeO(OH)_5^-$ jusqu'au point d'équivalence V_{eq} = 3,0 mL (pH = 9,3). À ce stade, le mélange réactionnel se répartit comme suit : encore 2% de $Te(OH)_6$, 95% de $TeO(OH)_5^-$ et 3% déjà de $TeO_2(OH)_4^{2-}$. Au-delà du point d'équivalence, la proportion de $TeO(OH)_5^-$ diminue dans le mélange réactionnel au bénéfice de celle de $TeO_2(OH)_4^{2-}$ en accord avec l'Équation (II.10). Pour un volume versé égal à 6,0 mL, le mélange réactionnel est constitué de 5% de $TeO(OH)_5^-$ et 95% de $TeO_2(OH)_4^{2-}$. Enfin, à la fin de la simulation, pour un volume V = 15,0 mL et un pH = 13,3, le mélange réactionnel tend vers 100% de $TeO_2(OH)_4^{2-}$.

II.2.1.1.1.4. Comportement du mélange Ca^{2+}, Zn^{2+} et $Te(OH)_6$ en solution aqueuse

La neutralisation des cations introduits dans les proportions stœchiométriques de la yafsoanite (3:2:2) a également été étudiée. Le suivi pH-métrique obtenu est montrée sur la Figure II-4 (courbe verte) et présente trois portions successives numérotées (I), (II) et (III). Si l'allure générale de la courbe semble s'interpréter de prime abord et grossièrement comme la contribution sommative des trois portions citées précédemment, à savoir d'abord la neutralisation de Zn^{2+}, puis celle de $Te(OH)_6$ et enfin celle de Ca^{2+}, il est à noter que la courbe verte démarre dans un domaine anormalement acide et que l'analyse mérite d'être menée plus finement.

La portion (I) se situe dans le domaine acide (valeurs de pH comprises entre 2,4 et 4,4), s'étend de 0 à 9,0 mL ($n_{(I)}$ = 9,0 mmol) et correspond à la quantité de soude qu'il serait nécessaire pour neutraliser la quantité introduite d'ions Zn^{2+}. La portion (II) est observée entre 9,0 et 12,0 mL ($n_{(II)}$ = 3 mmol), pour une gamme de pH qui varie de 4,4 à 8,6 et pourrait correspondre à la neutralisation de l'acide orthotellurique. Enfin, la dernière portion notée (III) commence à partir 12,0 mL et se poursuit jusqu'au terme du titrage sans manifester d'événement majeur sauf une très légère inflexion de l'évolution pour V = 13,5 mL.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Il est important de relever que deux points d'équivalence sont clairement exploitables sur la courbe de titrage : le premier est obtenu pour un volume $V_{eq,1}$ proche de 9,5 mL tandis que le deuxième survient pour un volume proche de $V_{eq,2}$ = 12,2 mL. La comparaison du suivi pH-métrique du mélange des trois précurseurs avec celui des précurseurs seuls montre clairement que le mélange cationique est initialement plus acide. Pour V = 0 mL, on note en particulier pour le mélange une valeur de pH = 2,4 tandis que les valeurs de pH des solutions de précurseurs Ca^{2+}, Zn^{2+} et $Te(OH)_6$ sont respectivement égales à 6,3, 5,1 et 3,9. On observe donc une nette augmentation de l'acidité du mélange cationique et ce point sera explicité par la suite de cette partie.

L'apparition d'un trouble dans la solution cationique est observée dès les premières gouttes de soude versées (V = 0,2 mL). Le précipité est récupéré à la fin du titrage, lavé à l'eau et à l'éthanol puis séché à 90°C sous air afin d'être analysé par diffraction des rayons X (Figure II-8). L'analyse DRX est conduite sur le diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'un tube en cuivre dont la longueur d'onde λ_{Cu} est égale à 1,5406 Å. Il est possible d'observer sur les diagrammes de diffraction des résidus de la raie K_β et du tungstène à cause du tube. Les analyses sont réalisées avec un montage Bragg-Brentano (θ-θ : échantillon fixe) qui est équipé de fentes de divergence, d'un couteau motorisé et d'un détecteur en discrimination d'énergie. Avec ce diffractomètre, il est possible d'analyser des échantillons sous forme de poudre ou de massif. Les mesures sont réalisées sur une plage allant de 10° à 70° en 2θ et avec un pas de 0,02°/s. La Figure II-8 montre que les phases cristallines présentes correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), en proportion ultra majoritaire, et à la calcite $CaCO_3$ (PDF 00-001-0837), en faible proportion.

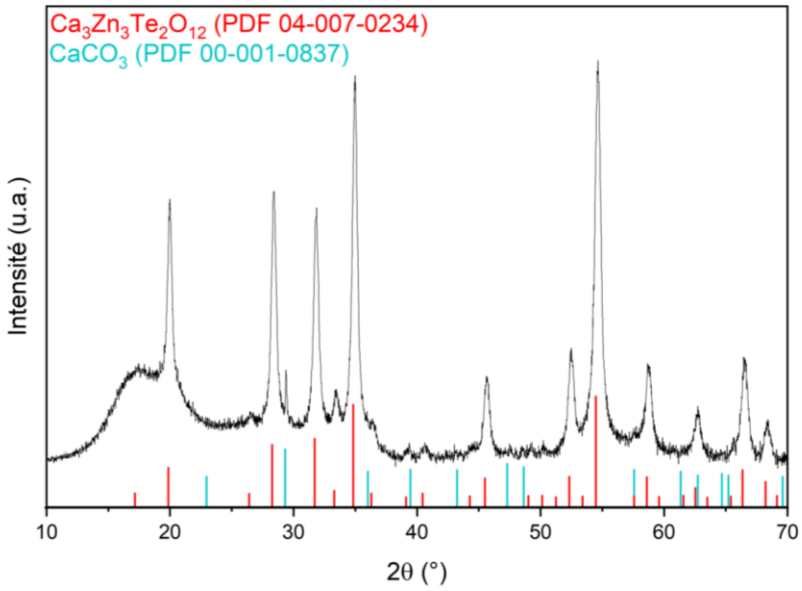


Figure II-8 : Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré à la fin du titrage de ($3Ca^{2+}$:$3Zn^{2+}$:$2Te(OH)_6$). Les phases correspondent respectivement à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la calcite $CaCO_3$ (PDF 00-001-0837)

Il est difficile de comprendre les réactions impliquées et d'interpréter les trois portions observées sur le suivi pH-métrique de la neutralisation du mélange stœchiométrique (3:3:2) en se basant uniquement sur le comportement des précurseurs pris séparément. Afin de mieux investiguer ces mécanismes, le comportement des précurseurs solubilisés par paires (Ca^{2+}/Zn^{2+}, Zn^{2+}/$Te(OH)_6$ et Ca^{2+}/ $Te(OH)_6$) est maintenant étudié.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.1.2. Étude du comportement en solution aqueuse des paires de précurseurs

Cette partie, découpée en trois sections, se concentre sur l'étude du comportement des paires de précurseurs (Ca^{2+}/Zn^{2+}, $Zn^{2+}/Te(OH)_6$ et $Ca^{2+}/ Te(OH)_6$) en solution aqueuse.

II.2.1.2.1. Comportement de la paire Ca^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse

La Figure II-9 présente le suivi pH-métrique de la neutralisation d'une solution cationique préparée à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) par de la soude NaOH (1,0 mol.L^{-1}). Afin de mener l'interprétation, nous avons également superposé à la neutralisation du mélange la courbe de titrage correspondant au nitrate de zinc seul pour une même concentration en zinc (courbe bleue).

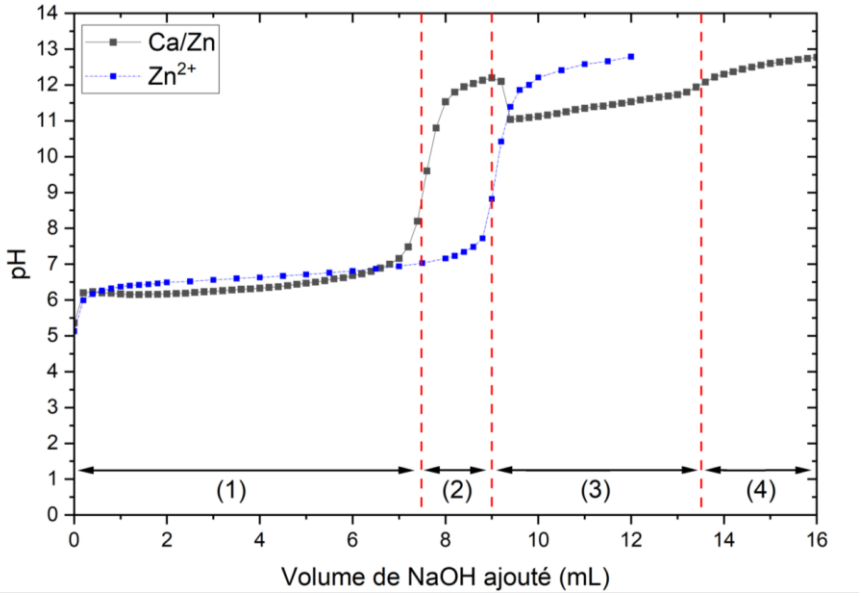


Figure II-9 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des solutions cationiques Ca/Zn préparée à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) (courbe grise) et Zn^{2+} seul préparée à partir de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) (courbe bleue)

Une analyse par DRX réalisée sur le précipité récupéré à la fin de la neutralisation permet de nous informer la formation de la phase $Ca(Zn(OH)_3)_2{\cdot}2H_2O$ (PDF 04-012-2175) (Figure II-10).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

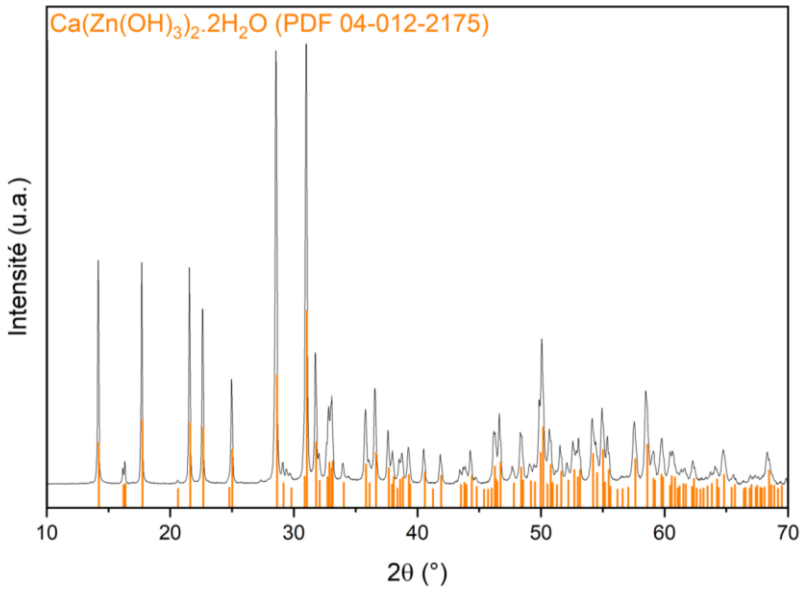


Figure II-10 : Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré à la fin de la neutralisation de la solution cationique Ca/Zn par la soude NaOH. La phase correspond à $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O$ (PDF 04-012-2175)

Sur la Figure II-9, quatre zones, libellées (1), (2), (3) et (4), sont discernables. La zone (1) s'étend de 0 à 7,5 mL pour une gamme de pH comprise entre 5,3 et 8,2. Le fait que les courbes noire et bleue se superposent dans la zone (1) montre que l'acidité de Zn^{2+} en solution n'est pas affectée par la présence des ions Ca^{2+}. Le volume versé égal à 7,5 mL correspond à une quantité de soude $n_{(1)}$ = 7,5 mmol. Il est à noter qu'un précipité apparaît dès les premières gouttes (V = 0,2 mL, pH = 6,2). Si on se base sur le seul comportement des ions Zn^{2+} en solution aqueuse (courbe bleue), on s'attend à ce qu'à la fin du premier plateau (V = 9,0 mL) 100% de Zn^{2+} soit converti en $Zn(OH)_2$. Or, dans le cas présent, le premier plateau (zone (1)) se termine pour un volume de soude versé V = 7,5 mL ce qui correspondrait à un taux de conversion équivalent de 83% des ions Zn^{2+} dans le mélange réactionnel. D'après la littérature [281,282], dans un milieu alcalin riche en ions nitrate, Zn^{2+} est susceptible de former un sel basique lamellaire de composition $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ selon l'Équation (II.13). Pour information, la teneur en ions nitrate dans le mélange est de 0,6 mol.L^{-1}.

$$5Zn^{2+} + 8HO^- + 2NO_3^- + 2H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \qquad \text{(II.13)}$$

La formation de ce sel basique lamellaire, si elle est avérée, se caractériserait par un taux de conversion du zinc par rapport à la quantité d'ions hydroxyde délivrés par la soude de 80%. Un tel taux coïncide donc assez bien avec la fin de la zone (1). Le saut de pH correspondant à la fin de la zone (1) traduirait donc la fin de la formation d'un composé basique lamellaire de formule probable $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ mais que nous n'avons cependant pas cherché à isoler.

La zone (2) s'étend de 7,5 mL à 9,0 mL correspondant à une quantité équivalente de soude $n_{(2)}$ = 1,5 mmol pour une gamme de pH allant de pH = 8,2 à un pH = 12,2. Nous pouvons interpréter cette zone comme la substitution des ions nitrate par des ions hydroxydes au sein de la structure du sel basique lamellaire selon l'Équation (II.14). Pour un pH = 12,2 et un volume total de NaOH ajouté à 9,0 mL, la conversion de l'ensemble du zinc en solution aqueuse atteindrait alors 100%.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

$$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 2HO^- \rightarrow 5Zn(OH)_2 + 2NO_3^- + 2H_2O \quad \text{(II.14)}$$

La zone (3), qui s'étend de 9,0 mL à 13,5 mL, soit une quantité de soude versée $n_{(3)}$ = 4,5 mmol, débute par une chute du pH. Le calcium seul ne subissant que difficilement l'hydrolyse, nous en déduisons que l'hydroxyde de zinc sous l'effet de la présence du calcium et de l'alcalinité ambiante se transforme en zincate de calcium de formule $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Équation (II.15)) conformément au résultat de l'analyse par diffraction (Figure II-10).

$$Ca^{2+} + 2Zn(OH)_2 + 2HO^- + 2H_2O \rightarrow Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O \quad \text{(II.15)}$$

Enfin la dernière zone libellée (4), pour des valeurs de pH supérieures à 12,0, correspond à un excès de soude qui n'induit plus aucune action ni transformation des produis formés.

Cette première étude croisée montre que les deux précurseurs présentent une certaine affinité réciproque et que la courbe verte de la Figure II-4 ne peut plus être interprétée comme la simple superposition du comportement singulier de chacun des précurseurs présents.

II.2.1.2.2. Comportement de la paire Zn^{2+} et $Te(OH)_6$ en solution aqueuse

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement en solution aqueuse du zinc Zn^{2+} et du tellure $Te(OH)_6$. La Figure II-11 présente le suivi pH-métrique de la neutralisation d'une solution cationique préparée à partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ (0,05 mol.L^{-1}) par de la soude NaOH (1,0 mol.L^{-1}).

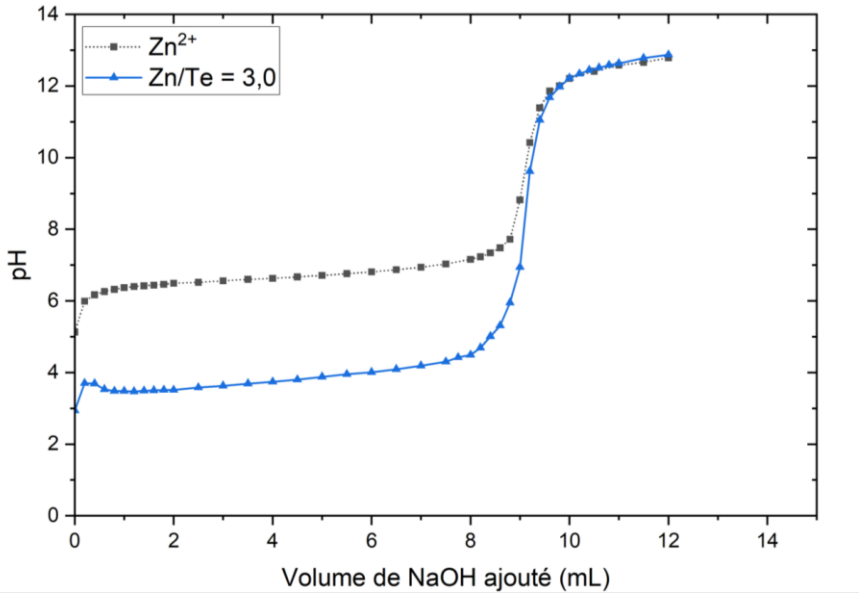


Figure II-11 : Suivi pH-métrique de la neutralisation de solutions cationiques préparées à partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ (0,05 mol.L^{-1}) selon un rapport Zn/Te = 3,0 (courbe bleue). La courbe noire représente la courbe de titrage de Zn^{2+} seul

L'étude se concentre tout d'abord sur la courbe Zn/Te = 3,0 (courbe bleue) dont le tracé est similaire à la courbe obtenue après le titrage des ions Zn^{2+} seuls (courbe noire) si l'on se focalise sur la présence d'un unique saut de pH net et abrupt pour un volume versé de soude identique V_{eq} = 9,0 mL. La différence marquante entre les courbes de neutralisation des ions Zn^{2+} seuls et celle du mélange Zn/Te = 3,0 se situe dans l'abaissement significatif de la valeur du pH de départ qui est respectivement égale à 5,1 et 2,9 et celui de la hauteur du plateau clairement abaissée de plus de deux unités logarithmiques.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Nous avons pu précédemment constater que l'acidité des précurseurs de zinc et de tellure était voisine et on s'attendrait donc dans un modèle simplifié à neutraliser simultanément les deux précurseurs du mélange ce qui se traduirait par l'existence d'un seul et unique saut de pH correspondant au volume de soude nécessaire pour neutraliser les deux acidités du zinc et à la première acidité de l'acide orthotellurique soit une quantité totale de 13,5 mmol d'ions hydroxyde ou encore un volume équivalent total tel que V_{eq} = 13,5 mL. Or, il n'en est rien dans le cas du mélange et on enregistre bien un unique saut de pH pour V_{eq} = 9,0 mL comme si on ne dosait que le précurseur de zinc.

De même, il est possible d'estimer l'impact sur le pH de l'ajout d'un acide supplémentaire lorsque ce dernier est de même force, de concentration voisine et peu dissocié que celui initialement présent :

- Soit un acide faible AH en solution aqueuse tel que pK_A = 7,0 et C = 0,15 mol.L^{-1} : dans un milieu suffisamment acide ($pH \leq 6{,}5$), on a $h \approx [A^-]_{eq}$

$$\text{avec } [A^-]_{eq} = \frac{K_A}{K_A+h} \cdot C \approx \frac{K_A}{h} \cdot C \; si \; pH \leq pK_A - 1 = 6{,}0$$

$$\text{d'où } h \approx \sqrt{K_A \cdot C} = 1{,}2 \cdot 10^{-4} \; mol \cdot L^{-1} \text{ et } \boldsymbol{pH = 3{,}92} < pK_A - 1 = 6{,}0$$

- Soient le mélange de deux acides faibles AH et BH de force voisine pK_A = $pK_A{}'$ = 7,0 et à la concentration respective C = 0,15 mol.L^{-1} et C' = 0,05 mol.L^{-1} : dans un milieu suffisamment acide ($pH \leq 6{,}5$), on a $h \approx [A^-]_{eq} + [B^-]_{eq}$

$$\text{avec } [A^-]_{eq} = \frac{K_A}{K_A+h} \cdot C \approx \frac{K_A}{h} \cdot C \; si \; pH \leq pK_A - 1 = 6{,}0$$

$$\text{et } [B^-]_{eq} = \frac{K_A{}'}{K_A{}'+h} \cdot C' \approx \frac{K_A{}'}{h} \cdot C' \; si \; pH \leq pK_A{}' - 1 = 6{,}0$$

$$\text{d'où } h \approx \sqrt{K_A \cdot C + K_A{}' \cdot C'} = 1{,}4 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$$

$$\text{et } \boldsymbol{pH = 3{,}85} < pK_A - 1 = 6{,}0$$

On constate que le renforcement d'acidité n'abaisse la valeur du pH que de moins de 0,1 unité logarithmique.

L'important renforcement de l'acidité que nous observons dans le cas du mélange Zn/Te = 3,0 et le maintien du même volume équivalent que pour le précurseur de zinc seul ne peuvent se justifier que par le concours synergique des deux précurseurs selon le rapport stœchiométrique spécifiquement considéré à savoir Zn/Te = 3,0.

L'acidité initiale du mélange nous informe que la synergie s'opère spontanément dans l'eau même si la réaction entre les deux précurseurs est équilibrée. En effet, une interaction totale libérerait une quantité importante de protons à savoir 9,0 mmol soit une concentration en protons de 0,3 mol.L^{-1} et imposerait une valeur de départ de l'ordre de pH = 0,5.

En résumé, une espèce mixte et soluble, comparable à un acide faible mais présentant une acidité plus forte que celle de ses précurseurs constitutifs pris séparément se forme en solution aqueuse et se trouve en équilibre dans une certaine proportion avec ses ions (ou molécules) constitutifs. La neutralisation alcaline du mélange entraîne alors la précipitation de ce composé mixte menant à la dagenaisite de formule Zn_3TeO_6 présentant la même stœchiométrie en zinc et en tellure que le précurseur mixte à savoir Zn/Te = 3,0.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Cette assertion que nous soutenons nécessite l'étude d'un faisceau de suivis pH-métriques obtenus pour différents taux d'acide orthotellurique. Pour vérifier la validité de ce scénario, nous avons réalisé des mélanges de précurseurs dans des proportions variées et réalisé le suivi pH-métrique de leur neutralisation. La Figure II-12 présente les courbes de titrages obtenues pour la neutralisation de 30,0 mL d'une solution cationique préparée à partir de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et différents taux de $Te(OH)_6$ (Zn/Te = 1,0 / 1,5 / 3,0 / 6,0), ainsi que la courbe de titrage de Zn^{2+} seul (courbe noire) par de la soude NaOH (1,0 mol.L^{-1}).

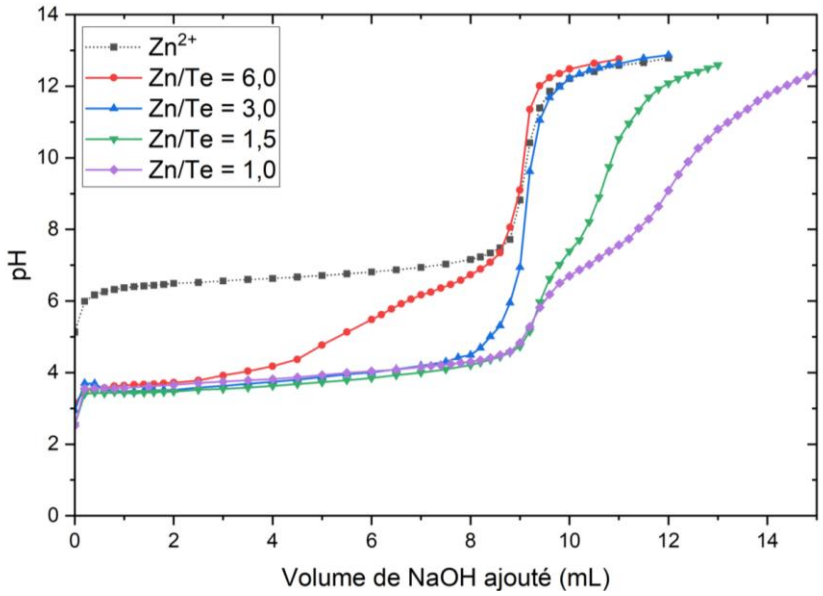


Figure II-12 : Courbes de titrage de solutions cationiques préparées à partir de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et différents taux de $Te(OH)_6$: Zn/Te = 6,0, 3,0, 1,5 et 1,0. La courbe noire représente la courbe de titrage de Zn^{2+} seul

Les informations (quantités de matière, pH de départ) relatives aux différents mélanges sont par ailleurs répertoriées dans le Tableau II-1. La solution cationique préparée à partir de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ possède une valeur de pH initiale égale à 5,1. Si l'on compare cette valeur à celle des solutions cationiques pour différents ratios Zn/Te, nous remarquons un très net abaissement du pH. En effet, les valeurs de pH pour les rapports Zn/Te = 6,0, Zn/Te = 3,0, Zn/Te = 1,5 et Zn/Te = 1,0 sont respectivement égales à 3,1, 2,9, 2,5 et 2,5. On observe ainsi un abaissement monotone du pH jusqu'à la valeur stationnaire pH = 2,5 à mesure que la quantité d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ augmente. Il faut également noter que la précipitation se produit dans chacun des mélanges lorsqu'un volume V = 0,2 mL de soude NaOH est versé dans le mélange réactionnel.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau II-1 : Nombre de moles (exprimé en mmol) pour les ions Zn^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ et valeurs du pH avant le début du titrage pour chaque rapport Zn/Te

Rapport $Zn^{2+}/Te(OH)_6$	$n(Zn^{2+})$ (mmol)	$n(Te(OH)_6)$ (mmol)	pH (à V = 0 mL)
Zn^{2+}	4,5	0,0	5,1
Zn/Te = 6,0	4,5	0,75	3,1
Zn/Te = 3,0	4,5	1,5	2,9
Zn/Te = 1,5	4,5	3,0	2,5
Zn/Te = 1,0	4,5	4,5	2,5

On s'intéresse désormais à la courbe Zn/Te = 1,0 (courbe mauve) qui présente trois zones séparées par deux sauts de pH nets. La première zone de la courbe correspond à un plateau compris entre 0 et 9,0 mL (n_{soude} = 9,0 mmol) dans le domaine acide. La seconde zone est observée entre 9,0 et 12,0 mL (n_{soude} = 3,0 mmol) et enfin, la dernière zone débute à partir 12,0 mL. Le premier saut de pH correspond à un volume équivalent V_{eq} = 9,1 mL (pH = 5,2) tandis que le deuxième est observé pour un volume équivalent V_{eq} = 12,0 mL (pH = 9,0). Il est à noter que la courbe Zn/Te = 1,0 est très similaire à la courbe Zn/Te = 1,5 (courbe verte) qui présente également trois zones distinctes et deux sauts de pH. Dans le cas de Zn/Te = 1,5, la première zone est identique à celle observée sur la courbe Zn/Te = 1,0. La seconde zone est plus réduite que sur la courbe Zn/Te = 1,0 et s'étend entre 9,0 et 10,6 mL (n_{soude} = 1,6 mmol) tandis que la dernière zone débute à partir de 10,6 mL. En ce qui concerne les points d'équivalence, le premier est observé pour un volume équivalent V_{eq} = 9,2 mL et le deuxième pour un volume équivalent V_{eq} = 10,5 mL (pH = 9,0).

Par rapport à la courbe de référence (Zn/Te = 3,0) étudiée précédemment, nous sommes en train d'analyser et neutraliser des mélanges présentant vraisemblablement un excès d'acide orthotellurique. Le même raisonnement peut être tenu quelle que soit la courbe (verte ou mauve). En se basant sur la neutralisation du mélange correspondant à la courbe mauve (Zn/Te = 1,0), nous constatons qu'au terme de la première neutralisation à V_{eq} = 9,0 mL, il y a ensuite neutralisation d'un composé acide dont les caractéristiques sont identiques à celles de l'acide orthotellurique (deux inflexions dont la première plus marquée indique à la demi-équivalence une valeur de pH = pK_{A1}). Cette neutralisation implique n_{soude} = 3,0 mmol d'ions hydroxyde et laisse penser qu'il y a donc 3,0 mmol d'acide orthotellurique libre dans le mélange après la première neutralisation or nous avons introduit au total 4,5 mmol de nitrate de zinc et 4,5 mmol d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$. Nous en déduisons par différence que 1,5 mmol d'acide orthotellurique a bien préalablement réagi avec le nitrate de zinc au cours de la première neutralisation conformément à ce que nous avons présumé dans la section précédente. Pour valider une seconde fois ce modèle, nous pouvons également nous baser sur l'étude de la courbe verte (Zn/Te = 1,5) qui contient 4,5 mmol de nitrate de zinc et 3,0 mmol d'acide orthotellurique. La moitié de l'acide orthotellurique (1,5 mmol) est incorporée au composé mixte au fur et à mesure de la première neutralisation et il en reste donc autant sous forme de molécules libres. Cette quantité d'acide orthotellurique nécessite 1,5 mL de soude soit n_{soude} = 1,5 mmol pour être neutralisée (première acidité seulement) conformément à ce que l'on mesure expérimentalement.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Ces résultats tendent à accréditer le rapport privilégié (Zn/Te = 3,0) selon lequel les deux précurseurs semblent spontanément réagir l'un avec l'autre dans le rapport (3:1), puis sous contrainte d'une neutralisation alcaline précipiter pour donner une phase solide présentant le même rapport stœchiométrique.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la situation d'un mélange réactionnel déficitaire en acide orthotellurique. Dans un tel cas de figure, en se basant sur notre hypothèse, nous devrions pouvoir mettre en évidence deux neutralisations distinctes par ordre décroissant d'acidité à savoir d'abord celle qui entraîne la précipitation du composé mixte (dont la proportion est limitée par la teneur en acide orthotellurique) suivie de celle de l'hydroxyde zinc.

La courbe Zn/Te = 6,0 (courbe rouge) présente également trois zones distinctes : une première zone entre 0 et 4,5 mL (n_{soude} = 4,5 mmol), une deuxième zone entre 4,5 et 9,0 mL (n_{soude} = 4,5 mmol) et enfin, la dernière zone au-delà de 9,0 mL. Deux sauts de pH sont également observés. Néanmoins, en ce qui concerne le premier saut de pH, il est difficile de déterminer un volume équivalent avec exactitude car l'augmentation du pH est progressive. Le deuxième saut de pH intervient pour un volume équivalent V_{eq} = 9,0 mL (pH = 9,0). N'ayant introduit que 0,75 mmol d'acide orthotellurique et 4,5 mol de nitrate de zinc dans le système, et gardant à l'esprit que le précurseur mixte et le précipité répondent à un rapport Zn/Te = 3,0, il ne peut être engagé que 2,25 mmol de zinc correspondant à 3×0,75 = 2,25 mmol d'acide orthotellurique et une quantité double de 4,5 mmol d'ions hydroxyde dans cette première neutralisation. Ceci implique que la seconde neutralisation concerne la quantité de nitrate de zinc de 2,25 mmol restante et donc 2×2,25 = 4,5 mmol d'ions hydroxyde soit 4,5 mL de soude conformément à ce que le suivi pH-métrique indique. Cette interprétation est renforcée par l'analyse DRX du précipité récupéré en fin de neutralisation et qui montre la présence simultanée d'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-036-1451) et de dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145). La phase dagenaisite Zn_3TeO_6 est formée pour chaque rapport Zn/Te selon l'Équation (II.16) et les accolades signifient pour cette étude que les précurseurs interagissent préalablement.

$$\{3Zn^{2+} + Te(OH)_6\} + 6HO^- \rightarrow Zn_3TeO_6 + 6H_2O \qquad \text{(II.16)}$$

ou selon la séquence hypothétique :

1. ***Formation de l'entité mixte via l'établissement de liaisons hydrogène ou ligands ($H_3O_2^-$) :***

$$3[Zn(H_2O)_6]^{2+} + Te(OH)_6 \rightleftharpoons [Zn_3Te(H_3O_2)_6]^{6+}$$

2. ***Neutralisation de l'entité mixte :***

$$[Zn_3Te(H_3O_2)_6]^{6+} + 6HO^- \rightarrow Zn_3Te(OH)_{12} + 6H_2O$$

3. ***Déshydratation in situ du composé hydroxylé pour former la dagenaisite :***

$$Zn_3Te(OH)_{12} \rightarrow Zn_3TeO_6 + 6H_2O$$

Les pics de la phase ZnO ne sont observés que dans le cas du précipité formé pour le rapport Zn/Te = 6,0. Le diagramme de diffraction du précipité formé (Zn/Te = 6,0) est présenté ci-après sur la Figure II-13.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

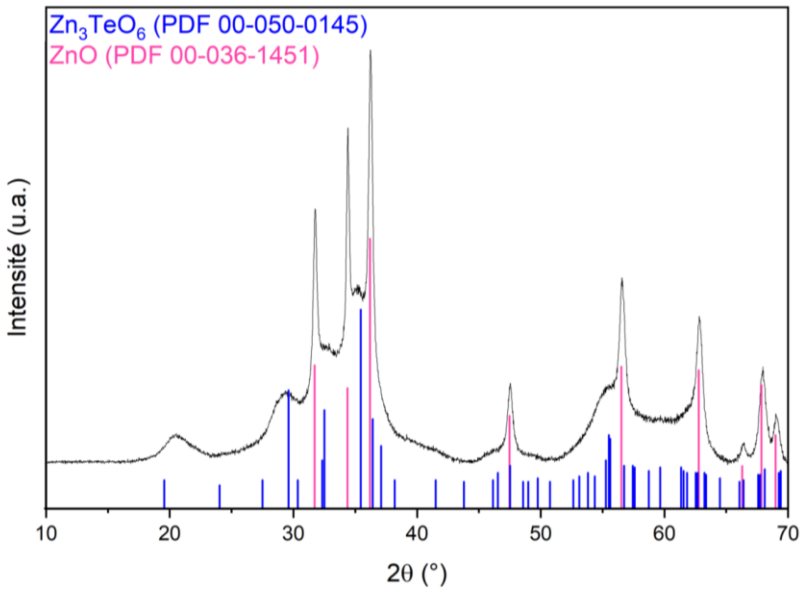


Figure II-13 : Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré à la fin de la neutralisation pour la solution de précurseurs Zn/Te = 6,0 par la soude NaOH.

II.2.1.2.3. Comportement de la paire Ca^{2+} et $Te(OH)_6$ en solution aqueuse

De la même manière que pour l'étude de la paire $Zn^{2+}/Te(OH)_6$, chaque courbe correspondant à un rapport Ca/Te = 3,0, 1,5, 1,0, 0,5 est étudiée afin d'interpréter le comportement et l'interaction au sein de la paire $Ca^{2+}/Te(OH)_6$.

Dans un premier temps, les courbes de Ca^{2+} et de $Te(OH)_6$ seuls et celle du mélange Ca/Te = 1,5 sont rassemblées dans la Figure II-14. Notons également que la solution de $Te(OH)_6$ seul et le mélange Ca/Te = 1,5 contiennent la même quantité d'acide orthotellurique.

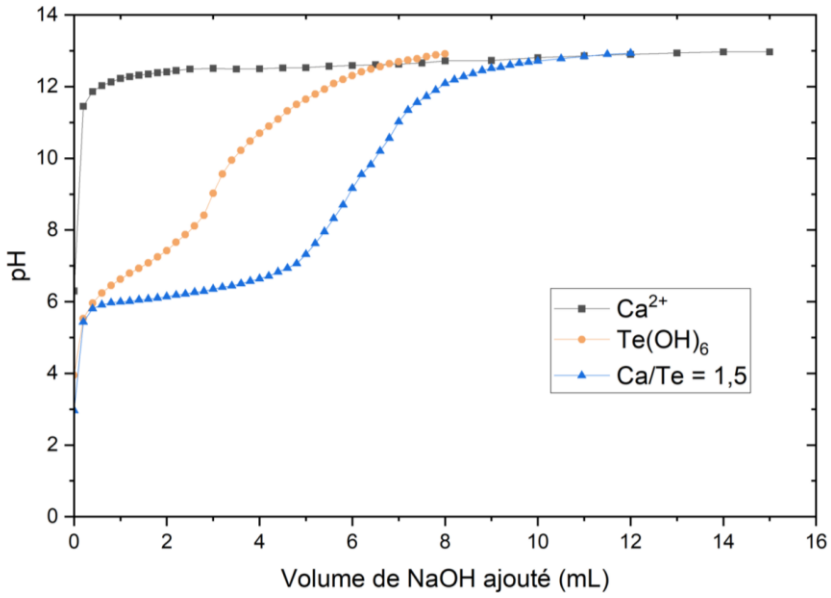


Figure II-14 : Courbes de titrage de solutions cationiques préparées à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$) et $Te(OH)_6$ (0,10 $mol.L^{-1}$) avec un rapport Ca/Te = 1,5 (courbe bleue). Les courbes noire et orange représentent respectivement la courbe de titrage de Ca^{2+} et de $Te(OH)_6$ seuls

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Comme dans les cas précédents, nous mesurons pour le mélange de précurseurs une valeur de pH de départ = 2,9 nettement plus faible que celles relevées pour les solutions ne contenant que Ca^{2+} ou de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ seuls, respectivement égale à 6,3 ou à 4,3. Une telle acidité initiale traduit dans ce mélange la probable préexistence d'espèces mixtes issues de l'interaction des deux précurseurs considérés. Par ailleurs, la neutralisation du mélange s'étend de 0 mL pour une valeur de pH = 2,9 à environ 5,9 mL pour une valeur de pH = 9,0 (n_{soude} = 5,9 mmol) sous la forme d'un plateau nettement abaissé par rapport aux courbes traduisant le comportement des précurseurs seuls. Le volume équivalent repéré à pH = 9,0 est le double de celui de l'acide orthotellurique lorsque ce dernier est seul et introduit dans la même proportion. Une seconde inflexion est légèrement perceptible au-delà du premier saut de pH mais les mesures ne permettent pas d'extraire de données fiables. L'analyse DRX du précipité récupéré à la fin de la neutralisation montre que le produit final est essentiellement amorphe (Figure II-15).

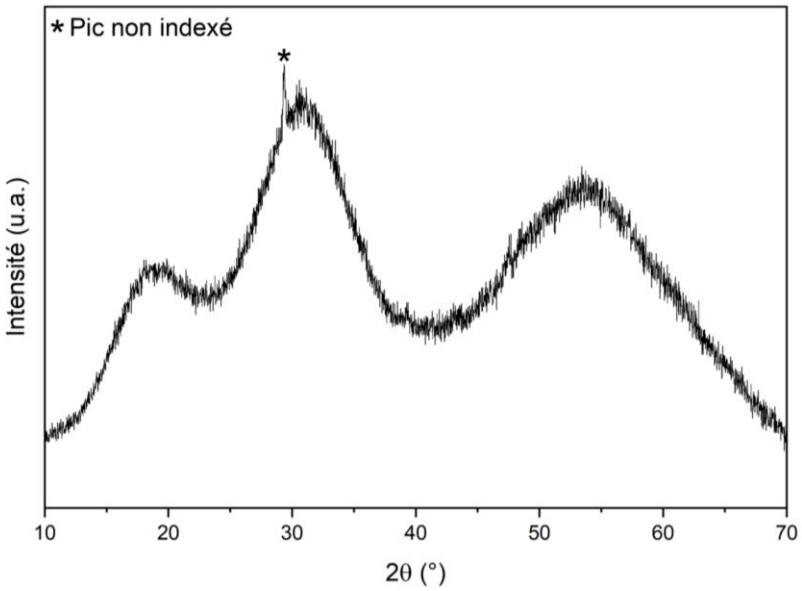


Figure II-15 : Diffractogramme des rayons X du précipité Ca/Te = 1,5 récupéré à la fin de la neutralisation, lavé à l'eau et séché à 90°C

En l'absence d'information sur la formule chimique du précipité formé, nous proposons que l'association des ions Ca^{2+} et de l'acide orthotellurique dans un rapport stœchiométrique (1:1) permet de libérer les deux acidités de $Te(OH)_6$ selon l'équilibre chimique (Équation (II.17)) :

$$Ca^{2+} + Te(OH)_6 \rightleftharpoons CaH_4TeO_6 + 2H^+ \quad \text{(II.17)}$$

ou

$$Ca^{2+} + Te(OH)_6 \rightleftharpoons CaTeO_4 \cdot 2H_2O + 2H^+$$

La neutralisation du mélange des ions Ca^{2+} et de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ et la formation d'un précipité mixte CaH_4TeO_6 peut être modélisée à l'aide de l'équation suivante :

$$\{Ca^{2+} + Te(OH)_6\} + 2HO^- \rightarrow CaH_4TeO_6 + 2H_2O \quad \text{(II.18)}$$

ou

$$\{Ca^{2+} + Te(OH)_6\} + 2HO^- \rightarrow CaTeO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Il est à noter qu'il n'a pas été possible de trouver de références concernant la phase CaH_4TeO_6 ou $CaTeO_4 \cdot 2H_2O$ dans la littérature.

La Figure II-16 montre le suivi pH-métrique des neutralisations pour des mélanges de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et de $Te(OH)_6$, dans différents rapports, par de la soude aqueuse (1,0 mol.L^{-1}).

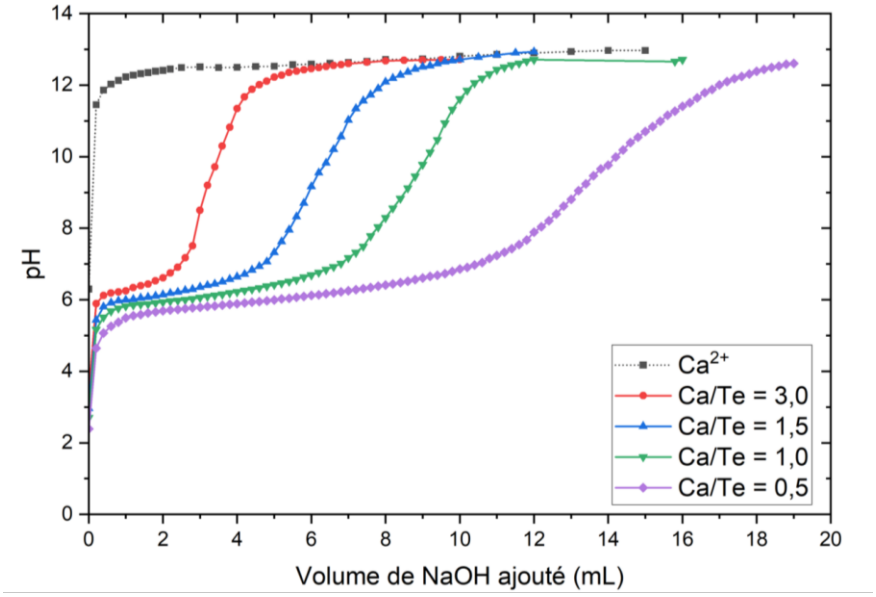


Figure II-16 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des mélanges de précurseurs préparés à partir de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ avec différents rapports Ca/Te = 3,0 ; 1,5 ; 1,0 ; 0,5. La courbe noire correspond à la courbe de titrage de Ca^{2+} seul

La composition des mélanges de l'étude en fonction du rapport stœchiométrique Ca/Te est rassemblée dans le Tableau II-2. Les valeurs de pH des mélanges de départ pour les différents rapports Ca/Te = 3,0, Ca/Te = 1,5, Ca/Te = 1,0 et Ca/Te = 0,5 sont respectivement égales à 3,4, 2,9, 2,7 et 2,4. On observe bien un abaissement du pH avec l'augmentation de la quantité d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$. De plus, la quantité de $Te(OH)_6$ a un impact sur le volume de NaOH à ajouter pour lequel une inflexion est observée (cette partie est discutée par la suite).

Tableau II-2 : Nombre de moles (exprimé en mmol) pour les ions Ca^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ et valeurs du pH avant le début du titrage pour chaque rapport Ca/Te

Rapport $Ca^{2+}/Te(OH)_6$	**n(Ca^{2+}) (mmol)**	**n($Te(OH)_6$) (mmol)**	**pH (à V = 0 mL)**
Ca^{2+}	4,5	0,0	6,3
$Te(OH)_6$	0,0	3,0	4,3
Ca/Te = 3,0	4,5	1,5	3,4
Ca/Te = 1,5	4,5	3,0	2,9
Ca/Te = 1,0	4,5	4,5	2,7
Ca/Te = 0,5	4,5	9,0	2,4

Licence CC BY-NC-ND 4.0

De la même manière que pour les différents rapports Zn/Te, chaque courbe correspondant à un rapport en particulier est étudiée afin de mieux comprendre le comportement de la paire $Ca^{2+}/Te(OH)_6$. Il est observé pour chaque courbe un saut de pH avec une inflexion qui devient de plus en plus progressive à mesure que la quantité d'acide orthotellurique augmente. Dans l'étude qui suit nous fixerons la limite à la valeur de pH = 9,0 pour étudier les différents volumes équivalents car cette valeur correspond à la neutralisation de l'acide orthotellurique lorsque ce dernier est seul dans le mélange. Dans le cas du rapport Ca/Te = 3,0 (courbe rouge), le saut de pH est observé pour un volume équivalent V_{eq} = 3,1 mL à pH = 9,0. Dans le cas du rapport Ca/Te = 1,0 (courbe verte), le saut de pH est observé pour un volume équivalent V_{eq} = 8,5 mL à pH = 9,0. Enfin, dans le cas du dernier rapport Ca/Te = 0,5 (courbe mauve), le saut de pH est observé pour un volume équivalent V_{eq} = 13,2 mL à pH = 9,0.

Si nous avions bien un rapport double entre la quantité de soude impliquée dans la neutralisation et la quantité d'acide orthotellurique pour les mélanges Ca/Te = 1,5 et pour Ca/Te = 3,0, nous perdons ensuite ce ratio double à mesure que le système s'enrichit fortement en acide orthotellurique ce qui semble confirmer l'interaction stœchiométrique (1:1) entre Ca^{2+} et $Te(OH)_6$ et la présence croissante d'acide orthotellurique libre.

Contrairement à la paire $Zn^{2+}/Te(OH)_6$ produisant une espèce mixte d'acidité foncièrement plus forte que l'acide orthotellurique, l'espèce mixte issue du système $Ca^{2+}/Te(OH)_6$ présente une acidité voisine de celle de l'acide orthotellurique. Les neutralisations de l'espèce mixte et de l'éventuel excès d'acide orthotellurique libre seront donc simultanées. Posons les équations de réaction de neutralisation de l'espèce mixte et de la première acidité de l'acide orthotellurique :

$$\{Ca^{2+} + Te(OH)_6\} + 2HO^- \rightarrow CaH_4TeO_6 + 2H_2O \quad \text{(II.19)}$$

$$Te(OH)_6 + HO^- \rightarrow TeO(OH)_5^- + H_2O \quad \text{(II.20)}$$

Le Tableau II-3 permet de comparer les protons dosés théoriquement et expérimentalement à pH = 9,0 pour chaque rapport Ca/Te considéré. Les données montrent de faibles écarts entre les résultats expérimentaux et les données théoriques ce qui valide raisonnablement notre hypothèse de formation d'une espèce mixte dans un rapport stœchiométrique (1:1).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau II-3 : Nombre de mole (exprimé en mmol) pour les ions Ca^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (total et libre) avec $n(Te(OH)_6)_{intégré} = n(Te(OH)_6)_{totale} - n(Te(OH)_6)_{libre}$. Valeurs des protons libérés théorique et dosés à pH = 9,0 (théorique et expérimental) pour chaque rapport Ca/Te.

Rapport $Ca^{2+}/Te(OH)_6$		Ca/Te = 3,0	Ca/Te = 1,5	Ca/Te = 1,0	Ca/Te = 0,5
$n(Ca^{2+})$ (mmol)		4,5	4,5	4,5	4,5
$n(Te(OH)_6)$ totale (mmol)		1,5	3,0	4,5	9,0
$n(H^+)$ dosés issus de l'interaction $Ca^{2+}/Te(OH)_6$ (mmol)		3,0	6,0	9,0*	9,0*
$n(Te(OH)_6)$ libre (mmol)		0,0	0,0	0,0	4,5
Protons dosés à pH = 9 (mmol)	**Théorique**	3,0	6,0	9,0	13,5
	Expérimental	3,1	5,8	8,5	13,2
Écart relatif		<4%	<4%	<6%	<3%

**Quantité de protons limitée par la teneur en Ca^{2+}(mmol)*

II.2.1.3. Conclusion sur l'étude du comportement des paires de précurseurs et du mélange Ca^{2+}, Zn^{2+} et $Te(OH)_6$ en solution aqueuse

L'étude du comportement des paires de précurseurs permet de mieux comprendre les interactions mises en jeu lors du mélange des précurseurs de calcium Ca^{2+}, de zinc Zn^{2+} et de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ en solution aqueuse. Pour rappel, la courbe de titrage présente trois zones qui étaient numérotées (I), (II) et (III) sur la Figure II-4.

La première zone libellée (I) entre 0 et 9,0 mL ($n_{(I)}$ = 9,0 mmol) correspondrait à la formation de la dagenaisite Zn_3TeO_6 à partir des ions Zn^{2+} et de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ en accord avec l'Équation (II.21).

$$\{3Zn^{2+} + Te(OH)_6\} + 6HO^- \rightarrow Zn_3TeO_6 + 6H_2O \quad \text{(II.21)}$$

La deuxième zone libellée (II) entre 9,0 et 12,0 mL ($n_{(II)}$ = 3,0 mmol) correspondrait quant à elle à la formation de la phase CaH_4TeO_6 (Équation (II.22)). Celle-ci est formée à partir des ions Ca^{2+} et de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ qui reste en solution. Le processus d'incorporation du calcium est à ce stade limité par la quantité résiduelle d'acide orthotellurique et il est à noter que 2/3 d'ions calcium introduits au départ ne sont pas engagés dans l'étape (II).

$$\{Ca^{2+} + Te(OH)_6\} + 2HO^- \rightarrow CaH_4TeO_6 + 2H_2O \quad \text{(II.22)}$$

Enfin, le dernier événement (III) qui débute à partir 12,0 mL correspond à une transformation progressive dans le mélange réactionnel de la dagenaisite Zn_3TeO_6 et de la phase CaH_4TeO_6 en yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par dissolution-précipitation en milieu alcalin (avec un pH ≥ 11,0) et en présence d'ions Ca^{2+} libres selon l'Équation (II.23). La yafsoanite est complétement formée lorsque la valeur du pH est égale à 12,0 comme le montre la Figure II-8 présentée dans la Section II.2.1.1.1.4 (page 91).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

$$2Ca^{2+} + CaH_4TeO_6 + Zn_3TeO_6 + 4HO^- \rightarrow Ca_3Zn_3Te_2O_{12} + 4H_2O \quad \text{(II.23)}$$

Pour conclure, l'étude protométrique de la formation du réseau du grenat tellurate $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ montre qu'il est possible de former la yafsoanite à partir des précurseurs de nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ introduit dans le rapport (3:3:2). Nous avons mis en évidence l'existence d'une synergie entre les cations Ca^{2+}, Zn^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$.

Dans le cas présent, la poudre produite n'est pas monophasée et contient également une autre phase correspondant à la calcite $CaCO_3$. Pour rappel, cette phase peut se former par carbonatation à partir d'une suspension de $Ca(OH)_{2(s)}$ en présence de dioxyde de carbone CO_2 (Équation (II.11)).

De plus, il est à noter que dans un milieu alcalin pH > 10,0, le zinc se solubilise partiellement sous forme d'ions zincate ce qui complique son incorporation complète dans le réseau et pourrait altérer le rendement global de la précipitation. Pour rappel (cf. Chapitre I), le domaine de précipitation de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ est assez réduit et se situe approximativement entre les valeurs de pH d'environ 7,0 et 13,0 pour une concentration analytique de tracé à 10^{-2} mol.L^{-1}. La solubilité minimale de l'espèce $Zn(OH)_2$ est atteinte pour un pH = 9,3. La détermination de la valeur optimisée du pH, pour la synthèse de la yafsoanite, est présentée par la suite.

Lors d'une synthèse par co-précipitation inverse et afin d'éviter la formation potentielle et la stabilisation de phases telles que la dagenaisite, il est nécessaire de compenser l'acidification milieu réactionnel par l'usage d'un mélange précipitant basique et si possible tamponné. Si l'acidification est à proscrire, une alcalinité trop élevée pourrait quant à elle induire une carbonatation extensive du mélange et la lixiviation du grenat et plus précisément du zinc qu'il contient sous la forme d'ions zincate. En termes de pH opératoire, il est donc nécessaire de déterminer le compromis adapté.

II.2.2. Détermination de la valeur optimale de pH permettant d'obtenir le grenat tellurate sans phase(s) secondaire(s)

Afin d'obtenir la phase recherchée sans phase(s) secondaire(s) et garantir un rendement optimal du procédé de co-précipitation inverse, il est nécessaire d'opérer à une certaine valeur de pH. Cette valeur se doit également d'être maintenue tout au long de la synthèse au sein du bécher de réaction qui contient l'agent précipitant.

Pour ces essais, les deux agents précipitants sélectionnés dans le cadre de cette thèse sont la soude NaOH et l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3. La concentration en agent précipitant est fixée à 0,2 mol.L^{-1}. Quant à la solution cationique, elle est préparée à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,5 mol.L^{-1}), $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,5 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ (0,33 mol.L^{-1}) avec un ratio cationique égal à (3:3:2). Cette dernière est placée dans une burette graduée et les valeurs du pH sont relevées avec un pas de 0,2 mL de soude versée. La Figure II-17 présente le suivi pH-métrique des solutions de NaOH et de NH_4HCO_3 neutralisées par la solution cationique. Quelle que soit la nature de la base (NaOH ou NH_4HCO_3) employée, dès l'ajout de la première goutte de solution cationique dans le bécher de réaction induisant une acidification du mélange réactionnel, la précipitation est observée.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

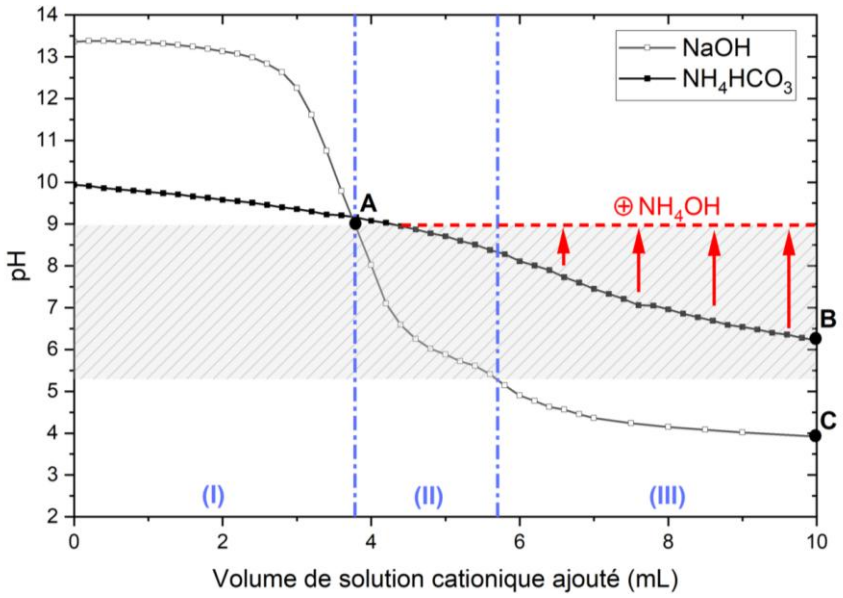


Figure II-17 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des solutions NaOH (0,2 mol.L^{-1}) et NH_4HCO_3 (0,2 mol.L^{-1}) par un mélange stœchiométrique préparée à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,5 mol.L^{-1}), $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,5 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ (0,33 mol.L^{-1}) avec un ratio cationique égal à 3:3:2. Les éléments indiqués en rouge sont explicités dans le texte et traduisent simplement l'intérêt de réalise un ajout d'ammoniaque au cours du procédé.

Dans le cas de NaOH, la courbe de titrage montre deux équivalences : le premier point d'équivalence intervient pour un volume de solution cationique $V_{eq,1;(NaOH)}$ = 3,8 mL (pH = 9,0) tandis que le deuxième intervient pour un volume $V_{eq,2;(NaOH)}$ = 5,7 mL (pH = 5,4). Ces volumes équivalent délimitent trois zones libellées (I), (II) et (III) sur la Figure II-17. Il est important de noter que l'étendue de la zone (I) est deux fois plus large que celle de la zone (II). Cela signifie que l'atteinte du deuxième point d'équivalence ne nécessite que la moitié des cations qui ont été délivrés au cours de la première neutralisation.

Dans le cas de NH_4HCO_3, la courbe de titrage montre un seul point d'équivalence qu'il est difficile de déterminer avec précision et qui intervient pour un volume équivalent de solution cationique $V_{eq;(NH4HCO3)}$ environ égal à 7,4 mL (pH = 7,1).

Afin de déterminer la nature des réactions qui ont lieu lors du titrage inverse, le précipité est récupéré au premier point d'équivalence pour NaOH (point A) et à la fin de la neutralisation pour les deux agents précipitants (points B et C), lavé à l'eau et à l'éthanol et séché à 90°C afin de réaliser une analyse DRX. Les diagrammes résultants sont présentés dans la Figure II-18. La phase identifiée au point A correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) tandis qu'à la fin du titrage, aux points B et C, la phase identifiée correspond à de la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-069-0689) dans les deux cas. Grâce à ces résultats, on peut faire des hypothèses sur les phénomènes qui se déroulent dans les différentes zones. Pour NaOH, la première zone semble correspondre à la formation de la yafsoanite répondant à l'équation de réaction ci-après (Équation (II.24)) :

$$12HO^- + \{3Ca^{2+} + 3Zn^{2+} + 2Te(OH)_6\} \rightarrow Ca_3Zn_3Te_2O_{12} + 12H_2O \qquad \text{(II.24)}$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La seconde zone observée s'étend d'une valeur de pH de 9,0 jusqu'à une valeur de 5,4. Elle correspond à la transformation progressive de la yafsoanite en dagenaisite dans la suspension que l'on peut modéliser par l'équation de réaction suivante (Équation (II.25)) :

$$2Ca_3Zn_3Te_2O_{12} + \{3Ca^{2+} + 3Zn^{2+} + 2Te(OH)_6\} + 6H_2O \rightarrow 3Zn_3TeO_6 + 9Ca^{2+} + 3Te(OH)_6 + 6HO^- \quad \text{(II.25)}$$

ou plus simplement si l'on prend en compte l'interaction en rapport (1:1) des ions Ca^{2+} et de l'acide $Te(OH)_6$:

$$2Ca_3Zn_3Te_2O_{12} + \{3Ca^{2+} + 3Zn^{2+} + 2Te(OH)_6\} \rightarrow 3Zn_3TeO_6 + 6Ca^{2+} + 3CaH_4TeO_6 \quad \text{(II.25)}$$

Dans le cas de l'utilisation de NH_4HCO_3 comme agent précipitant, il est important de noter que si l'on stoppe la neutralisation à la valeur de pH de 9,0, la précipitation de la yafsoanite est également observée.

Pour obtenir de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sans phase secondaire, il semble donc nécessaire que le pH soit égal et maintenu constant à la valeur de 9,0 pendant toute la durée du titrage. Dans le cas de NaOH, une fois l'équivalence franchie, on constate une forte chute du pH préjudiciable à la stabilisation de la yafsoanite. Dans le cas de NH_4HCO_3, la signature de la fin de la neutralisation de l'agent précipitant par la solution cationique est moins abrupte mais néanmoins pas assez stable pour assurer un bon rendement au procédé sachant que la yafsoanite se convertit en dagenaisite dans la zone grisée de la figure Figure II-17.

L'ajout d'ammoniaque NH_4OH au cours du procédé de co-précipitation semble donc être indispensable pour maintenir le pH du mélange réactionnel à la valeur de 9,0 et éviter de basculer dans la zone de conversion. Au cours du procédé de co-précipitation avec NH_4HCO_3 comme agent précipitant, cet ajout d'ammoniaque fournira un apport substantiel d'ions hydroxyde en vue de garantir un rendement élevé et formera également un tampon avec les ions ammonium initialement libérés par l'agent précipitant qui devrait limiter efficacement les fluctuations du pH au sein du mélange.

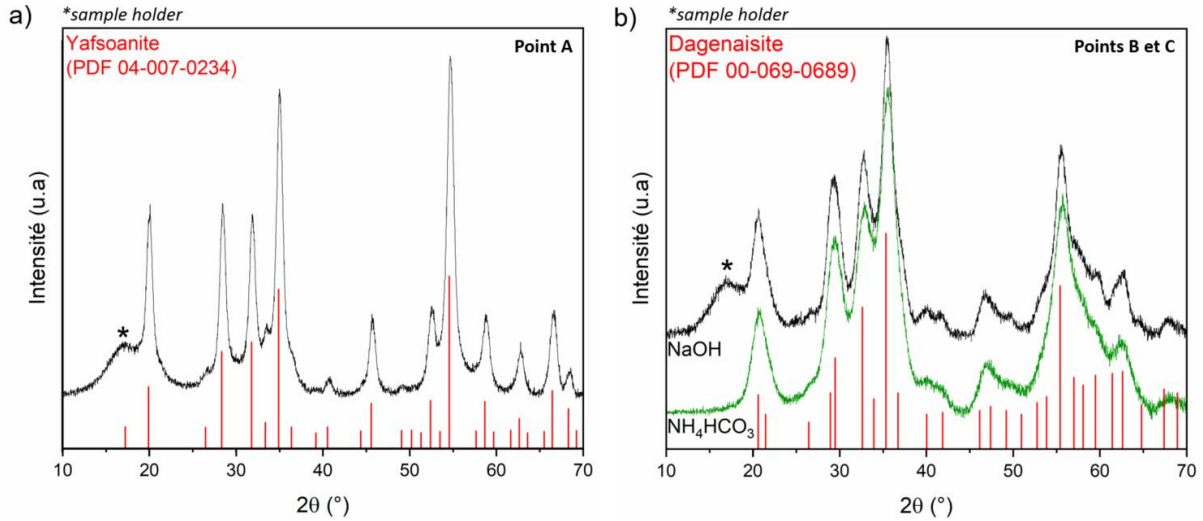


Figure II-18 : (a) Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré au point A pour la soude NaOH. La phase correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). (b) Diffractogrammes des rayons X du précipité récupéré aux points B (NH_4HCO_3) et C (NaOH). La phase correspond à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-069-0689)

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.3. Mise en place du protocole de synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation inverse

Cette section se concentre sur la mise en place d'un protocole de synthèse afin d'obtenir de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation. Il est à noter que dans la suite de cette partie deux protocoles expérimentaux seront appliqués :

- Le premier protocole hérité des travaux préliminaires de M. Cholin [16] et A. Baillard sur la synthèse par co-précipitation inverse de la yafsoanite en utilisant l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 en tant qu'agent précipitant. Ces travaux seront reproduits et étendus. Les poudres obtenues seront complétement caractérisées.
- Le deuxième protocole correspondra à l'optimisation du protocole de synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ afin d'obtenir la phase parfaitement pure. Les poudres obtenues seront également complétement caractérisées.

II.2.3.1. Reproduction et extension des travaux préliminaires sur la synthèse par co-précipitation avec une solution tampon de NH_4HCO_3/NH_4OH

II.2.3.1.1. Présentation du protocole de la synthèse

Dans un premier temps, la solution cationique concentrée est préparée à partir de nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Sigma Aldrich, 99,0%), de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99,0%) et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (Sigma Aldrich, 99,0%). Les concentrations choisies pour les cations Ca^{2+}, Zn^{2+} et Te^{6+} sont respectivement égales à 0,75 $mol.L^{-1}$, 0,75 $mol.L^{-1}$ et 0,5 $mol.L^{-1}$. Les précurseurs cationiques sont dissous dans 20,0 mL d'eau osmosée. Le mélange est, par la suite, agité et homogénéisé à température ambiante. Le temps d'agitation dépend de la dissolution des solides dans l'eau mais conduit au bout de quelques minutes à une solution limpide et homogène. Celle-ci sera ensuite introduite dans une burette graduée afin de procéder à la précipitation.

Dans un second temps, une solution d'agent précipitant de 20,0 mL et de concentration C = 2,0 $mol.L^{-1}$ est préparée à partir d'un mélange d'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 (Alfa Aesar, 98,0%) et d'ammoniaque NH_4OH à 35% (ThermoFischer) de manière à atteindre une valeur de pH initial égale à 9,0.

La représentation schématique des différentes étapes de la synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est détaillée dans la Figure II-19. Un pH-mètre (modèle Eutech Instruments pH 700) permet de suivre *in situ* le pH de la solution contenue dans le bécher au cours de la précipitation. L'électrode de mesure est calibrée régulièrement grâce à des solutions tampons commerciales (OAKTON) dont les standards de pH sont égaux respectivement à 4,01, 7,00 et 10,01. Les pH des solutions cationique et tampon sont également mesurés avant le début de chaque synthèse.

La solution cationique est ajoutée goutte à goutte à la solution d'agent précipitant. Au bout d'un certain temps d'ajout, pour compenser l'acidification du mélange et la chute du pH du mélange réactionnel, le pH est réajusté manuellement à la valeur de 9,0 à l'aide d'ammoniaque concentrée NH_4OH. La précipitation se produit immédiatement et le temps d'ajout total se situe entre 15 et 20 minutes. L'étape de maturation peut alors démarrer et s'étendre sur 24 heures, sous agitation magnétique constante et à température ambiante. Avant d'être sur Büchner, le pH de la suspension est à nouveau mesuré au terme de l'étape de maturation. En ce qui concerne l'étape de lavage, le précipité est rincé à deux reprises avec 20,0 mL d'eau osmosée

Licence CC BY-NC-ND 4.0

et à deux reprises avec 20,0 mL d'éthanol. Le rinçage de la poudre est une étape importante car elle permet d'éliminer les impuretés et également limiter l'agglomération. Le solide est par la suite récupéré et séché pendant 24h dans une étuve réglée à 90°C. Après séchage et broyage manuel doux en vue d'obtenir une poudre fine, la masse de solide est environ égale à 3,7 g et implique un rendement variant entre 85 et 90% (calculé grâce à l'analyse thermique ATG-ATD). Le solide est finalement stocké en boîte sèche. Une petite quantité de la poudre est calcinée dans un four à moufle à certaines températures pendant un certain temps. La température de calcination est un paramètre important à prendre en compte. En effet, une température trop élevée peut favoriser une augmentation de la taille des cristallites mais aussi des grains composant l'échantillon final et par conséquent diminuer la frittabilité de la poudre.

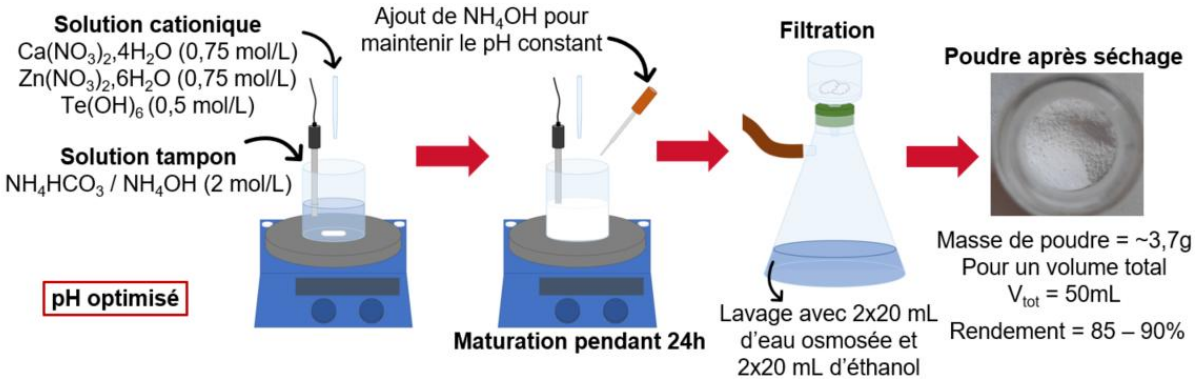


Figure II-19 : Représentation schématique des différentes étapes de synthèse (synthèse, maturation, filtration, séchage) pour obtenir la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation inverse

II.2.3.1.2. Caractérisations des poudres

La poudre synthétisée par co-précipitation inverse est étudiée brute mais également après calcination sous air à 500°C, 700°C, 800°C et 900°C pendant 1h. Les poudres sont caractérisées *via* différentes techniques de caractérisation qui seront présentées par la suite.

II.2.3.1.2.1. Analyse structurale de la poudre brute et des poudres calcinées

La Figure II-20 montre les diagrammes de diffraction des poudres brute et calcinées à 500°C, 700°C, 800°C et 900°C pendant 1h. La poudre brute, obtenue après séchage, contient principalement la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), avec également une seconde phase secondaire correspondant à la calcite $CaCO_3$ (PDF 04-008-0198). Celle-ci peut être formée par carbonatation du mélange réactionnel selon l'Équation (II.11). De plus, l'utilisation de NH_4HCO_3 pour la préparation de la solution tampon favorise considérablement la formation de carbonate, surtout lorsque le pH ≥ 9,0 [283,284].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

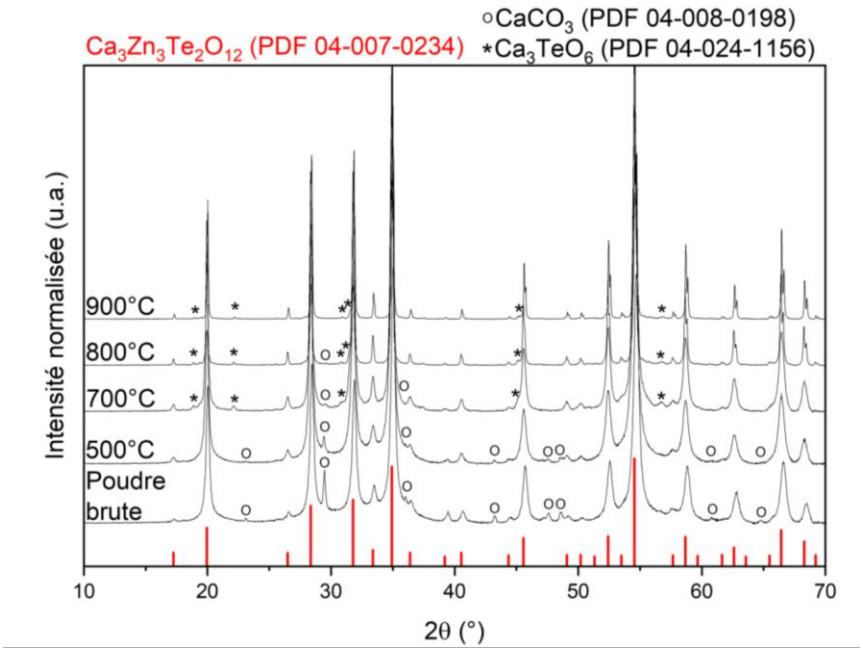


Figure II-20 : Diffractogrammes des rayons X des poudres brute et calcinées à 500, 700, 800 et 900°C pendant 1h. Les phases correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à la calcite $CaCO_3$ (PDF 04-008-0198) et à la phase Ca_3TeO_6 (PDF 04-024-1156)

Lorsque la température de calcination augmente, la contribution au diagramme des pics de la calcite diminue jusqu'à disparaître au-delà de 700°C (Figure II-20). Une nouvelle phase, correspondant au tellurate de calcium de composition Ca_3TeO_6 (PDF 04-024-1156), apparaît à partir de 700°C et demeure extrêmement minoritaire sur la gamme de température de calcination étudiée. Le tellurate de calcium Ca_3TeO_6 se forme généralement par réaction sous air, à 700°C, de la calcite $CaCO_3$ sur du dioxyde de tellure TeO_2 [285,286] (Équation (II.26)).

$$6CaCO_3 + 2TeO_2 + O_2 \rightarrow 2Ca_3TeO_6 + 6CO_2 \quad \text{(II.26)}$$

Dans le cas présent, la formation du tellurate de calcium Ca_3TeO_6 s'explique plutôt par le fait que le calcium n'intègre pas immédiatement la structure de la yafsoanite lors de la précipitation, ce qui implique nécessairement qu'une partie du zinc et du tellure ne s'est pas intégrée. Le système global est donc censé contenir la calcite et *de facto* possiblement des composés à base de zinc et/ou de tellure (+VI) tels que TeO_3 puisque le mélange cationique est stœchiométrique sur la base du rapport (3:3:2). Nous pouvons dès lors raisonnablement proposer que le tellurate de calcium se forme par réaction directe de $CaCO_3$ et de TeO_3 selon la réaction de l'Équation (II.27) :

$$3CaCO_3 + TeO_3 \rightarrow Ca_3TeO_6 + 3CO_2 \quad \text{(II.27)}$$

La largeur intégrale des réflexions mesurées pour la yafsoanite ont été évaluées après modélisation de leur profil à l'aide d'une fonction de Voigt et en tenant compte des contributions $K_{\alpha1}$-$K_{\alpha2}$ de la source de rayons X. Elles confirment l'affinement des pics, associé à une augmentation de la taille des domaines cristallins, et traduisent incidemment une meilleure cristallinité à mesure que la température de calcination augmente. Le phénomène ne suit pas cependant une tendance linéaire avec l'augmentation de la température. La Figure II-21 montre l'évolution de la largeur intégrale de la réflexion (220) de la yafsoanite, qui correspond au premier pic intense de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, situé autour de 20°.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

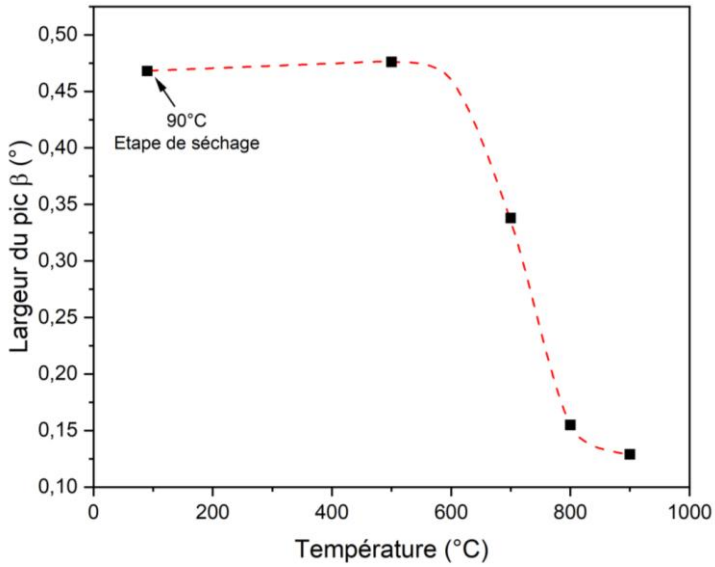


Figure II-21 : Largeur intégrale mesurée de la réflexion (220) (pour une valeur 2θ environ égale à 20°) en fonction de la température de calcination. La ligne pointillée n'est proposée qu'à titre indicatif

Pour l'échantillon brut et celui calciné à 500°C, la contribution gaussienne de la fonction de Voigt est relativement négligeable, ce qui peut être imputé à un degré plus élevé de désordre structurel au sein des particules. Ainsi, en utilisant la formule de Scherrer [287] et en négligeant la fonction de résolution de l'instrument, l'extension spatiale des cristallites a été estimée à environ 19 nm. De plus, il est à noter que l'élargissement n'évolue presque pas jusqu'à 500°C mais qu'au-delà de cette température, les pics s'affinent rapidement, reflétant ainsi un degré de cristallinité plus élevé à mesure que s'élève la température de calcination.

Les paramètres de la maille élémentaire de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ ont été affinés, sur la base du modèle structurel publié par Jarosh et *al*. [9] (ICSD 67045), en utilisant le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$. Les valeurs obtenues pour la poudre brute et pour les poudres calcinées sont rassemblées dans le Tableau II-4. Les paramètres de la maille élémentaire affinés diffèrent du modèle de Jarosh et *al*. [9], mais cela peut tout simplement s'expliquer par le fait que ses paramètres ont été déterminés à partir d'un échantillon de yafsoanite naturelle pouvant en outre contenir du plomb. Néanmoins, nos valeurs sont très proches de celles présentées par Kasper et *al.* [10] à partir d'une yafsoanite synthétique de plus grande pureté chimique (PDF 04-007-0234). D'un point de vue quantitatif les valeurs restent proches de celles indiquées dans la fiche PDF 04-007-0234, avec une variation inférieure à 0,5%, et sont stables à chaque température de calcination employée, ce qui montre que la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ n'évolue presque pas pendant les étapes de calcination. Finalement, à partir des données des diagrammes de diffraction sur poudre, il a été possible d'extraire la fraction volumique de calcite présente dans la poudre brute en utilisant les modèles structuraux de la yafsoanite ICSD 67045 [9] et de la calcite ICSD 40107 [288] tirés de la base de données Inorganic Crystal Structure Database [289]. Le logiciel Jana2006 [290] a permis d'affiner, sur le diagramme entier, le fond du diagramme, les paramètres de maille et la partie Lorentzienne des profils de pics. La quantité de calcite cristalline a été ensuite estimée à partir de l'intensité des pics principaux de la poudre brute, conduisant à un rapport de fraction volumique $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$:$CaCO_3$ de 94:6 (±1).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau II-4 : Paramètres de maille a affiné, volume de la maille V et variation en pourcentage par rapport au modèle structure de Kasper (PDF 04-007-0234) [10]

Échantillon	a (Å)	V (Å^3)	Variation (%)
Poudre brute	12,574(4)	1987,9	-0,15
Poudre calcinée à 500°C	12,596(3)	1998,4	0,38
Poudre calcinée à 700°C	12,598(4)	1999,7	0,44
Poudre calcinée à 800°C	12,593(1)	1997,0	0,31
Poudre calcinée à 900°C	12,592(1)	1996,4	0,28

II.2.3.1.2.2. Analyse thermique ATG-ATD et analyse chimique élémentaire

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée avec l'analyse thermique différentielle (ATD) est réalisée à l'aide de l'appareil JUPITER NETZSCH STA449 F3 afin de mesurer les phénomènes endothermiques et exothermiques, ainsi que les variations de masse subies par la poudre sur une plage de températures donnée. Ces informations sont importantes car elles permettent de déterminer le rendement du procédé sur la base de la quantité de yafsoanite produite à température ambiante et de déterminer la température nécessaire et suffisante à appliquer pour réaliser une calcination efficace. Les thermogrammes d'analyse thermique de la poudre brute sont présentés Figure II-22.

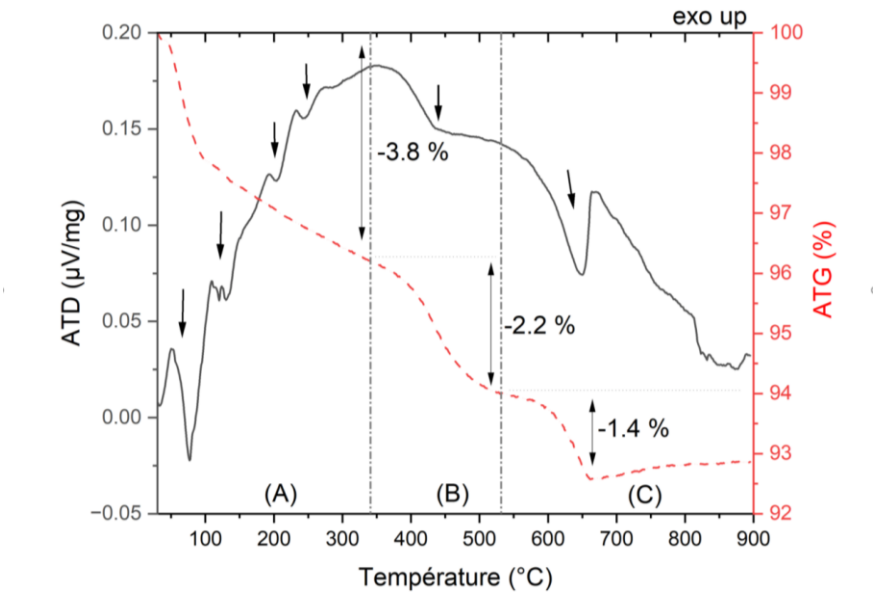


Figure II-22 : Courbes ATG-ATD obtenues pour la poudre brute sous air avec une rampe en température de 10°C/min

Les mesures sont effectuées entre 30 et 900°C, avec une rampe de température de 10°C/min sous balayage d'air reconstitué. Trois zones distinctes, libellées (A), (B) et (C), sont observables sur la courbe ATG :

- La zone (A), qui s'étend jusqu'à 350°C, correspond à une perte de masse estimée à 3,8% et à une série de pics endothermiques sur la courbe ATD. Ces pics sont

Licence CC BY-NC-ND 4.0

représentés par des flèches noires sur la Figure II-22 et peuvent se justifier par l'évaporation des molécules physisorbées (principalement de l'eau). Le principal pic endothermique est détecté en dessous de 100°C.

- La zone (B) est comprise entre 350°C et 550°C et la perte de masse associée est égale à 2,2%. Cette zone est liée à une signature endothermique de faible amplitude qui pourrait correspondre à la décomposition des espèces chimisorbées, telles que les groupements ammonium, nitrate et carbonate (autre que ceux inclus dans la calcite).

- La perte de masse de la zone (C) évaluée à 1,4% est également corrélée au pic endothermique net se trouvant autour de 650°C. Elle est attribuée au départ de CO_2 lors de la décomposition de la calcite $CaCO_3$, selon l'Équation (II.28) :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad \text{(II.28)}$$

  La forme du pic indique que la décomposition commence lentement entre 500°C et 600°C, avant de s'accélérer au-delà [291,292]. Ces résultats concordent avec les données DRX, qui montrent que les pics de Bragg de la calcite $CaCO_3$ ont presque complètement disparu après une calcination à 700°C.
  De plus, en se basant sur une perte de masse de 1,4% et en considérant les masses molaires de CO_2 et de $CaCO_3$, il est possible de déduire de ces données la proportion massique de calcite contenue dans la poudre brute. Cette dernière est donc égale à 3,2%massique (cf. Annexe D pour le détail du calcul). En tenant compte des densités relatives de la calcite $CaCO_3$ et de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ qui sont respectivement égales à 2,71 et 5,09, la fraction volumique de calcite présente dans la poudre brute peut être estimée à 5,8%vol. (cf. Annexe D). Cette valeur de fraction volumique est donc en bon accord et vient fiabiliser l'estimation de 6,0% ± 1,0% réalisée à l'aide des données de DRX. L'analyse ATG indique finalement une perte de masse globale d'environ 7,2%.

Une analyse élémentaire quantitative de l'azote N, de l'hydrogène H et du carbone C a été menée sur la poudre brute afin d'apporter un complément d'informations sur les trois zones (A), (B) et (C) repérées dans l'analyse thermogravimétrique. Les analyseurs Horiba EMGA-830 et EMIA-321V ont été utilisés respectivement pour l'analyse élémentaire (N, H) et C. Pour réaliser des analyses fiables, une quantité d'environ 0,015 g de poudre brute a été utilisé pour l'analyse double de l'azote et de l'hydrogène, tandis qu'environ 0,250 g de poudre brute a été utilisée pour la quantification du carbone. Les résultats présentés ci-après sont le fruit de la moyenne de trois mesures distinctes. Le principe de mesure est le suivant : un creuset en graphite, dans lequel se trouve l'échantillon étudié, est inséré entre deux électrodes. Un courant électrique est alors appliqué afin de chauffer l'échantillon. L'oxygène qui se trouve dans la poudre va réagir avec le graphite et former du monoxyde de carbone CO ou du dioxyde de carbone CO_2. La concentration en oxygène sera alors mesurée par un détecteur à infrarouge non dispersif. Le principe est identique pour l'hydrogène où après une étape d'oxydation produisant H_2O, le détecteur va permettre de déterminer la quantité de H (l'oxygène présent dans H_2O sera détecté comme étant de l'eau). Enfin, l'azote est détecté par un détecteur à conductibilité thermique.

Le Tableau II-5 présente les résultats obtenus pour l'analyse élémentaire de l'hydrogène H, de l'azote N et du carbone C. On constate que la teneur globale en H est de 0,53% en poids

Licence CC BY-NC-ND 4.0

dans la poudre brute ce qui représente une perte de masse potentielle d'environ 4,77% (en supposant qu'il y a principalement élimination sous la forme de molécules d'eau). En comparant avec l'analyse thermique ATG-ATD, seuls 80% de la teneur totale en H serviront à expliquer cette perte de masse d'environ 3,8% dans la zone (A). Nous en déduisons que 20% de la teneur en H doit encore être éliminée probablement sous la forme de groupements ammonium, lors de la zone (B). De plus, la perte de masse détectée dans la zone (B) s'explique également par la présence potentielle de groupements nitrates adsorbés à la surface (bien que la poudre synthétisée ait été soigneusement rincée avec de l'eau et de l'éthanol), mais surtout par la présence de groupements carbonates (voir ci-dessous).

Les groupements carbonates doivent ainsi être invoqués lorsque l'on considère le contenu global en C détecté par l'analyse élémentaire. En effet, dans la dernière zone (C), seule la moitié de la teneur en C correspond à la perte de masse consécutive au départ de CO_2 lors de la décomposition de la calcite (Équation (II.28)). L'autre moitié du carbone est donc supposée être adsorbée à la surface de la poudre brute sous la forme d'espèces carbonatées. Et ces espèces carbonatées adsorbées à surface de la poudre brute se désorbent alors à une température comprise dans la zone (B) de la courbe ATG. Cette hypothèse, soutenue par les données de la spectroscopie IR qui seront présentées dans la Section II.2.3.1.2.5 (page 118) semble donc raisonnable.

Tableau II-5 : Analyse élémentaire (éléments hydrogène H, azote N et carbone C) réalisée sur la poudre brute. Les résultats sont exprimés en %massique et la valeur des écarts types est issue de trois mesures

Élément	**Hydrogène H**	**Azote N**	**Carbone C**
Analyse (%massique)	0,53	0,50	0,77
Écart-type	0,02	0,03	0,01

II.2.3.1.2.3. Analyses microstructurales

Les observations à l'échelle microscopique sont réalisées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB). La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons focalisés et les interactions électrons-matière génèrent divers signaux tels que les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés qui sont ensuite détectés et analysés pour former une image. Les échantillons observés sont soit sous forme pulvérulente, soit sous forme de massif poli miroir et recouvert d'une couche en platine de quelques nanomètres par pulvérisation cathodique si le matériau étudié n'est pas suffisamment conducteur. Le microscope électronique à balayage peut être couplé à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDS) afin de combiner l'imagerie du MEB et l'analyse chimique semi-quantitative de l'EDS. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la répartition et la concentration des éléments chimiques de l'échantillon à l'échelle microscopique. Les observations au microscope électronique à balayage sont réalisées avec le MEB-Env Quanta 450.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les poudres observées au MEB sont dispersées sur un adhésif en graphite et métallisées par du platine. Les micrographies présentées dans la Figure II-23 ont été obtenues sur l'échantillon brut et ceux calcinés à différentes températures. Jusqu'à une température de calcination de 700°C, la poudre peut être décrite comme des agglomérats de taille micrométrique composés de particules primaires nanométriques mesurant à peine 20 à 30 nm. Au-delà de 700°C, un grossissement granulaire est observé. En effet, à 900°C (Figure II-23e), la poudre est constituée de grains individuels denses présentant une taille inférieure à 200 nm. De plus, à 900°C, la facettisation de certains grains peut être clairement mise en évidence. Le grossissement des grains est parfaitement cohérent avec les données DRX (cf. Figure II-20) et en particulier avec la réduction de la largeur des réflexions de Bragg notamment de la famille (220) (cf. Figure II-21) observée après un chauffage à 700°C et au-delà.

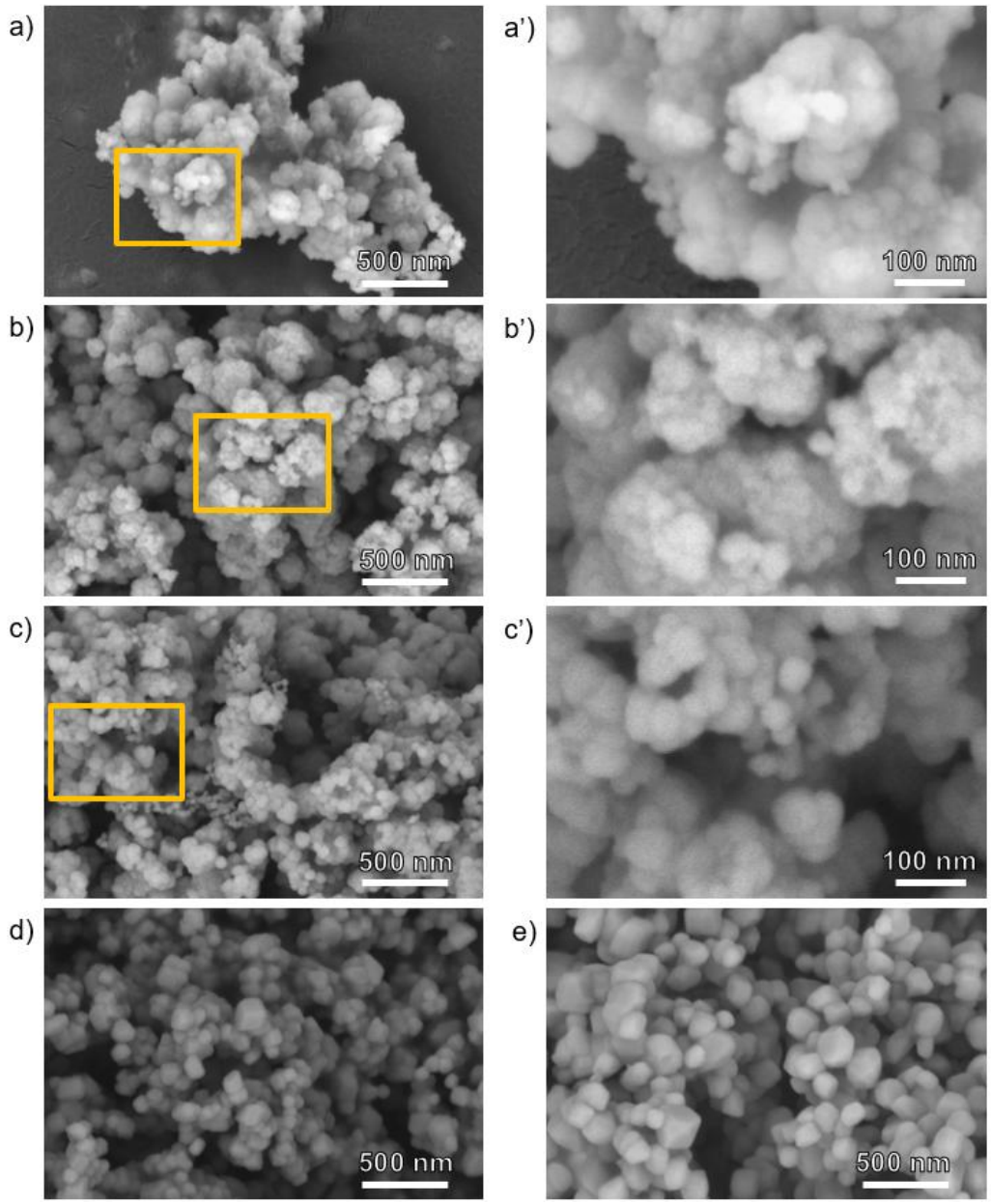


Figure II-23 : Micrographies des poudres brute (a) et calcinées à 500°C (b), 700°C (c), 800°C (d) et 900°C (e) pendant 1h. (a'), (b') et (c') sont respectivement des zones zoomées des poudres brute et calcinées à 500°C et 700°C

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Dans un second temps, le MEB est couplé à une analyse chimique EDS (analyse semi-quantitative) afin de mesurer les proportions de chaque élément chimique composant la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ pour la poudre calcinée à 900°C. Les observations sont réalisées sur une poudre compactée et métallisées par du platine. Le Tableau II-6 regroupe les résultats obtenus pour les éléments chimiques Ca, Zn et Te. Ces données sont le fruit de la moyenne d'une série de 9 mesures effectuées sur 9 grains différents et largement éloignés les uns des autres.

Tableau II-6 : Analyses chimiques EDS sur les éléments chimiques Ca, Zn et Te de la poudre calcinée à 900°C pendant 1h. σ est l'écart-type mesuré pour chaque élément cationique

Élément		**Calcium**	**Zinc**	**Tellure**
Pourcentage molaire théorique (%)		37,5%	37,5%	25,0%
Poudre calcinée à 900°C (1h)	**Pourcentage molaire expérimental (%)**	36,9%	38,1%	25,0%
	σ (%)	0,70	0,84	0,23

Il apparaît clairement que les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques, ce qui est une fois de plus en accord avec les données DRX et le paramètre de maille extrait et trouvé proche du paramètre attendu théoriquement. Nous pouvons conclure que la stœchiométrie de la yafsoanite formée par co-précipitation inverse est bien respectée et correspond à la formulation $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$.

II.2.3.1.2.4. Distribution granulométrique et surface spécifique BET

La distribution de la taille des particules sur cette poudre est mesurée par granulométrie laser avec l'appareil Horiba Partica La-950. Lorsque que le faisceau laser traverse une particule, la lumière est diffusée selon un angle qui dépend de la taille de la particule et de son indice de réfraction. Avec ce type d'appareil, deux types de distribution granulométrique sont obtenus : la distribution en volume qui exprime le volume total occupé par les particules et la distribution en nombre qui exprime le nombre de particule présente. Il est à noter qu'en volume, les plus grosses particules sont les plus représentées car elles contribuent beaucoup plus au volume même si elles sont peu nombreuses tandis qu'en nombre, ce sont les petites particules les plus représentées. Deux paramètres, d_{50} et d_{90}, qui sont des percentiles, permettent de caractériser la répartition des tailles au sein d'un échantillon. Le d_{50} et le d_{90} représentent la taille en dessous de laquelle respectivement 50% et 90% des particules sont plus petites que cette taille. Les analyses peuvent être réalisées *via* la méthode Fraunhofer-Kernel ou par la théorie de Mie. Le modèle de Fraunhofer-Kernel, qui peut être utilisé pour les mesures de distribution granulométrique jusque dans la plage submicronique, ne concerne que les phénomènes de diffraction. En effet, lorsque la lumière rencontre une particule, il se produit des phénomènes de diffraction. Cette méthode repose sur certaines hypothèses pour simplifier les calculs. Les particules sont supposées : être sphériques, être opaques, se disperser de manière équivalente à des angles larges et étroits et interagir avec la lumière d'une manière différente de celle du milieu. Cette méthode a l'avantage d'exiger aucune

Licence CC BY-NC-ND 4.0

connaissance particulière sur les propriétés optiques des échantillons analysés. En ce qui concerne la théorie de Mie, elle repose sur la résolution complète des équations de Maxwell dans la diffraction d'ondes électromagnétiques. Cette théorie repose également sur certaines hypothèses. Les particules sont supposées : être sphériques, l'ensemble doit être homogène et l'indice de réfraction de la particule et du milieu environnant doivent être connus.

Les poudres à caractériser sont mises en suspension dans de l'eau déionisée et placées dans une cuve à ultrasons pendant 1 minute. Les résultats obtenus pour les poudres brutes sont présentés dans la Figure II-24. La distribution en nombre montre une répartition monomodale de la poudre brute et centrée sur 1,0 µm. En ce qui concerne la distribution en volume, la répartition bimodale avec deux populations centrées sur 1,2 µm et 58,9 µm pour la poudre brute. La population centrée sur 58,9 µm dans la distribution volumique représente 5% volumique de l'échantillon et est sans doute due à des agglomérats peu fréquents bien que volumineux ; ces derniers pourraient être facilement éliminés par une étape de tamisage. Il est à noter que dans le cas des travaux de M. Cholin [16], les percentiles $d_{50,nombre}$ et $d_{50,volume}$ sont respectivement égaux à 0,08 µm et 2,9 µm après une étape de broyage au broyeur planétaire à haute énergie.

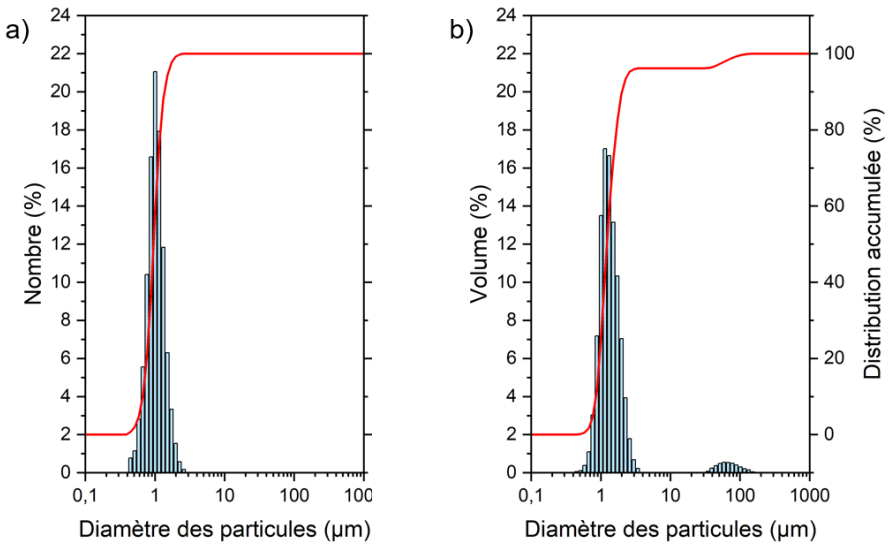


Figure II-24 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre brute

Les résultats obtenus pour la poudre calcinée à 900°C pendant 1h sont présentés dans la Figure II-25. La distribution en nombre montre une répartition de la poudre calcinée monomodale qui demeure centrée sur 1,0 µm. En ce qui concerne la distribution en volume, la répartition bimodale avec deux populations centrées sur 1,2 µm et 51,5 µm. La population centrée sur 51,5 µm dans la distribution volumique représente maintenant près de 20% en volume de l'échantillon mesuré est due à des agglomérats et des édifices partiellement consolidés (facilement éliminable par une étape de tamisage). La comparaison des poudres brute (d_{50} = 1,2 µm) et calcinée (d_{50} = 1,3 µm) indique que la taille moyenne des particules d_{50} est assez proche et que la distribution granulométrique se maintient malgré l'application d'un traitement thermique. Finalement, les observations MEB et les mesures en granulométrie laser sont en bon accord et nous indique que la consolidation entre les grains ne s'est pas opérée sur la gamme de températures investiguées bien que ces traitements thermiques agissent sur les cristallites ou particules primaires composant les grains de poudre.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

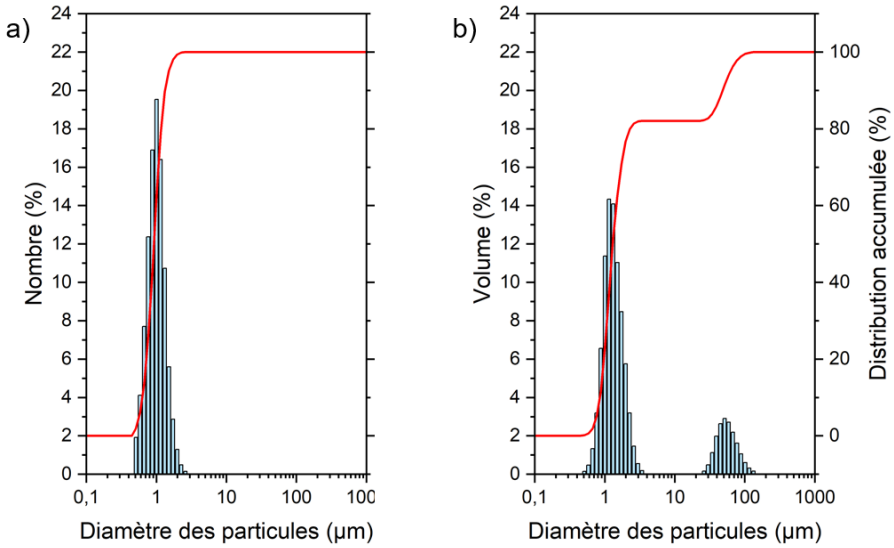


Figure II-25 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre calcinée à 900°C pendant 1h

Afin de compléter l'étude de ces poudres, la surface spécifique a été évaluée en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette technique repose sur la mesure de la quantité de gaz délivrée permettant de former une couche mono-moléculaire adsorbée à la surface des grains et donc d'estimer la taille des particules supposées sphériques. Les mesures sont réalisées avec l'appareil Micromeritics ASAP 2020. La poudre est préalablement dégazée pendant 15h à 80°C afin d'éliminer les impuretés pouvant se trouver à la surface et l'humidité. Les valeurs correspondantes obtenues sont égales à 43,5 ± 0,3 $m^2.g^{-1}$ pour la poudre brute et à 4,9 ± 0,02 $m^2.g^{-1}$ pour la poudre calcinée à 900°C pendant 1h. Cette diminution importante de la surface avec le traitement thermique s'explique en partie par l'agglomération plus forte des particules, avec une population croissante de gros agglomérats (entre 50 et 60 µm) à hauteur de 20% volumique de l'échantillon, mais aussi par un mécanisme de croissance des particules primaires (Figure II-21). La valeur concernant la poudre calcinée doit être comparée à celle mesurée sur la poudre synthétisée par voie solide, qui est égale à 16,1 ± 1,2 $m^2.g^{-1}$ après de multiples étapes de broyage à l'aide d'un broyeur à billes à haute énergie [16]. D'un point de vue expérimental, il faut enfin noter que la mesure de surface spécifique de la poudre obtenue par voie solide (première calcination à 750°C pendant 2h, puis une deuxième à 950°C pendant 2h après une étape de broyage manuelle) est réalisée après un dégazage au préalable pendant 10h à 350°C.

II.2.3.1.2.5. Analyses par spectroscopies Infrarouge (IR) et RAMAN

Les mesures de spectroscopie infrarouge sont réalisées sur le spectromètre NICOLET iS10 qui est équipé d'un accessoire Smart OMNITransmission. Les acquisitions sont également réalisées sur une surface circulaire de diamètre 3,5 mm sur une gamme allant de 400 à 7000 nm (avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1}). Les mesures sont effectuées sur des pastilles de KBr anhydre constituées d'une petite quantité (environ 5 à 10 mg) de poudre d'échantillon de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dispersée dans la poudre de KBr.

Les spectres IR des poudres brute et calcinée à 900°C pendant 1h sont présentés dans la Figure II-26. Que ce soit pour la poudre brute ou pour la poudre calcinée, toutes les bandes entre 750 et 400 cm^{-1} sont identifiées comme étant des vibrations issues de la structure de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ [232,293,294], ce qui est en accord là encore avec les données DRX

Licence CC BY-NC-ND 4.0

qui montraient clairement la présence de yafsoanite cristalline au sein de la poudre brute. Dans la région 750-600 cm^{-1}, les bandes observées correspondent aux vibrations d'élongation des octaèdres de TeO_6 tandis que la région 500-400 cm^{-1} concerne les vibrations de déformation des octaèdres de TeO_6 et des tétraèdres de ZnO_4 [11,293]. Par ailleurs, les différentes absorptions spécifiques situées dans la région 750-600 cm^{-1} sont mieux résolues pour la poudre calcinée que pour la poudre brute ce qui reflète principalement le degré de cristallinité plus élevé, mais aussi l'effet du grossissement granulaire. Ceci est en parfait accord avec les données de DRX et l'évolution suggérée de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température de calcination (cf. Figure II-21).

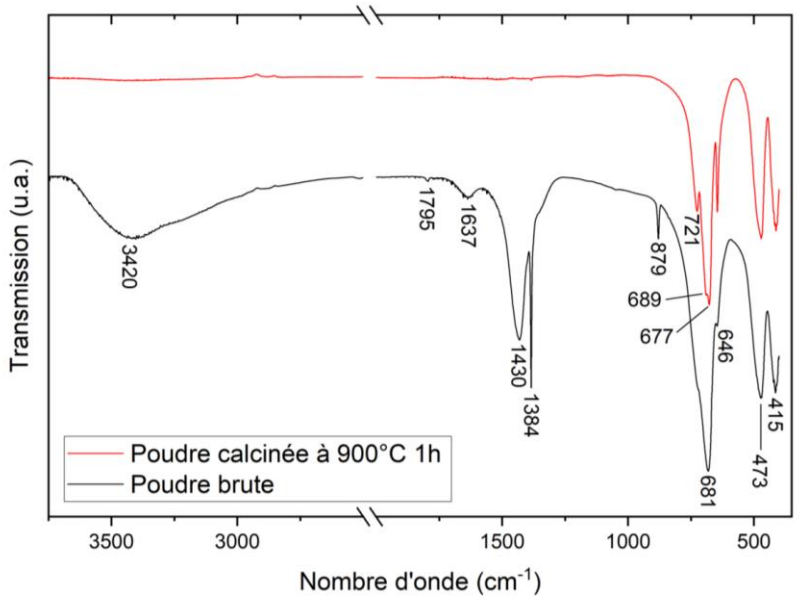


Figure II-26 : Spectres infrarouges des poudres brute et calcinée à 900°C pendant 1h

Pour la poudre brute, on peut de plus observer la présence d'autres bandes qui ne correspondent pas aux vibrations caractéristiques du grenat tellurate $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. La bande très large à 3420 cm^{-1} est typique de l'eau (notamment des groupements -OH) [295–297]. Les trois bandes nettes, reflétant un environnement cristallin mieux défini, positionnées à 1795 cm^{-1}, 1384 cm^{-1} et 879 cm^{-1}, sont toutes attribuées à des vibrations liées à la phase secondaire $CaCO_3$ [295–297]. Plus précisément, les bandes à 1384 cm^{-1} et 879 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations asymétriques d'élongation et de déformation des entités CO_3^{2-}. Les bandes d'absorption de la calcite $CaCO_3$ ne sont pas visibles dans la poudre calcinée ce qui est en accord avec les données de DRX (cf. Figure II-20) et d'analyse thermique ATG-ATD (cf. Figure II-22) indiquant la disparition de la calcite.

Les deux bandes plus larges situées à 1637 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} témoignent de la présence d'une autre variété d'espèces de carbonate. La forte absorption infrarouge à 1430 cm^{-1} suggère probablement que les groupes de carbonate sont fortement adsorbés à la surface de la poudre brute. Ce résultat conforte ceux obtenus par analyse thermique de la poudre brute, où nous avions détecté une certaine perte de masse au sein de la zone (B) (cf. Figure II-22) et où nous avions émis l'hypothèse crédible d'une désorption des espèces chimisorbées telles que des groupements carbonates. En outre, cette observation semble en quelque sorte « *logique* » en raison de l'utilisation de NH_4HCO_3 comme agent précipitant. Enfin, d'après les données de la spectroscopie IR, la présence d'ions nitrate (NO_3^-) n'est pas attestée [295–297].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les mesures de spectroscopie RAMAN sont réalisées sur les poudres brute et calcinée à 900°C avec le spectrophotomètre InVia Reflex Renishaw Raman. Les acquisitions spectrales sont effectuées sur une plage allant de 50 à 1300 cm^{-1} avec un objectif (x20) et une longueur d'onde d'excitation de 532 nm sous une puissance laser continue de 4 mW. La résolution spectrale est de 2,5 cm^{-1}. Chaque spectre présenté correspond à la moyenne de cinq séries de données collectées. Les spectres RAMAN des poudres brute et calcinée à 900°C pendant 1 heure sont présentés dans la Figure II-27.

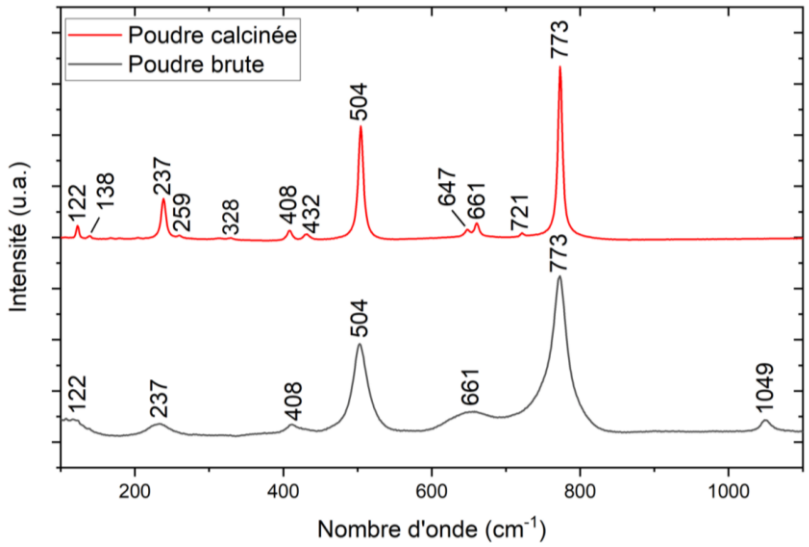


Figure II-27 : Spectres RAMAN moyennés à partir de 5 spectres des poudres brute et calcinée à 900°C pendant 1h. Les acquisitions spectrales sont réalisées à 532 nm avec un objectif x20

Quelle que soit la poudre, les bandes à 773, 721, 661, 648, 504, 430, 408, 329, 314, 237, 138 et 122 cm^{-1} correspondent aux vibrations spécifiques de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. Le spectre de la poudre calcinée est en excellent accord avec les données publiées par Rulmont et *al.* [293], ainsi que par Vilesh et *al.* [232], confirmant ainsi les données de diffraction des rayons X qui montrent que la poudre est pratiquement monophasée. Pour la poudre brute, les bandes situées à 1086, 712, 282 et 155 cm^{-1} sont caractéristiques de la calcite $CaCO_3$ et la bande à 1049 cm^{-1} semble associée aux ions NO_3^- [295], bien que non clairement mise en évidence par spectroscopie IR.

II.2.3.1.2.6. Caractérisations optiques des poudres par réflexion diffuse

Enfin, la largeur de bande interdite ou band-gap optique de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ a également été calculé à partir de mesures de réflectance diffuse (Figure II-28). Ces mesures sont réalisées sur la poudre calcinée à 900°C pendant 1h grâce au spectrophotomètre Cary 5000 de la marque Agilent. Les acquisitions sont réalisées en utilisant une sphère d'intégration sur une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Afin d'extraire une estimation du band-gap optique, la formule de Kubelka-Munk est appliquée (Équation (II.29)) et représentée graphiquement sur la Figure II-28b en fonction de l'énergie du photon.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad \text{(II.29)}$$

où R est le coefficient de réflexion (inférieur à 1) produit par la poudre, qu'on suppose semi-infini, à une longueur d'onde donnée, K le coefficient d'absorption et S le coefficient de diffusion. Bien que l'approche de Kubelka-Munk exige que la taille des grains soit supérieure

Licence CC BY-NC-ND 4.0

à 5 µm, elle fournit néanmoins une bonne estimation du band-gap optique. Dans le cas de notre poudre, la valeur du band-gap optique est environ égale à 4,74 ± 0,05 eV, ce qui est comparable à la valeur de 4,51 eV mesurée par Xie et *al*. [12] à l'aide de la même technique sur une poudre $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ non dopée.

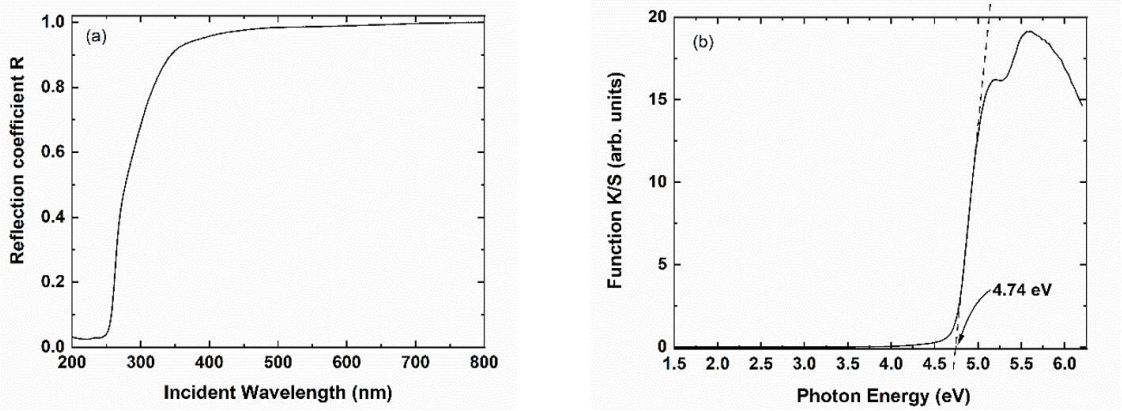


Figure II-28 : Données de réflectance diffuse de la poudre $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ calcinée à 900°C pendant 1h. (a) Mesures de réflectivité brute. (b) Fonction de Kubelka-Munk F(R) représentée en fonction de l'énergie photonique (hν). La tangente intersecte l'axe des abscisses à environ 4,74 eV

II.2.3.1.3. Conclusion sur la reproduction et l'extension des travaux préliminaires

Cette partie portait sur la reproduction et l'extension des travaux préliminaires de M. Cholin [16]. Nos travaux confirment qu'il est effectivement possible d'obtenir la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par la méthode de la co-précipitation inverse à des températures plus basses que celles mentionnées dans les données de la littérature, où des températures de calcination supérieures à 1000°C sont systématiquement requises pour atteindre la même qualité cristalline que dans le cas de poudres de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ élaborées à l'état solide. Le procédé semble robuste et reproductible. Les étapes successives de calcination, limitées à une température maximale de 900°C, ont permis d'élaborer des poudres quasiment pures possédant une excellente cristallinité. Il est important de souligner que la poudre ainsi préparée est déjà cristallisée à température ambiante, à la fin de l'étape de maturation, ce qui n'est pas le cas du YAG par exemple (cf. Section II.1, page 81). Bien que l'utilisation de la solution précipitante NH_4HCO_3 conduise à la présence de petites quantités de calcite, le procédé permet néanmoins de produire des agglomérats homogènes de quelques micromètres, composés de particules primaires cristallines et nanométriques.

L'ensemble de ces travaux a fait l'objet de notre première publication [298].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.3.2. Synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'autres agents précipitants

Afin d'éviter la formation de la calcite $CaCO_3$ dans l'échantillon, deux stratégies sont envisagées. Il est possible de :

(i) Calciner la poudre sous air au-dessus de 800°C afin de décomposer la calcite sans variation excessive de la taille moyenne des agglomérats. Ceci préserve la frittabilité de la poudre obtenue (cf. partie précédente).

(ii) De remplacer NH_4HCO_3 par un autre agent précipitant qui n'impliquerait pas de groupes carbonatés. Les choix envisageables sont par exemple la soude aqueuse NaOH ou une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH. Cette dernière, déjà étudiée par Ma et *al*. [230], permet d'obtenir des poudres de YAG présentant une bonne frittabilité et un état peu aggloméré.

La Figure II-29 (similaire à la Figure II-19, en changeant simplement la nature de solution tampon) présente les différentes étapes de synthèse de la poudre (avec la synthèse, la maturation, la filtration et le séchage). La solution cationique est toujours préparée à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ et $Te(OH)_6$, dissous dans 20,0 mL d'eau osmosée, et les concentrations sont respectivement égales à 0,75 mol.L^{-1}, 0,75 mol.L^{-1} et 0,5 mol.L^{-1}. Le mélange est, par la suite, agité et homogénéisé à température ambiante. Les solutions précipitantes de 20,0 mL et de concentration C = 2,0 mol.L^{-1} sont préparées à partir de soude NaOH ou d'un mélange de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et d'ammoniaque NH_4OH à 35% (ThermoFischer, d = 0,88) qui constitue donc la solution tampon. Les conditions de synthèse sont identiques (cf. Section II.2.3.1.1, page 108). Les résultats sont présentés dans la suite de cette partie.

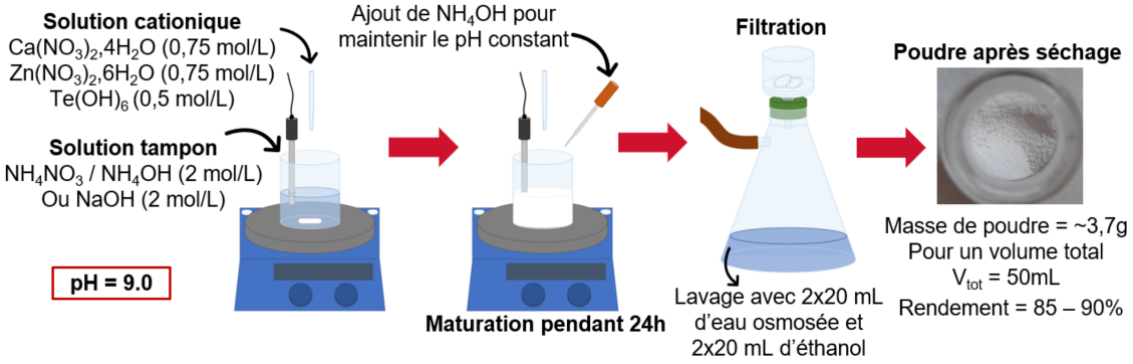


Figure II-29 : Représentation schématique des différentes étapes de synthèse (synthèse, maturation, filtration, séchage) pour obtenir une poudre céramique tellurate de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par la méthode de la co-précipitation inverse. La solution précipitante utilisée est NH_4NO_3/NH_4OH ou NaOH

II.2.3.2.1. Synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'une solution de soude NaOH

Ci-après se trouvent les résultats obtenus en utilisant la soude NaOH (Merck, 99%) en tant qu'agent précipitant. La poudre obtenue après précipitation, filtration, lavage et séchage est récupérée et une partie est calcinée à 725°C sous air, pendant 15 minutes. Un tel traitement thermique se justifie sur la base des données d'analyse thermique obtenue dans le cas de la poudre brute à partir d'une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH (Figure II-36, page 130). Les diagrammes de diffraction des poudres brute et calcinée sont présentés Figure II-30. À la différence de NH_4HCO_3, en utilisant la soude comme agent précipitant, la poudre brute obtenue semble être monophasée, avec donc uniquement la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), sans présence de calcite. En outre, la largeur non négligeable des pics de

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Bragg atteste du caractère nanocristallin de cette poudre brute. En effet, la largeur intégrale de la réflexion (220) de la yafsoanite, qui correspond au premier pic intense situé autour de 20°, est égale à 0,63°. Cette valeur est supérieure aux valeurs obtenues pour la poudre brute synthétisée avec de l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 (0,47° - cf. Figure II-21). Par ailleurs, après le traitement « *flash* » thermique à 725°C pendant 15 min, on observe clairement l'apparition d'une phase secondaire correspondant à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914). Le choix de la température de calcination sera explicité par la suite (cf. Section II.2.5.1, page 130). À la suite du traitement de calcination, la largeur intégrale de la réflexion (220) diminue fortement et devient égale à 0,08°.

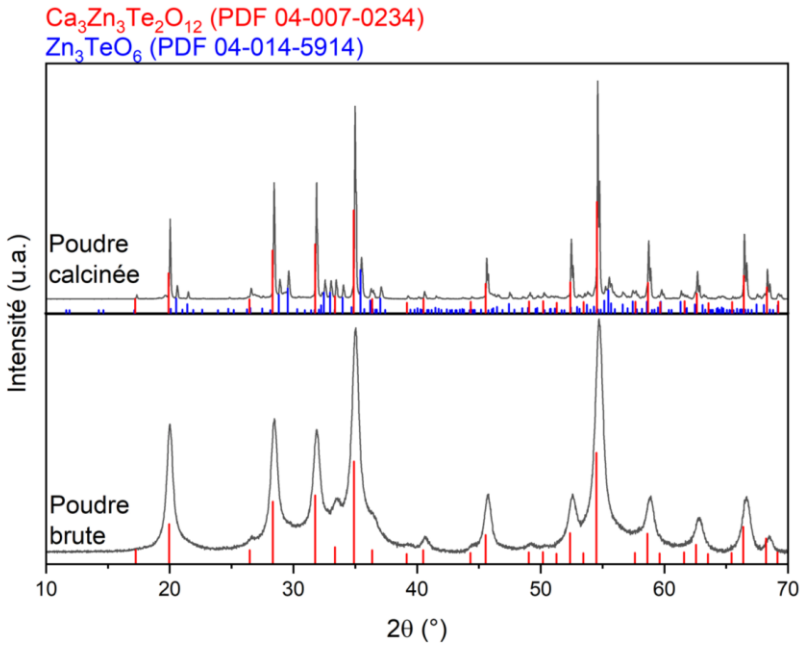


Figure II-30 : Diffractogrammes des rayons X des poudres brute et calcinée à 725°C sous air pendant 15 minutes. La poudre est synthétisée par co-précipitation inverse avec la soude NaOH en tant qu'agent précipitant. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914)

Les paramètres de la maille élémentaire de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ synthétisée avec la soude ont été affinés, sur la base du modèle structurel publié par Jarosh et *al*. [9] (ICSD 67045), en utilisant le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$. Les valeurs obtenues pour la poudre calcinée sont présentées dans le Tableau II-7. Nos valeurs sont très proches de celles présentées par Kasper et *al.* [10] à partir d'une yafsoanite synthétique de plus grande pureté chimique (PDF 04-007-0234), avec une variation relative inférieure à 0,10%.

Nous pouvons conclure que la soude employée en tant que solution précipitante ne constitue pas le choix le plus pertinent en vue d'obtenir une poudre monophasée.

Tableau II-7 : Paramètre de maille a affiné, volume de la maille V et variation en pourcentage par rapport au modèle structure de Kasper (PDF 04-007-0234) [10]

Échantillon	a (Å)	V (Å^3)	Variation (%)
Poudre brute	12,5548(9)	1978,9(2)	0,55
Poudre calcinée à 725°C	12,5811(2)	1991,38(2)	0,07

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.3.2.2. Synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH

De nouveaux essais de synthèse ont été réalisés afin d'obtenir la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ en utilisant une solution NH_4NO_3/NH_4OH. Le protocole de synthèse et la préparation de la solution cationique sont similaires à ce qui est présenté en Figure II-29, en remplaçant simplement la solution de soude par la solution tampon préparée à partir de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 (Sigma Aldrich, 99,0%) et d'ammoniaque NH_4OH à 35% (ThermoFischer, d = 0,88). Les précurseurs sont dissous dans 20,0 mL d'eau osmosée afin d'obtenir une solution de concentration totale C = 2,0 mol.L^{-1}. La poudre brute obtenue est, dans un premier temps, caractérisée par DRX (Figure II-31). À l'instar de ce qui a été obtenu lors de l'utilisation de la soude comme agent précipitant, les pics de diffraction correspondent uniquement à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et aucune trace de calcite n'est visible. Une nouvelle fois, la largeur des pics de Bragg témoigne du caractère nanocristallin de la poudre brute, avec une largeur intégrale de la réflexion (220) de la yafsoanite égale à 0,68°. Si l'on compare les poudres synthétisées avec l'agent précipitant NaOH et la solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH, la valeur pour cette dernière est plus élevée.

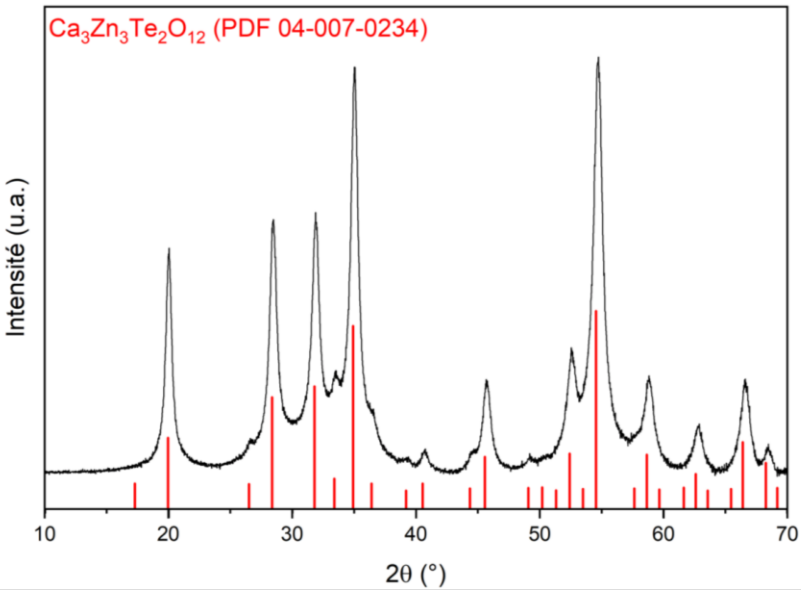


Figure II-31 : Diffractogramme de la poudre brute obtenue avec une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH. La phase observée correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) seule

En revanche, la poudre calcinée à 725°C sous air pendant 15 minutes et caractérisée par DRX (Figure II-32) correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ pure, contrairement à ce qui a été obtenu dans le cas de synthèse employant la soude.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

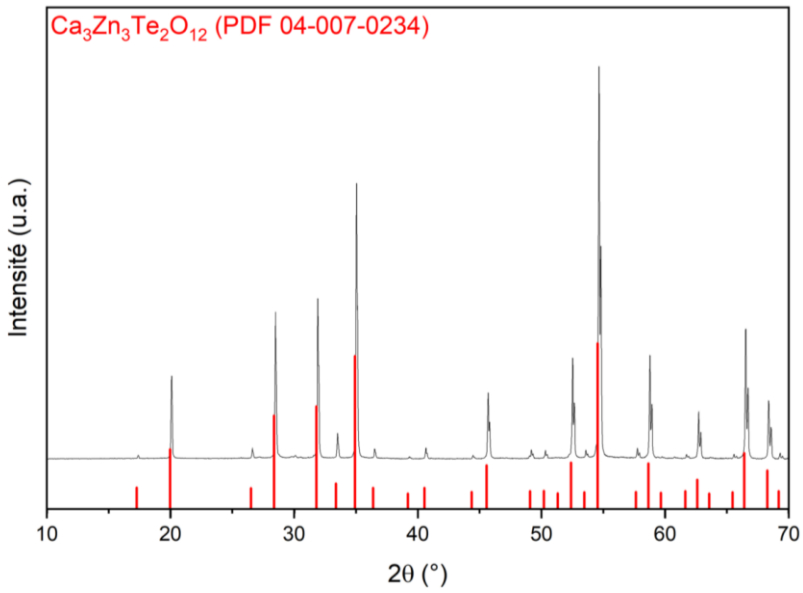


Figure II-32 : Diffractogramme des rayons X de la poudre calcinée à 725°C sous air pendant 15 minutes obtenue avec une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH. La phase observée correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) pure

La largeur intégrale de la réflexion (220) de la yafsoanite après calcination devient égale à 0,08°. Il s'agit donc de la même valeur que ce qui a été obtenu précédemment avec l'utilisation de la soude comme agent précipitant. Cette valeur est inférieure aux valeurs obtenues pour la poudre synthétisée avec NH_4HCO_3 et calcinée par la suite jusqu'à 900°C, ce qui démontre la très bonne qualité cristalline de cette poudre calcinée.

Les paramètres de la maille élémentaire de cette poudre calcinée ont également été affinés. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau II-8. De la même manière que pour la soude, la valeur du paramètre de maille est très proche de celle présentée par Kasper et *al.* (fiche PDF 04-007-0234) [10], avec une variation relative inférieure à 0,015%.

Tableau II-8 : Paramètres de maille a affiné, volume de la maille V et variation en pourcentage par rapport au modèle structure de Kasper (PDF 04-007-0234) [10]

Échantillon	a (Å)	V (Å^3)	Variation (%)
Poudre brute	12,5681(4)	1985,21(6)	0,24
Poudre calcinée à 725°C	12,5775(2)	1989,67(2)	0,01

II.2.3.3. Conclusion sur la synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'agents précipitants non carbonatés

L'objectif de cette partie était de tester différents agents précipitants (NaOH ou NH_4NO_3/NH_4OH) autre que NH_4HCO_3 en vue d'élaborer la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sans promouvoir la formation de calcite $CaCO_3$. Les résultats montrent qu'il est possible d'obtenir la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ nanocristalline par co-précipitation inverse à température ambiante en utilisant comme agent précipitant une solution aqueuse de soude NaOH ou tampon NH_4NO_3/NH_4OH. Même si les deux solutions précipitantes testées permettent d'obtenir des poudres cristallines dont les paramètres de maille sont assez proches du modèle

Licence CC BY-NC-ND 4.0

structure de Kasper [10], les analyses DRX montrent néanmoins que dans le cas de NaOH, la poudre après calcination fait apparaître en sus de la yafsoanite la présence de dagenaisite Zn_3TeO_6. L'emploi d'une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH conduit quant à lui à d'excellents résultats avec des poudres brute ou calcinée monophasées correspondant à la yafsoanite.

Dans la suite de l'étude, les poudres seront donc dorénavant produites à l'aide d'un tampon ammoniacal (NH_4NO_3/NH_4OH) comme agent précipitant.

II.2.4. Caractérisation de filtrats par absorption atomique de flamme et par plasma à couplage inductif (ICP)

Dans le but de vérifier la bonne réactivité du mélange réactionnel, nous nous sommes intéressés à déterminer la composition du filtrat issu de l'étape de récupération du précipité. Des dosages du calcium et du zinc par absorption atomique de flamme, ainsi que du tellure par émission atomique par plasma à couplage inductif ont été effectués au laboratoire E2Lim de l'université de Limoges. Ainsi, si le filtrat ne contient plus aucun cation métallique, cela signifie que tous les ions issus de la solution cationique ont bien été intégrés au sein du précipité formé et que la phase solide obtenue respecte alors la stœchiométrie de la yafsoanite.

Le filtrat de deux synthèses, que l'on nomme (A) et (B), est récupéré. Quelle que soit la synthèse, les solutions cationique et précipitante sont préparées dans les mêmes conditions. La seule différence notable entre les deux protocoles réside dans la présence ou l'absence de de maintien du pH par ajout d'ammoniaque. Dans le cas du filtrat (A), NH_4OH est ajouté manuellement et régulièrement pendant la synthèse afin de maintenir une valeur de pH égale à 9,0 : la phase obtenue correspond alors à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Dans le cas du filtrat (B), il n'y a aucune compensation de la baisse du pH : la phase finale correspond à la dagenaisite Zn_3TeO_6 pure (PDF 00-069-0689). Il est à noter que la valeur du pH pour la synthèse (B) est égale à 3,6 après l'étape de maturation.

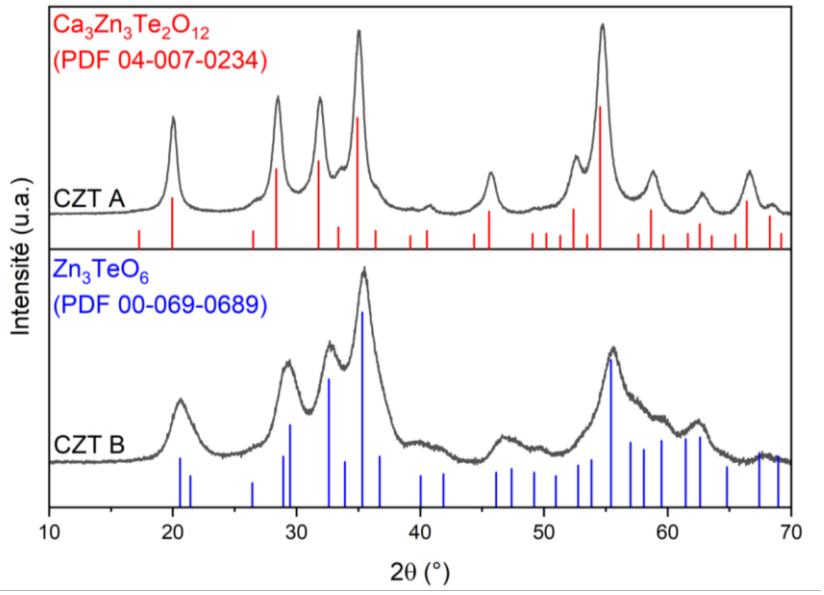


Figure II-33 : Diffractogrammes des rayons X des poudres CZT (A) et (B). Les phases observées correspondent respectivement à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-069-0689)

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.4.1. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique de flamme

La concentration en calcium et en zinc dans les différents filtrats est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique, une technique très utilisée pour l'analyse minérale des éléments en solution. La méthode utilisée est celle des ajouts dosés qui permet d'étudier les solutions pouvant être constituées de plusieurs éléments. L'appareil utilisé est le spectrAA 220FS Atomic Absorption Spectrometer.

La solution dosée est aspirée *via* un capillaire et transférée jusqu'à un nébuliseur. Ce dernier permet de générer un aérosol liquide-gaz en dispersant la solution dosée en très fines gouttelettes. La surface de contact des gouttelettes avec la flamme est alors plus grande et permet une meilleure atomisation. La flamme est entretenue par un mélange de gaz dont le plus courant est air-acétylène C_2H_2 (température de flamme 2500°C). Cette dernière est notamment utilisée pour la détermination de la concentration du zinc dans les filtrats de cette étude. Dans le cas du calcium, qui est un élément plus difficile à atomiser, la flamme sélectionnée est la flamme acétylène (C_2H_2)-protoxyde d'azote (N_2O) (température de flamme 3100°C). Les éléments contenus dans l'aérosol passent à travers le faisceau de la source lumineuse qui est une lampe creuse constituée d'une enveloppe en verre scellée (sous atmosphère inerte), d'une anode et d'une cathode fabriquée à partir de l'élément dosé. Ici, les lampes à cathode creuse utilisées sont en calcium (λ_{Ca} = 422,7 nm) et en zinc (λ_{Zn} = 213,9 nm). Sous l'effet de la température, les atomes vont être excités et les électrons vont transiter de l'état fondamental vers des niveaux excités. Le retour à l'état fondamental s'accompagne dès lors de l'émission d'un rayonnement électromagnétique qui sera mesuré par le détecteur. Le monochromateur, placé juste avant le détecteur, permet d'éliminer toutes les raies lumineuses ne correspondant pas à la longueur d'onde de l'élément dosé.

Avant de réaliser les mesures de détermination de la teneur en calcium et en zinc, une gamme d'étalonnage est préparée à partir d'une solution mère de calcium et respectivement de zinc ($C_{mère}$ = 1,0 g.L^{-1}). Les solutions sont diluées avec de l'eau ultrapure afin de préparer quatre solutions filles pour chaque élément dont les concentrations sont respectivement 1,0, 2,0, 3,0 et 4,0 mg.L^{-1} pour le calcium et pour 0,25, 0,5, 0,75 et 1,0 mg.L^{-1} pour le zinc. Chaque solution est mesurée ; les données obtenues permettent d'obtenir les courbes d'étalonnages tracées et présentées sur la Figure II-34.

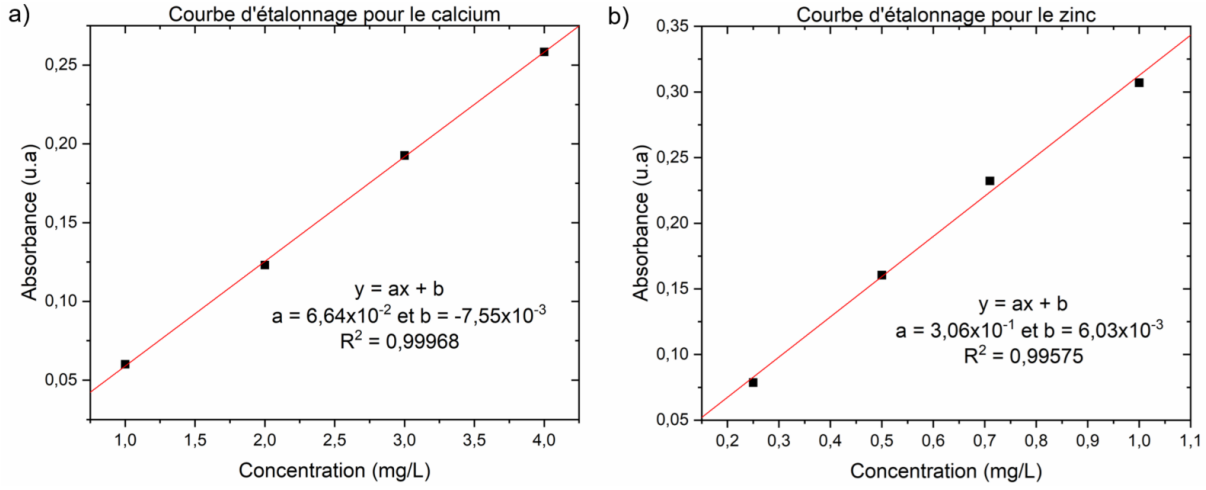


Figure II-34 : Courbes d'étalonnage obtenues pour (a) le calcium et (b) le zinc

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les filtrats étudiés sont à leurs tours dilués avec de l'eau ultrapure afin que leur concentration soit comprise dans l'intervalle de la gamme d'étalonnage. Les concentrations mesurées ainsi que le pourcentage de chaque élément dans les filtrats sont répertoriées dans le Tableau II-9.

Tableau II-9 : Concentrations et pourcentages obtenus pour le dosage par absorption atomique de flamme des éléments calcium et zinc pour les filtrats (A) et (B). La concentration des solutions avant co-précipitation est respectivement pour le calcium et le zinc C = 0,75 mol.L^{-1}.

Élément concerné	**Calcium Ca^{2+}**		**Zinc Zn^{2+}**	
Conditions de synthèse	**(A)**	**(B)**	**(A)**	**(B)**
Facteur de dilution	100	10000	1000	1000
Concentration mesurée après dilution (mg.L^{-1})	2,64	0,61	0,56	0,84
Concentration mesurée (mol.L^{-1})	6,61x10^{-3}	1,52x10^{-1}	8,60x10^{-3}	1,30x10^{-2}
Pourcentage en élément restant dans le filtrat	1%	20%	1,5%	2%

II.2.4.2. Dosage par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

L'utilisation du spectrAA 220FS Atomic Absorption Spectrometer afin de doser le tellure n'est pas possible ici car cet appareil n'est pas doté d'une lampe creuse en tellure. La concentration en Te dans les différents filtrats est donc déterminée par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif. L'appareil utilisé est l'Agilent Technologies 4100 MP-AES (Microwave plasma – Atomic Emission Spectrometer). Le principe est similaire à l'absorption atomique. Cependant, ici la source lumineuse est une torche plasma (4750°C) qui est obtenue à partir d'azote.

Afin de réaliser le dosage du tellure, trois longueurs d'onde de mesure ont été sélectionnées : 214,281 nm, 225,902 nm et 238,578 nm. Ces dernières correspondent aux longueurs d'onde les plus intenses du balayage spectral du Te. Une gamme étalon est également préparée à partir d'une solution mère de tellure ($C_{mère}$ = 1,0 g.L^{-1}). Les solutions sont diluées avec de l'eau ultrapure afin de préparer quatre solutions étalons avec des concentrations égales à 1,0, 2,0, 5,0 et 10,0 mg.L^{-1}. Les courbes d'étalonnages sont tracées pour les trois longueurs d'onde et présentées sur la Figure II-35.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

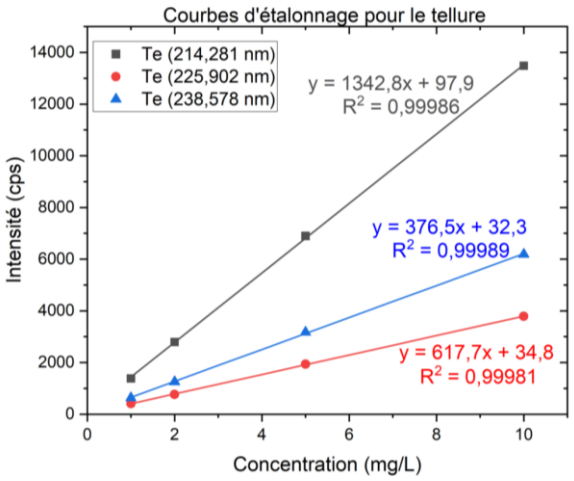


Figure II-35 : Courbes d'étalonnage pour le tellure en fonction des différentes longueurs d'onde : 214,281 (courbe grise), 225,902 (courbe rouge) et 238,578 nm (courbe bleue)

Les concentrations mesurées ainsi que le pourcentage résultant en tellure dans les deux filtrats sont répertoriées dans le Tableau II-10.

Tableau II-10 : Concentrations et pourcentages obtenus pour le dosage par émission atomique avec un plasma à couplage inductif pour les filtrats (A) et (B). La concentration des solutions avant co-précipitation est pour le tellure C = 0,5 mol.L^{-1}.

Élément concerné	**Tellure Te^{6+}**	
Conditions de synthèse	**(A)**	**(B)**
Facteur de dilution	1	1000
Concentration mesurée après dilution (mg.L^{-1})	< 0,6	6,1
Concentration mesurée (mol.L^{-1})	*Limite de quantification*	4,78x10^{-2}
Pourcentage de Te restant dans le filtrat	*Limite de quantification*	10%

Il n'a malheureusement pas été possible de déterminer le pourcentage de tellure dans le filtrat (A). En effet, la teneur présente dans le filtrat est inférieure à la concentration minimale que l'appareil peut quantifier. Ce résultat indique néanmoins indirectement qu'il n'y a pratiquement plus de tellure libre dans le filtrat (A).

II.2.4.3. Conclusion sur les analyses des filtrats (A) et (B)

Les résultats des dosages par absorption atomique de flamme et par émission atomique montrent que la rétention des cations dans le précipité (A) obtenu par co-précipitation à pH constant maintenu la valeur de 9,0 est d'environ 99% et que le précipité possède bien une composition chimique moyenne en cations métalliques correspondant à la stœchiométrie de la yafsoanite. En ce qui concerne la composition du filtrat (B) récupéré au terme d'une synthèse réalisée initialement à pH = 9,0 mais sans aucune autre compensation par ajout

Licence CC BY-NC-ND 4.0

d'ammoniaque (acidification progressive du mélange réactionnelle et transformation de la yafsoanite en dagenaisite), on trouve dans le filtrat (B) 20 % de Ca, 2% de Zn et 10% de Te. Ces résultats nous informent que si le précipité contient bien une part cristalline correspondant à la dagenaisite, il doit également contenir une part amorphe contenant du calcium et du tellure dans un rapport proche de (3:1) si l'on suppose que tout le zinc contenu dans le précipité est bien intégré à la dagenaisite.

II.2.5. Caractérisations de la poudre obtenue à partir d'une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH

Pour la suite de chapitre, la solution cationique concentrée est préparée à partir de nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,75 mol.L^{-1}), de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,75 mol.L^{-1}) et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (0,5 mol.L^{-1}) dissous dans 20,0 mL d'eau osmosée. Ce mélange est, par la suite, agité et homogénéisé à température ambiante. Quant à la solution tampon de 20,0 mL et de concentration C = 1,0 mol.L^{-1}, elle est préparée à partir de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et d'ammoniaque NH_4OH. L'électrode de mesure du pH-mètre est calibrée régulièrement grâce à des solutions tampons commerciales (avec des standards de pH égaux à 4,01, 7,00 et 10,01). Les pH des solutions cationique et tampon sont également mesurés avant le début de chaque synthèse. La co-précipitation se déroule toujours pour une valeur de pH égale à 9,0 et cette valeur est réajustée manuellement en ajoutant de l'ammoniaque concentrée NH_4OH. La suspension mature pendant 24h sous agitation magnétique constante et à température ambiante, puis elle est filtrée et le précipité est rincé à deux reprises avec 20,0 mL d'eau osmosée et à deux reprises avec 20,0 mL d'éthanol. Le solide est par la suite séché pendant 24h dans une étuve à 90°C et la masse de poudre obtenue à la fin est environ égale à 3,7 g. Le précipité est finalement stocké en boîte sèche.

II.2.5.1. Analyse thermique ATG-ATD et analyse chimique élémentaire

La poudre est, dans un second temps, caractérisée thermiquement par analyses couplées ATG-ATD. Tout d'abord, une première acquisition est réalisée entre 30°C et 1000°C sous air reconstitué avec une rampe de température de 10°C/min (Figure II-36).

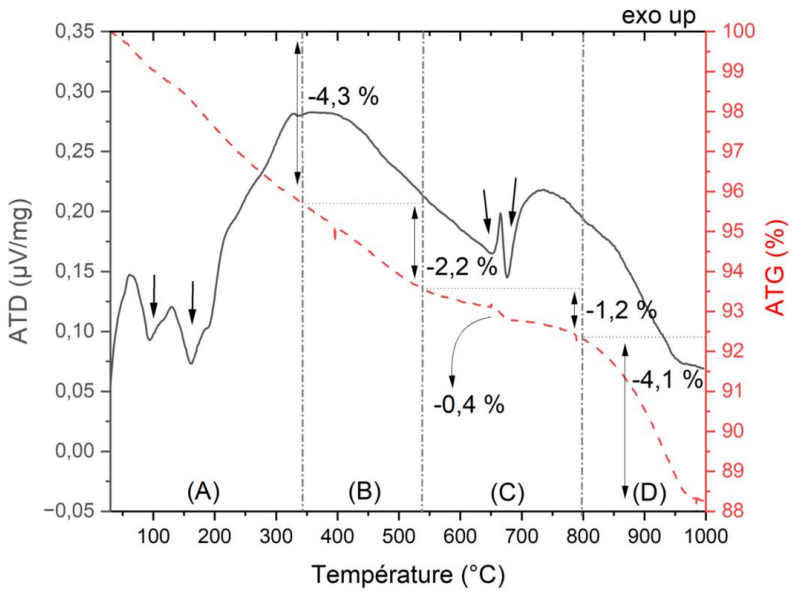


Figure II-36 : Courbes ATG-ATD obtenues pour la poudre brute sous air avec une rampe en température de 10°C/min

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Quatre zones distinctes, libellées (A), (B), (C) et (D), sont observables sur les courbes ATG-ATD :

- La zone (A), qui s'étend jusqu'à environ 350°C, correspond à une perte de masse égale à 4,3% et est associée deux pics endothermiques signifiés par des flèches noires. Cette zone correspond à l'évaporation des molécules physisorbées (principalement de l'eau).

- La zone (B), comprise entre 350°C et environ 550°C, correspond à une perte de masse associée égale à 2,2% et à la décomposition thermique des groupements ammonium, nitrate et voire carbonate (mais en faible quantité) chimisorbés sous la forme d'eau et de NOx. Dans cette zone, les valeurs de perte de masse dans le cas de la synthèse avec NH_4HCO_3 comme agent précipitant et la solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH semblent identiques (cf. Figure II-22). Cependant, ici cette perte de masse est probablement due davantage à la présence de groupements ammoniaques ou ammoniums que de groupements carbonates.

- La zone (C) correspondrait pour partie à la décomposition thermique de calcite $CaCO_3$, déjà observée dans le cas de la synthèse obtenue avec une solution précipitante d'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 (Figure II-22), et se produisant entre 600°C et environ 700°C. Cette décomposition se produirait ici avec une amplitude très faible, car elle correspond à une perte de masse de l'ordre de 0,4%. La carbonatation même faible du mélange réactionnel est probablement due à l'environnement de travail qui est très alcalin et une exposition au CO_2 atmosphérique pendant le temps de maturation. Toutefois, cette perte de masse est bien moindre que ce qui avait observée en Figure II-22 (page 112), lors de l'utilisation de NH_4HCO_3 comme agent précipitant ; ce qui est d'ailleurs parfaitement logique. Et en utilisant la même approche que précédemment, et en considérant les masses molaires de CO_2 et $CaCO_3$ ainsi que leur densité relative, il est possible de déduire la proportion massique et la fraction volumique de calcite dans la poudre brute qui sont respectivement de l'ordre de 0,9% et 1,6%.

- Enfin, la zone (D) correspond à une perte de masse d'environ 4,1%, observée à partir de 800°C, est toujours en cours d'investigation. En tout premier lieu, des essais couplés avec une analyse par spectrométrie de masse ont été réalisés afin d'investiguer cette zone, mais les résultats ne se sont pas avérés concluants. L'hypothèse d'une réduction partielle du tellure (+VI) en tellure (+IV), accompagnée d'un départ de dioxygène O_2 et donc d'une perte de masse a ensuite été formulée En effet, pour une température supérieure à 850°C, une réduction du Te^{+VI} en Te^{+IV} a déjà été reportée dans la littérature [16]. Les données de spectrométrie de photoélectrons (XPS) ont montré que cette hypothèse ne permettait pas d'expliquer cette perte de masse (cf. voir Section II.2.5.4, page 138). Une nouvelle hypothèse, basée sur les observations microstructurales, avance l'idée d'une décomposition progressive de la yafsoanite depuis la surface des grains, et ce, au-delà de 800°C (cf. voir Section II.2.5.3, page 135).

Enfin, il convient de mentionner qu'après un chauffage à 1000°C, la courbe ATG indique que les pertes de masse globales représentent environ 11,5 à 12% de la masse du produit brut initial (cf. Figure II-36).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Au final, l'analyse thermique nous permet de déterminer la température de calcination qu'il convient d'appliquer à la poudre brute. Nous savons qu'il est nécessaire de calciner la poudre afin d'éliminer les traces de solvant, les molécules physisorbées et les espèces chimisorbées dont la présence résiduelle est inhérente au choix des précurseurs et aux réactions à l'œuvre pendant la précipitation et l'étape de lavage. La calcination à 725°C semble donc idéale, car cette température se situe entre la fin de la décomposition thermique des espèces carbonatées mais surtout avant la perte de masse qui intervient à partir de 800°C (voir Figure II-36), et qui est associée comme écrit ci-dessus à la décomposition progressive de la phase yafsoanite. De plus, c'est une température suffisamment basse pour éviter un grossissement trop important des grains. Ainsi, nous ne procéderons aux traitements de calcination sous air des poudres brutes que via un « *flash* » thermique à 725°C, d'une durée limitée à 15 min.

Afin de chercher à mieux comprendre ce qui se passe à haute température (et notamment comprendre la perte de masse qui démarre vers 800°C), nous avons conduit une nouvelle analyse thermique ATG-ATD sur la poudre préalablement calcinée sous air à 725°C pendant 15 minutes. L'analyse est menée entre 30°C et 1300°C sous air avec une rampe de 10°C/min (Figure II-37a). La décomposition de l'échantillon débute à 800°C et continue progressivement jusqu'à 1200°C où il est observé le début d'un large pic endothermique à 1250°C correspondant à une fusion, accompagnée d'une perte de masse de 13,4%. Il est à noter que la courbe ATG indique que la perte de masse globale représente environ 18% de la masse du produit brut initial. La poudre en fin d'analyse thermique (ayant atteint la température de 1300°C) est récupérée et analysée par DRX (Figure II-37b). Les pics sont tous identifiés et correspondent aux phases Ca_3TeO_6 (PDF 04-007-6811), ZnO (PDF 00-036-1451) et $CaTeO_3$ (PDF 04-016-8121). Nous pouvons en déduire que l'événement repéré à 1250°C correspond à une fusion non-congruente de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dont une des caractéristiques est d'induire une réduction partielle des constituants au vu de la présence de $CaTe^{(+IV)}O_3$.

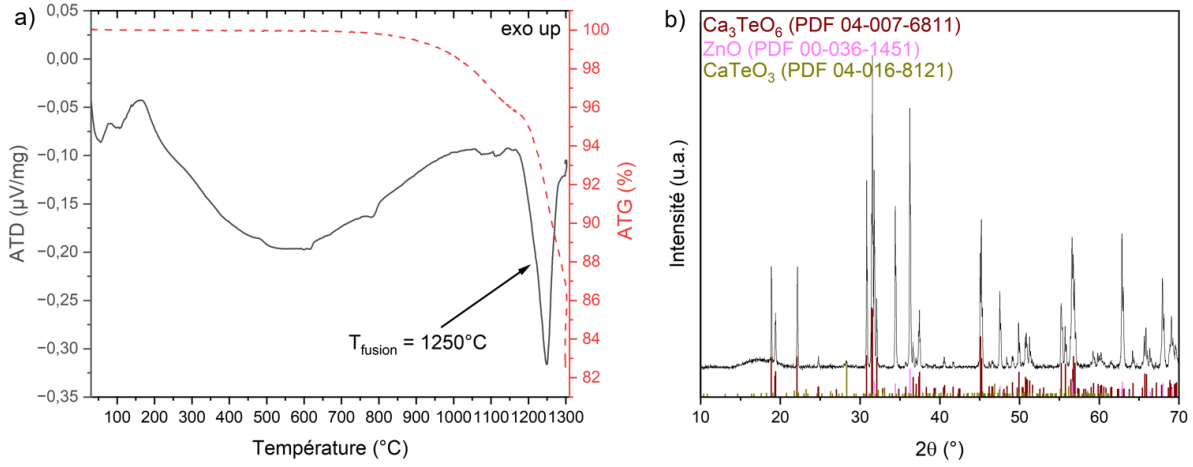


Figure II-37 : (a) Courbes ATG-ATD obtenues pour la poudre brute sous air avec une rampe en température de 10°C/min. Le pic endothermique correspond à une fusion non congruente de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (T_{fusion} = 1250°C). (b) Diffractogramme des rayons X de la poudre après analyse thermique ATG-ATD à 1300°C. Les phases observées correspondent aux phases Ca_3TeO_6 (PDF 04-007-6811), ZnO (PDF 00-036-1451) et $CaTeO_3$ (PDF 04-016-8121)

Une analyse élémentaire de l'hydrogène H et du carbone C contenue dans la poudre brute a également été réalisée. À noter que la mesure en teneur globale de l'azote N n'a malheureusement pas pu être faite du fait de la sonde dédiée qui est toujours hors service. À noter toutefois que l'on s'attend à mesurer une teneur en élément N probablement supérieure

Licence CC BY-NC-ND 4.0

à ce que nous avions obtenu avec NH_4HCO_3 comme agent précipitant (Tableau II-11), du simple fait du remplacement par le tampon NH_4NO_3/NH_4OH. Pour réaliser des analyses fiables, environ 0,015 g de poudre brute a été utilisé pour l'analyse de l'hydrogène et environ 0,250 g de poudre brute a été utilisée pour la quantification du carbone. Les résultats présentés ci-après correspondent à la moyenne de trois mesures distinctes.

Le Tableau II-11 recense donc les résultats obtenus pour l'analyse élémentaire. La teneur globale en hydrogène est de 0,77% massique dans la poudre brute. Pour rappel, la teneur en hydrogène H pour la poudre réalisée avec l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 était égale à 0,53%. Si on suppose qu'il y a principalement élimination sous la forme de molécule d'eau, la teneur en H de 0,77% représente une perte de masse potentielle d'environ 6,93%. Si l'on compare avec l'analyse thermique ATG-ATD, seulement 62% de la teneur totale en H permettant d'expliquer la perte de masse de 4,3% dans la zone (A). Il semblerait que 38% de la teneur totale en H doive être encore éliminée probablement sous la forme de groupements N-H adsorbés à la surface des poudres brutes. En ce qui concerne le carbone C, la teneur globale est égale ici à 0,17%massique, alors qu'elle était égale à 0,77% pour la poudre réalisée avec NH_4HCO_3 comme agent précipitant. Par conséquent, le fait d'utiliser le tampon NH_4NO_3/NH_4OH limite fortement la teneur en élément C de la poudre brute, ce qui est là encore parfaitement logique et escompté. Dans le cas de la poudre synthétisée avec la solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH, il est à noter qu'on observe également un phénomène associé à la décomposition thermique de la calcite $CaCO_3$ dont la perte de masse équivalente est égale à 0,4% sur l'ATG-ATD (Figure II-36). D'après l'analyse élémentaires, la teneur en C de 0,17% massique laisse escompter une perte de masse globale théorique de 0,62%. Il est donc possible d'en déduire qu'environ le tiers du carbone doit probablement se trouver sous la forme de groupements carbonates adsorbés en surface de la poudre brute.

Tableau II-11 : Analyse élémentaire (éléments hydrogène H et carbone C) réalisée sur la poudre brute. Les résultats sont exprimés en %massique et la valeur des écarts types est issue de trois mesures

Élément	**Hydrogène H**	**Carbone C**
Analyse (%massique)	0,77	0,17
Écart-type	0,07	0,01

II.2.5.2. Distribution granulométrique et surface spécifique BET

La distribution granulométrique des particules (en volume et en nombre) a été mesurée pour la poudre brute initiale (Figure II-38). Pour la granulométrie en nombre, la répartition est monomodale et centrée sur 1,0 µm. La granulométrie en volume montre une répartition monomodale centrée sur 1,1 µm pour la poudre brute.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

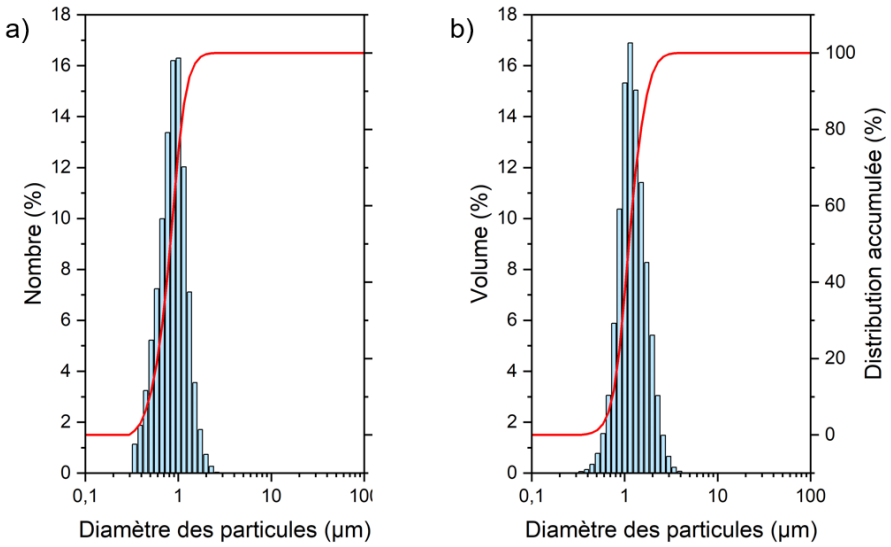


Figure II-38 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre brute obtenue dans le cas d'un tampon ammoniacal

La distribution granulométrique des particules (en volume et en nombre) a également été mesurée pour la poudre calcinée à 725 °C pendant 15 minutes (Figure II-39). La granulométrie en nombre montre une répartition monomodale de la poudre brute centrée sur 0,58 µm tandis que la granulométrie en volume montre une répartition bimodale avec deux populations centrées sur 1,0 µm et 50 µm. La population centrée sur 50 µm dans la répartition volumique est due à des agglomérats qui pourraient facilement être éliminés par une étape de tamisage. Il est constaté que la taille moyenne des particules d_{50} des poudres brute (d_{50} = 1,0 µm) et calcinée (d_{50} = 1,1 µm) est donc assez proche.

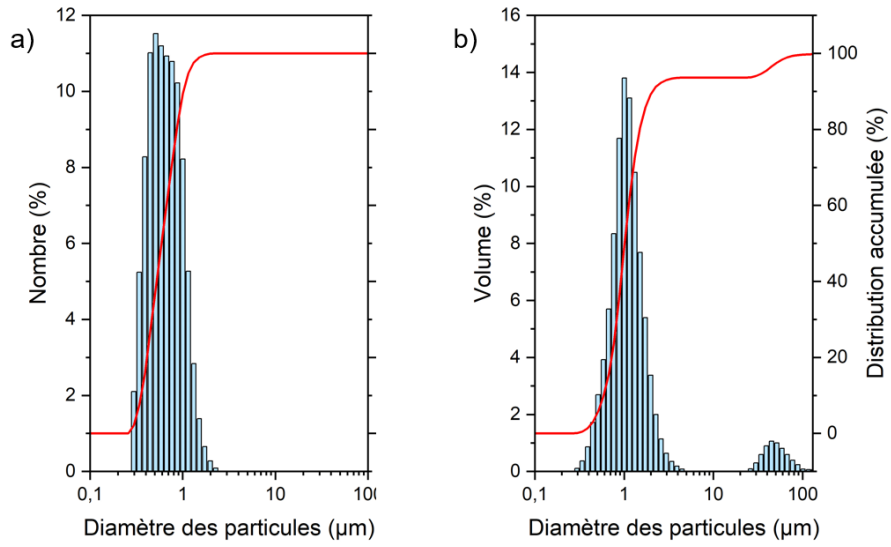


Figure II-39 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes

La surface spécifique est également mesurée sur ces poudres grâce à la méthode BET. Les valeurs correspondantes obtenues sont de 49,7 ± 0,1 $m^2.g^{-1}$ pour la poudre brute et 3,9 ± 0,03 $m^2.g^{-1}$ pour la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes. Cette diminution dans les valeurs s'explique par deux phénomènes : le premier est l'agglomération plus forte des particules avec une augmentation de la population d'agglomérats plus gros causé par le traitement thermique

Licence CC BY-NC-ND 4.0

et le second est le mécanisme de croissance des particules primaires composants les grains. La valeur de surface spécifique pour la poudre calcinée est encore bien en dessous de celle mesurée sur la poudre obtenue par voie solide après plusieurs étapes de broyage à haute énergie (16,1 ± 0,2 $m^2.g^{-1}$) [16]. Les valeurs de surface spécifique pour les poudres brute et calcinée peuvent également être comparées avec celles des poudres synthétisées avec de l'hydrogénocarbonate d'ammonium. Pour rappel, les surfaces spécifiques mesurées pour les poudres brute et calcinée à 900°C pendant 1h sont respectivement égales à 43,5 ± 0,2 $m^2.g^{-1}$ et 4,9 ± 0,02 $m^2.g^{-1}$ [298].

II.2.5.3. Analyses microstructurales

Les poudres brute et calcinée à 725°C pendant 15 minutes ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure II-40). Pour rappel, les poudres observées au MEB sont dispersées sur un adhésif en graphite et métallisées au platine avant l'acquisition des micrographies. La poudre brute est constituée d'agglomérats de taille micrométrique composés de particules primaires nanométriques mesurant entre 20 et 60 nm (Figure II-40a). Les observations microscopiques réalisées sur la poudre calcinée montrent l'effet d'un grossissement granulaire dû à l'application d'un traitement de calcination (Figure II-40b). La poudre est constituée d'agglomérats de grains individuels et denses présentant une taille comprise entre environ 100 nm et un peu moins de 1 µm. De la même manière que pour la poudre synthétisée avec l'agent précipitant NH_4HCO_3, pour certains grains, la création de facettes peut être clairement mise en évidence. Il est à noter que le grossissement des grains est en adéquation avec les données DRX de la poudre calcinée (cf. Figure II-32, page 125) et notamment avec la forte réduction de la largeur des pics de Bragg.

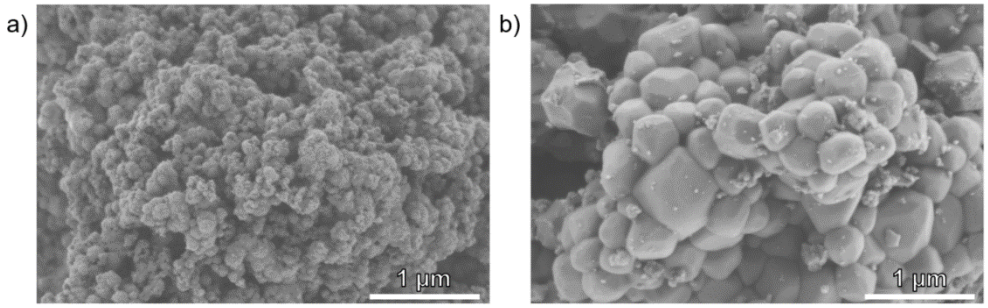


Figure II-40 : Micrographies MEB des poudres (a) brute et (b) calcinée à 725°C pendant 15 minutes obtenues à partir de l'utilisation d'un tampon ammoniacal

Une analyse chimique EDS est également réalisée à la surface d'une pastille formée après une brève densification de la poudre calcinée par frittage SPS (cf. Chapitre III, Section III.3.2, page 175) afin de mesurer les proportions de chaque élément chimique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. La pastille est préalablement « *métallisée* » avec du carbone. Les résultats obtenus pour les éléments chimiques Ca, Zn et Te sont regroupés dans le Tableau II-12. Les données sont issues de la moyenne d'une série de 6 mesures sur une zone rectangulaire de 570 x 425 µm.

Bien que la fiabilité de la détermination de la teneur en O reste discutable, il est néanmoins intéressant de l'afficher afin d'avoir une vision globale de la composition chimique. Il apparaît clairement que les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques et que la stœchiométrie de la poudre produite respecte assez bien celle de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, ce qui est en accord avec les données DRX qui n'ont mis en évidence aucune phase secondaire (cf. Figure II-32, page 125). De plus, la pastille présente une stœchiométrie

Licence CC BY-NC-ND 4.0

modérément décalée. En effet, le rapport atomique $\frac{[Ca+Zn]}{[Te]}$ qui devrait être théoriquement égal à 3, est ici expérimentalement égal à $\frac{[13,8+16,1]}{[10,7]} = 2,8$ (il s'agit d'un écart relatif du rapport de seulement - 6,7%). De manière plus précise, la teneur en Ca semble être plus affectée et plus réduite que la teneur en Zn. Cette observation est conforme aux mesures de spectroscopie d'émission de flamme qui ont indiqué qu'il restait déjà de faibles quantités d'éléments Ca et Zn dans le filtrat (cf. Tableau II-9, page 128). En outre, il est possible que le processus de mise en forme, même si le temps passé à la température de densification a été intentionnellement limité, ait également induit une légère perte de certains éléments chimiques.

Tableau II-12 : Analyses chimiques EDS sur les éléments chimiques Ca, Zn, Te et O sur la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes. σ est l'écart-type mesuré pour chaque élément cationique et pour l'oxygène

Élément		**Calcium**	**Zinc**	**Tellure**	**Oxygène**
Pourcentage molaire théorique (%)		15	15	10	60
Poudre calcinée à 725°C (15 min)	**Pourcentage molaire expérimental (%)**	13,8	16,1	10,8	59,3
	σ (%)	0,12	0,14	0,10	0,20

De nouvelles observations ont été réalisées en microscopie électronique en transmission (MET) sur les poudres brute et calcinée. Ce dernier permet d'observer la structure interne des échantillons aux échelles nanoscopiques. Le faisceau d'électrons ne balaie pas la surface mais traverse un échantillon mince et les électrons sont projetés sur un détecteur qui permet de recomposer une image. La poudre analysée est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe. Cette grille est posée sur l'extrémité d'un porte-échantillon double tilt en béryllium. L'appareil utilisé est le microscope TEM Jeol 2100F fonctionnant avec une tension de 200 kV.

La Figure II-41 présente la micrographie de la poudre brute ainsi que le cliché de diffraction associé. Comme pour la micrographie MEB de la poudre brute, il est observé plusieurs agglomérats de taille micrométrique qui sont composés de particules primaires nanométriques (les plus grosses mesurent environ 100 nm). Le cliché de diffraction électronique associé montre plusieurs anneaux, ce qui est typique d'un échantillon polycristallin (il y a superposition de la contribution de plusieurs grains).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

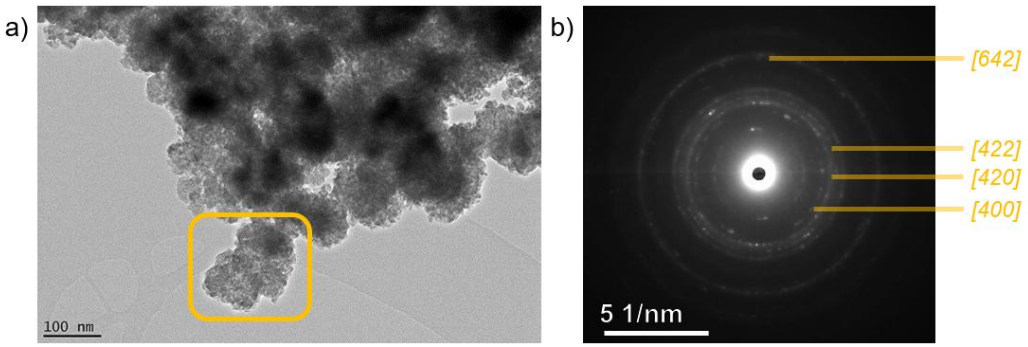


Figure II-41 : (a) Micrographie MET et (b) cliché SAED (correspondant à la zone repérée en jaune) de la poudre brute obtenue avec un tampon ammoniacal. Certaines indexations sont fournies

Dans un second temps, la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes est observée au MET. La Figure II-42 présente les micrographies de la poudre calcinée ainsi que le cliché de diffraction en sélection d'aire (SAED) associé. Par rapport à la poudre brute (et en adéquation avec les micrographies MEB), il est observé un grossissement granulaire des grains qui composent la poudre calcinée. La taille des grains individuels varie entre environ 200 nm et un peu moins de 1 µm. Le cliché de diffraction électronique du grain entouré par un cadre jaune correspond à l'axe de zone $[1\bar{1}\bar{1}]$. L'indexation du cliché permet de remonter aux mêmes paramètres de maille que ceux présentés dans la fiche référence de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) [10]. La Figure II-42b montre l'agrandissement du grain encadré en jaune où il est possible d'observer les rangées atomiques. On remarque également que le grain est entouré d'une gangue externe amorphe mesurant quelques dizaines de nanomètres.

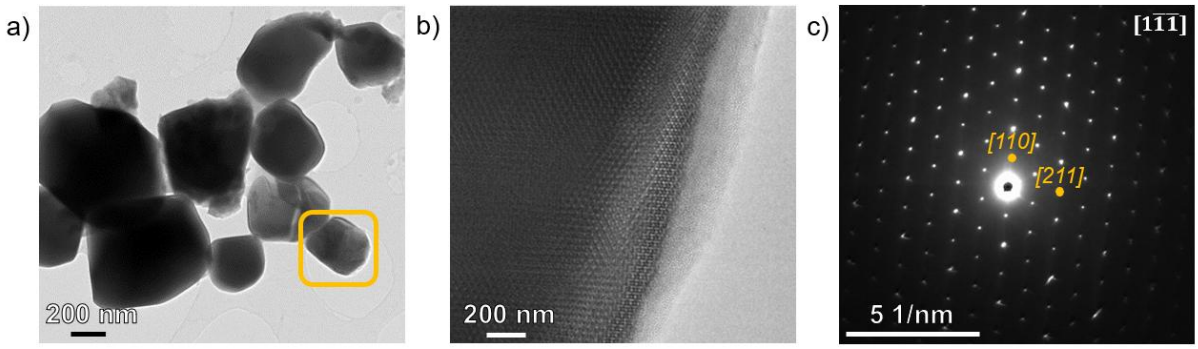


Figure II-42 : (a), (b) Micrographies MET et (c) cliché SAED (correspondant au carré jaune) en axe de zone $[1\bar{1}\bar{1}]$ de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes

Enfin, la poudre est calcinée une nouvelle fois à 1000°C pendant 1h afin notamment d'investiguer la nature de cette gangue externe amorphe. La Figure II-43 montre les micrographies de la poudre calcinée à 1000°C ainsi que le cliché de diffraction (SAED) associé. Le traitement thermique de la poudre induit un faible grossissement des grains par rapport à celui repéré précédemment. En effet, la taille des grains individuels varie toujours entre environ 200 nm et un peu moins de 1 µm. En outre, en comparant les micrographies MET de cette poudre avec celle de la poudre calcinée à 725°C, la gangue externe amorphe semble moins présente. On suppose donc que la perte de masse observée en analyse thermique ATG-ATD (cf. Figure II-36, page 130) à partir de 800°C serait due à la décomposition progressive de la yafsoanite qui se produirait depuis la surface du grain, à travers la disparition de cette gangue. Le cliché SAED, présenté Figure II-43c, correspond à

Licence CC BY-NC-ND 4.0

l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ et l'indexation permet de remonter aux mêmes paramètres de maille que ceux présentés dans la fiche référence de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) [10].

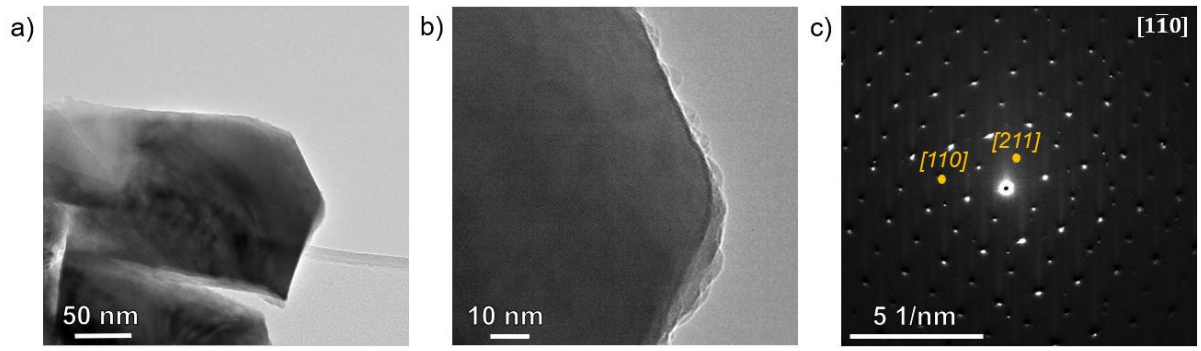


Figure II-43 : (a), (b) Micrographies MET et (c) cliché SAED en axe de zone $[1\bar{1}0]$ de la poudre calcinée à 1000°C pendant 1h

II.2.5.4. Analyse de la surface par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

En plus des observations au microscope électronique en transmission, une analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais X-ray Photoelectron Spectroscopy ou XPS) a été réalisée uniquement sur les poudres calcinées à 725°C et à 1000°C. L'objectif est ici d'apporter des renseignements complémentaires concernant la nature des événements intervenant dans la zone (C) de l'analyse thermique ATG-ATD présentée Figure II-36) et correspondant à une perte de masse de 4,5% entre 800°C et jusqu'à 1000°C.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse utilisée pour étudier les couches superficielles (inférieur à 10 nm) des matériaux et consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec des rayons X. L'irradiation des atomes composant la surface de l'échantillon provoque une émission d'électrons et à partir de la mesure de leur énergie cinétique, il est possible de déterminer l'énergie de liaison des électrons dans les atomes et d'obtenir des informations telles que l'identification des éléments présents, la composition chimique et l'environnement électronique. Les spectres XPS sont mesurés à l'aide du spectromètre Kratos Axis Ultra DLD fonctionnant à une pression résiduelle d'environ 6.10^{-9} mbar dans la chambre d'analyse, et à l'aide d'une source monochromatique Al K_α (1486,6 eV). L'analyseur d'énergie est monté perpendiculairement à la surface des échantillons et l'énergie de passage pour l'acquisition de spectres à haute résolution est de 8 eV, avec un incrément de 100 meV. De plus, les données résultent de la moyenne de quatre balayages différents afin de garantir qu'aucun effet de charge ne se produit. L'échelle d'énergie du spectromètre a été calibrée en utilisant l'énergie de liaison du pic Zn 2p3/2 à 1021,6 eV comme référence. Les spectres Te 3d5/2 du niveau central ont été ajustés à l'aide de fonctions GL (produit gaussien/lorentzien) après soustraction du fond Shirley, à l'aide du logiciel CasaXPS.

La Figure II-44a montre les spectres larges (survey scans en anglais) mesurés sur les échantillons et la Figure II-44b-c les spectres hautes résolutions pour le pic Te 3d5/2 dans la gamme d'énergie de liaison 573-581 eV.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

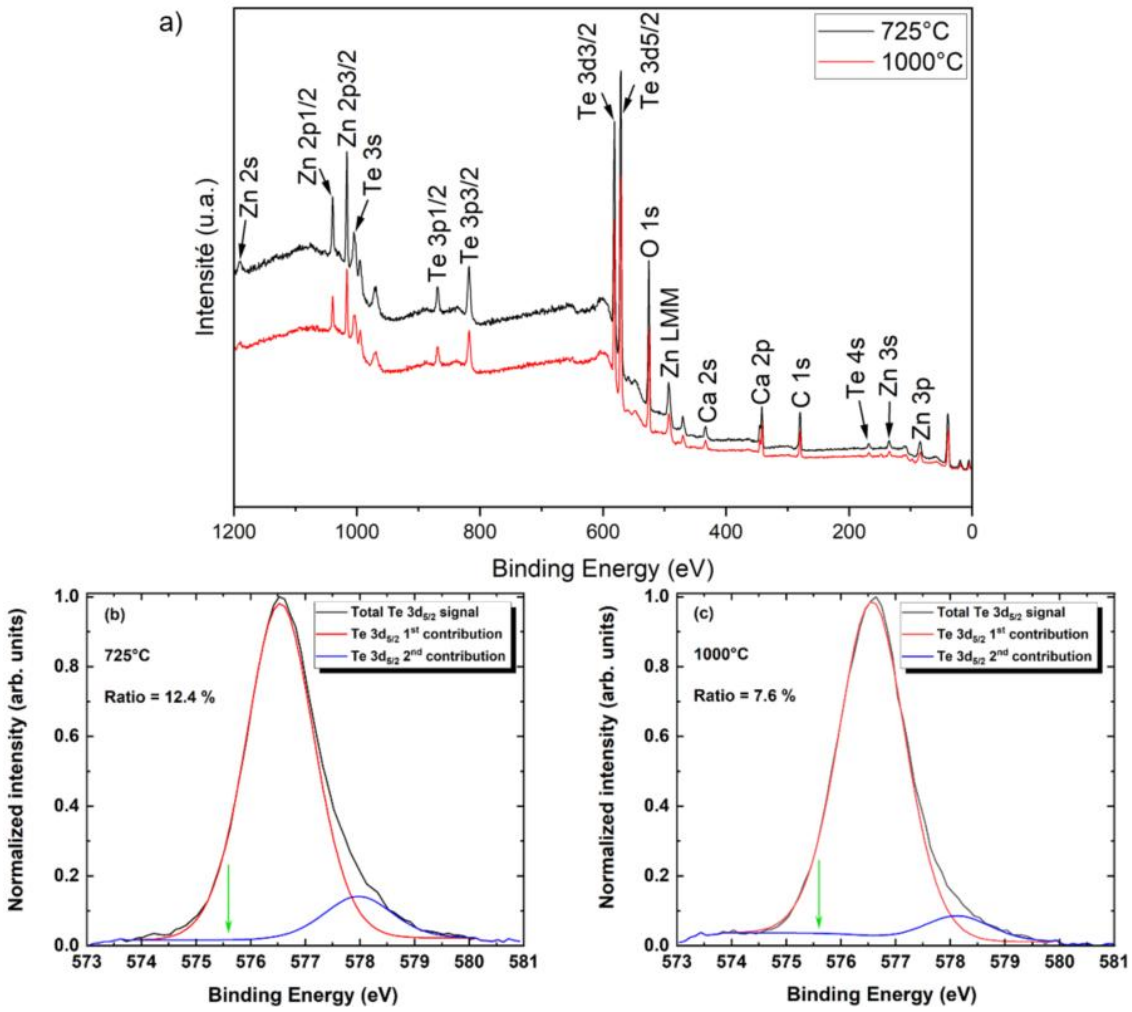


Figure II-44 : (a) Spectres XPS larges (survey scans) collectés pour les poudres calcinées à 725°C et à 725°C + 1000°C. Le libellé LMM correspond au pic Auger du zinc [299]. (b) et (c) Spectres XPS normalisés et corrigés en fonction du bruit de fond dans la gamme d'énergie de liaison 573-581 eV afin d'enregistrer l'intensité du signal du pic Te 3d5/2 pour les deux poudres calcinées. Les courbes rouges et bleues correspondent à l'ajustement à l'aide de deux fonctions GL : elles reflètent l'existence de deux environnements différents pour Te^{+VI}. Le rapport des intensités intégrées calculées est indiqué dans chaque cas. La flèche verte indique la position énergétique théorique d'une éventuelle contribution Te^{+IV}

Il est très clair que pour les deux échantillons, la contribution principale correspond aux atomes de Te présentant le degré d'oxydation +VI, car l'intensité maximale se situe à 576,6 eV (voir courbe rouge). Cette position d'énergie de liaison est tout à fait conforme à la position d'énergie généralement rapportée pour les atomes de tellure dans l'unité structurale TeO_3 [300]. Il est également observé une deuxième contribution centrée à 578 eV (courbe bleue) qui est caractéristique des atomes de tellure présentant également le degré d'oxydation +VI. Cependant, cette position d'énergie de liaison serait plus proche de celle d'atomes de Te dans un environnement typique de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ [301]. Évidemment, après l'étape de calcination à une telle température, il ne peut plus rester de $Te(OH)_6$ dans l'échantillon. Cette deuxième contribution du tellure dans le spectre XPS peut néanmoins être raisonnablement imputée à la présence de la gangue amorphe qui a été clairement observée au MET sur la partie externe des grains (Figure II-42b). Les données expérimentales des spectres XPS hautes résolutions pour le signal Te 3d5/2 peuvent être globalement déconvoluées à l'aide de deux contributions différentes qui correspondent aux deux fonctions

Licence CC BY-NC-ND 4.0

GL (courbes rouge et bleue). De plus, en observant la Figure II-44b-c, il est clair que l'intensité relative de chaque contribution varie entre les deux échantillons. L'intensité relative est reflétée par le rapport calculé et exprimé en % des intensités intégrées, c'est-à-dire l'aire sous la courbe bleue par rapport à l'aire sous la courbe rouge. Ainsi, l'intensité relative de la deuxième contribution semble nettement plus forte pour l'échantillon de poudre calciné à 725°C (12,4%) par rapport à la poudre calcinée jusqu'à 1000°C (7,6%). Cette analyse des données XPS semble alors corroborer les observations MET, où la gangue externe amorphe semble moins présente pour la poudre calcinée à 1000°C (en lien avec la décomposition progressive de la yafsoanite au-delà de 800°C).

L'hypothèse initialement envisagée pour justifier la perte de poids spécifique dans la zone (C) de l'analyse thermique ATG-ATD présentée Figure II-36 résidait dans la réduction partielle du tellure du degré d'oxydation +VI à +IV, s'accompagnant également par un départ de O_2. Bien que toutes les poudres calcinées soient blanches, cette question ouverte concernant la formation potentielle de tellure à valences mixtes restait importante à étudier. D'après les scans XPS hautes résolutions, la formation de Te^{+IV} peut maintenant être complètement exclue. En effet, la position énergétique attendue pour un pic potentiel reflétant la présence de Te^{+IV} serait d'environ 575,7 eV. Par ailleurs cette énergie de liaison typique est rapportée pour Te^{+IV} dans TeO_2 [302,303] et la flèche verte dans la Figure II-44b-c indique la position énergétique théorique de la contribution Te^{+IV} et il est à noter qu'une telle contribution est totalement absente des spectres XPS présentés ici.

II.2.5.5. Analyse par spectroscopies Infrarouge (IR) et RAMAN

Les spectres IR des poudres brute et calcinée à 725°C pendant 15 min sont présentés dans la Figure II-45. Ils sont assez similaires à ceux mesurés dans le cas de la poudre synthétisée à partir d'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3. Néanmoins, il est à noter que la qualité de la poudre synthétisée avec NH_4NO_3/NH_4OH est « *un peu moins bonne* » qu'avec la poudre calcinée à 900°C et préparée à partir de NH_4HCO_3. En effet, il est constaté, après un traitement thermique « *flash* » de 15 minutes à 725°C, quelques absorptions contrairement à ce qui avait été mis en évidence sur la Figure II-26.

Les bandes entre 750 et 400 cm^{-1} sont typiques de la structure de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ [232,293,294]. Les bandes entre 750 et 600 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des octaèdres de TeO_6 et elles sont mieux résolus pour la poudre calcinée que pour la poudre brute. Les bandes d'absorption dans la région 500-400 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformations des octaèdres de TeO_6 et des tétraèdres de ZnO_4 [11,293]. La bande large à 3424 cm^{-1} correspond à l'eau et notamment aux groupements -OH. Les bandes positionnées à 1410 et 1634 cm^{-1} suggèrent la présence de groupements carbonates adsorbés à la surface de la poudre brute. Néanmoins, si l'on compare avec la poudre synthétisée avec NH_4HCO_3 (cf. Bandes à 1637 et 1430 cm^{-1} dans la Figure II-26, page 119), il est observé une adsorption beaucoup plus faible due à la forte diminution des groupements CO_3^{2-} adsorbés. Ces vibrations peuvent être en outre associés aux traces de calcite $CaCO_3$ dont la décomposition thermique est observée dans les courbes ATG-ATD présentées Figure II-36. D'autres bandes sont également observables : pour la poudre brute, notamment à 1043 cm^{-1} et à 1384 cm^{-1} qui correspond aux étirements symétriques des groupements NO [295,304]. Il est à noter que la bande à 1384 cm^{-1} peut également correspondre aux vibrations asymétriques d'élongation des entités CO_3^{2-}. Cette bande a déjà été observée pour la poudre synthétisée avec l'agent précipitant NH4HCO3 (cf. Figure II-27, page 120). Ces vibrations peuvent être liées aux traces de calcite $CaCO_3$ dont la décomposition thermique est observée dans les courbes ATG-ATD

Licence CC BY-NC-ND 4.0

présentées Figure II-36. La bande à 2358 cm^{-1}, correspondant au CO_2, est due à la mesure avec le spectrophotomètre. Enfin, les bandes observables à 2851 et 2919 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques CH_3 et aux vibrations d'élongation CH_2. La présence de telles liaisons C-H suggère plutôt une probable contamination de la poudre lors de la préparation des pastilles de KBr (pollution par exemple par l'éthanol servant à nettoyer la matrice employée, et qui n'aurait pas suffisamment séché). En effet, le procédé que nous employons ne génère aucun de ces groupements, et il n'est donc pas normal de les détecter. Enfin, il est intéressant de noter que les absorptions relatives aux liaisons N-H se retrouvent vers environ 3300 cm^{-1}, ce qui tombe en plein dans la bande d'absorption liée aux groupements O-H et rend de fait délicat, voire impossible, leur mise en évidence [295].

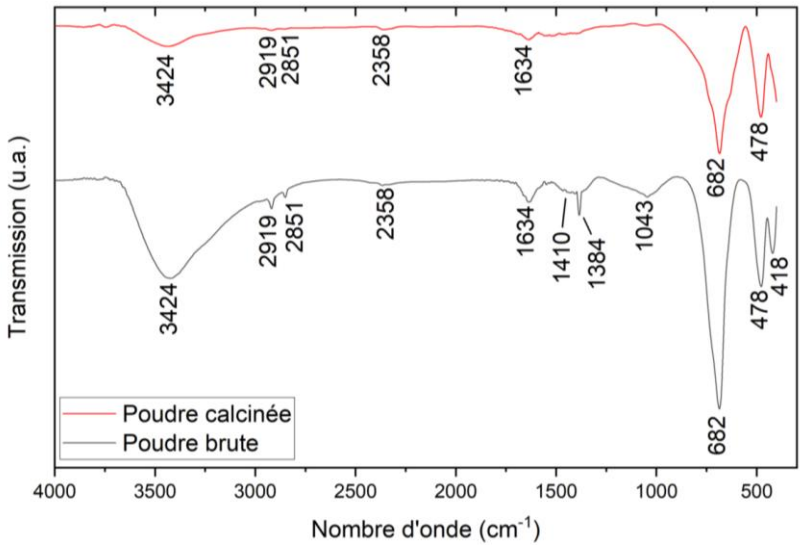


Figure II-45 : Spectres infrarouges des poudres brute et calcinée à 725°C pendant 15 min

La Figure II-46 représente les spectres RAMAN mesurés pour la poudre brute et la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes. Quelle que soit la poudre, les vibrations spécifiques de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sont bien repérées aux fréquences : 773, 721, 661, 647, 504, 432, 408, 328, 259, 237, 138 et 122 cm^{-1}. La bande à 1049 cm^{-1}, observable que sur le spectre de la poudre brute, est associée aux ions NO_3^- [295].

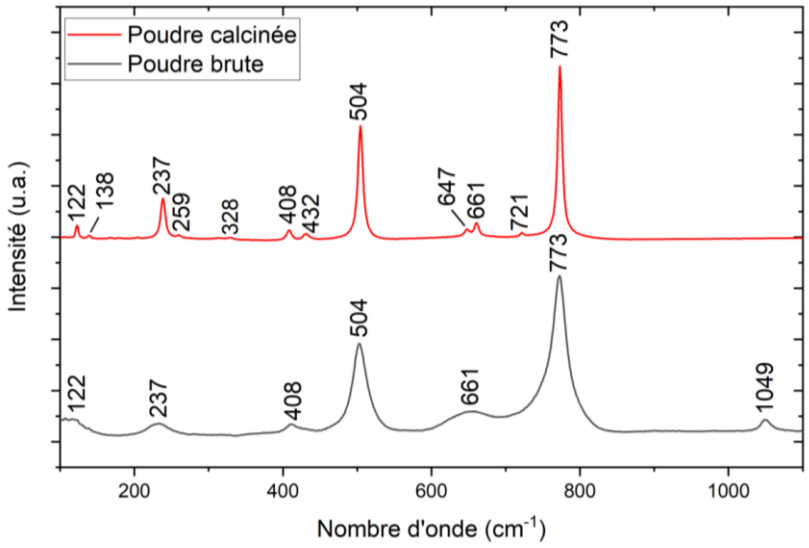


Figure II-46 : Spectres RAMAN moyennés à partir de 4 spectres des poudres brute et calcinée à 725°C pendant 15 min. Les acquisitions spectrales sont réalisées à 532 nm avec un objectif x20

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Ces spectres sont ainsi très similaires aux spectres mesurés pour la poudre synthétisée avec NH_4HCO_3 (cf. Section II.2.3.1.2.5, page 118) [298]. Ils sont également en accord avec les publications de Rulmont et *al.* [293] et de Vilesh et *al.* [232].

II.2.5.6. Caractérisations optiques des poudres par réflexion diffuse

La bande interdite ou band-gap optique de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ a également été calculée à partir de mesures de réflectance diffuse (Figure II-47).

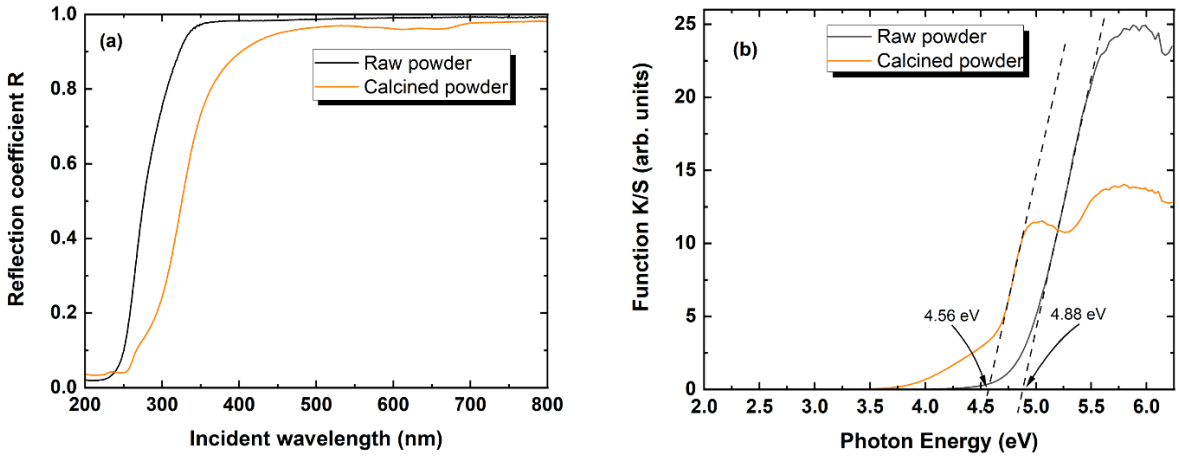


Figure II-47 : Données de réflectance diffuse UV-Vis des poudres CZT brutes et calcinées. (a) Mesures de réflectivité représentées en fonction de la longueur d'onde incidente. (b) Fonction de Kubelka-Munk F(R) représentée en fonction de l'énergie photonique (hν). Les tangentes coupent l'axe des abscisses à environ 4,56 eV pour la poudre calcinée et 4,88 eV pour la poudre brute

Les mesures sont réalisées sur la poudre brute ainsi que sur la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes. Afin d'extraire une estimation du band-gap optique, la formule de Kubelka-Munk est appliquée (Équation (II.29)) et représentée graphiquement sur la Figure II-47b en fonction de l'énergie photonique. Le band-gap optique de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ a été évaluée à environ 4,56 ± 0,05 eV pour la poudre calcinée et 4,88 ± 0,05 eV pour la poudre brute. Ces deux valeurs peuvent être comparées à celles de la poudre synthétisée avec de l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 et calcinée à 900°C pendant 1h (cf. Figure II-28, page 121), avec la valeur d'environ 4,74 ± 0,05 eV ainsi qu'avec la valeur de 4,51 eV estimée par Xie et *al.* [12] sur la poudre de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ non dopée, en utilisant la même technique de mesure. Enfin, la différence observée entre les valeurs de band-gap optique des poudres brute et calcinée suggère probablement la présence de défauts, qui se traduiront par l'introduction d'états électroniques localisés au sein du band-gap, ce qui provoquera sa fermeture partielle apparente après l'étape de calcination. Il s'agit d'un phénomène qui a, par ailleurs, déjà été antérieurement observé par la même équipe de recherche lors d'actions de recherche traitant de la comparaison des valeurs de band-gap mesurées sur des poudres ferroélectriques sans plomb ($Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$) juste synthétisée et frittée [305].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

II.2.5.7. Conclusion

Dans cette partie, la synthèse de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation inverse a été réalisée avec succès. Le choix du tampon ammoniacal NH_4NO_3/NH_4OH comme agent précipitant et un contrôle précis du maintien du pH à une valeur égale à 9,0 s'est imposé et a permis d'obtenir des poudres relativement pures (traces de $CaCO_3$ non repérables par DRX) et présentant une excellente cristallinité après une étape de calcination « flash » de 15 minutes à 725°C. De la même manière que pour la poudre préparée à partir d'une solution précipitante NH_4HCO_3, il est à noter que la poudre est déjà nanocristalline à température ambiante, dès la fin de l'étape de maturation. Ces travaux sont en cours de valorisation à travers la rédaction d'un nouvel article.

II.2.6. Étude de l'influence de certains paramètres de synthèse

Dans cette partie, l'influence de deux paramètres, que sont la durée de l'étape de maturation et la concentration du tampon NH_4NO_3/NH_4OH, est étudiée. L'objectif est de comprendre l'influence de ces paramètres et de simplifier si possible le protocole expérimental tout en maintenant la robustesse du procédé et la pureté du précipité.

II.2.6.1. Effet de la durée de maturation de la suspension sur la poudre synthétisée

Le premier paramètre étudié est la durée de maturation de la suspension qui débute une fois que l'ajout de la solution cationique est terminé. Dans les travaux présentés précédemment, la durée de maturation a été fixée à 24h. En dehors du fait évident qu'avec cette durée de maturation nous obtenions une poudre quasi monophasée (voir ci-dessous), le choix de cette durée s'est imposé notamment pour une question d'organisation des journées de travail. En outre, il est important de rappeler que la concentration du tampon ammoniacal pour cette étude est fixée à 2,0 $mol.L^{-1}$.

À travers cette étude, on souhaite étudier la possibilité de réduire la durée de maturation sans dégrader les caractéristiques de la poudre synthétisée. La durée optimale doit permettre de garantir l'obtention d'une poudre monophasée et homogène, de manière reproductible tout en étant la plus courte possible. Les synthèses sont réalisées en respectant le protocole présenté dans la Section II.2.3.1.1 (page 108), mais suivies d'une durée de maturation de 0h, 6h, 16h, 24h, 39h ou 48h. Une fois maturées, les suspensions obtenues sont filtrées et les poudres sont lavées, séchées puis calcinées à 725°C pendant 15 minutes. La Figure II-48 présente les diagrammes de diffraction des poudres en fonction de la durée de maturation appliquée. Sur le diagramme de la poudre n'ayant subi aucune maturation, les pics de faible intensité de la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914) sont observables en plus des pics de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Ensuite, pour chacun des diagrammes de diffraction, les pics correspondants à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) sont observés en plus de ceux d'une phase secondaire très minoritaire correspondant à α-$CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479). Il découle de l'analyse cette série qu'il est nécessaire d'imposer une durée de maturation au moins égal à 6h afin d'obtenir de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sans (ou avec peu) de phase secondaire. Nous aurions pu en outre explorer des durées de maturation plus courtes (2h ou 4h par exemple), mais nous nous sommes aperçus en parallèle à postériori que la concentration du tampon égale à 2,0 $mol.L^{-1}$ ne constituait pas forcément le choix le plus approprié (voir ci-après). De plus, pour le futur et pour mettre en place une approche plus pratique, nous envisageons plutôt de laisser maturer la suspension durant la nuit (typiquement sur une durée de 14h à 16h).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

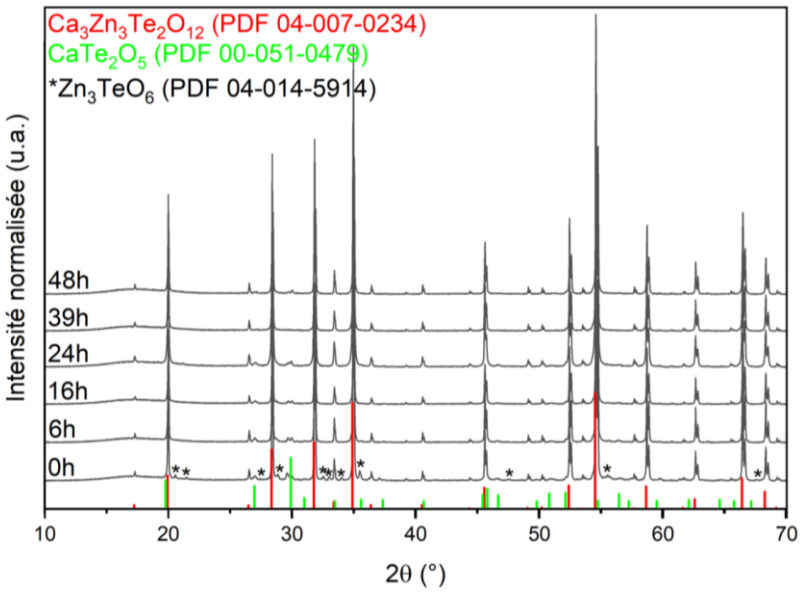


Figure II-48 : Diffractogrammes des rayons X des synthèses pour des durées de maturation différentes : 0h, 6h, 16h, 24h, 39h et 48h. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914) et à la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479)

II.2.6.2. Influence de la concentration du tampon ammoniacal sur la poudre synthétisée

Une autre question qui s'est posée lors de nos travaux fut l'influence de la concentration du tampon sur la poudre synthétisée. Des synthèses effectuées à partir d'un tampon ammoniacal de concentration totale égale à 1,0 mol.L^{-1}, 2,0 mol.L^{-1} ou 4,0 mol.L^{-1} ont alors été réalisées et étudiées. Les poudres obtenues sont calcinées à 725°C pendant 15 minutes, puis analysées par DRX (Figure II-49).

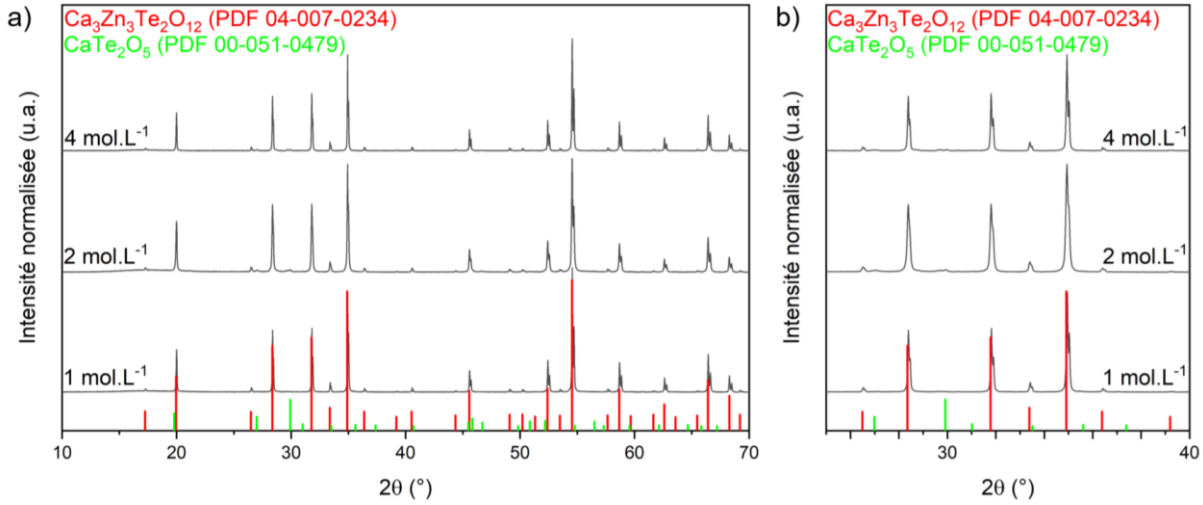


Figure II-49 : (a) Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues après calcination à 725°C pendant 15 minutes synthétisées avec un tampon ammoniacal dont la concentration totale est égale à 1,0, 2,0 ou 4,0 mol.L^{-1}. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479). (b) Zoom dans la plage angulaire 2θ = 25-40°

Dans chaque cas, les pics de diffraction observés correspondent à ceux de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) majoritaire, mais également à la phase secondaire et minoritaire α-$CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479). On remarque finalement que l'intensité des pics

Licence CC BY-NC-ND 4.0

de Bragg relatifs à la phase secondaire semblent moins intenses pour la solution tampon de concentration 1,0 mol.L^{-1}, en comparaison des résultats obtenus pour les synthèses où la concentration est égale à 2,0 mol.L^{-1} ou 4,0 mol.L^{-1}.

C'est pour cette raison que tout ce qui a été présenté dans la Section II.2.3.1.1 correspondait à des synthèses conduites avec une concentration de tampon C_{tampon} = 1,0 mol.L^{-1}.

II.2.6.3. Conclusion de l'étude menée sur l'influence de certains paramètres de synthèse

L'étude sur l'influence de la durée de maturation montre qu'il est important que le mélange réactionnel et la suspension maturent au moins 6h afin d'obtenir une poudre sans ou avec très peu de phase secondaire. Pour le reste des travaux présentés ici, une durée de maturation de 24h est néanmoins retenue pour des raisons d'organisation temporelle. Il a, de plus, été montré qu'il n'était pas nécessaire d'imposer une concentration de tampon ammoniacal trop élevée afin d'obtenir la phase visée, et qu'une concentration de 1,0 mol.L^{-1} semblait largement suffisante.

II.2.7. Mise en place d'un titrage semi-automatisé et montée en échelle

En vue d'éviter toute dérive du pH pendant la synthèse et la maturation, la régulation semi-automatisée du pH par une pompe doseuse a été mise en place. Ce dispositif a également été utilisé dans le but de pouvoir réaliser une montée en échelle de la quantité de poudre produite par synthèse. Les synthèses présentées jusque-là dans ce manuscrit permettaient d'obtenir environ 3,7 g de poudre mais dans le cas d'une synthèse basée sur l'utilisation d'un tricol de 250 mL, il est possible d'obtenir environ 10 g de poudre si les volumes des solutions cationique et tampon sont multipliés par 3 ou bien presque 15 g de poudre si les volumes et la concentration de la solution cationique et du tampon sont multipliés respectivement par 2. Cette montée en échelle est notamment importante pour mener la campagne d'expériences sur la mise en forme de nos poudres par ADM et par frittage SPS. La Figure II-50 montre une photographie d'une synthèse réalisée dans un tricol et avec la pompe doseuse.

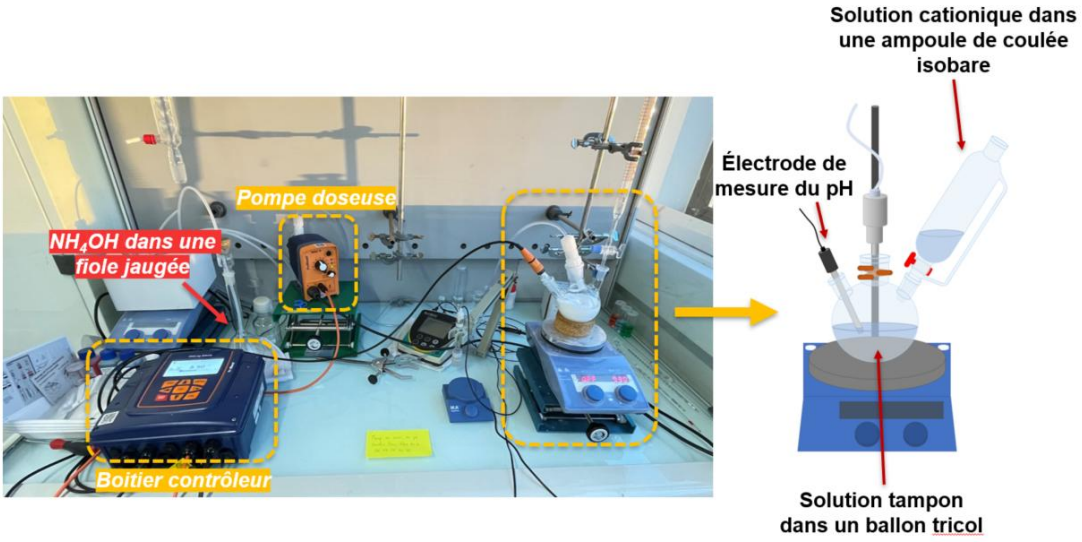


Figure II-50 : Photographie du montage expérimental intégrant la régulation semi-automatisée du pH à l'aide d'une pompe doseuse. Schéma de la synthèse réalisée dans le cas d'une montée en échelle avec un ballon tricol et une ampoule de coulée isobare

Dans le cadre des synthèses menées en lien avec la montée en échelle, la suspension n'est plus simplement filtrée mais d'abord centrifugée. La centrifugation se déroule en 3 étapes :

Licence CC BY-NC-ND 4.0

- la première étape consiste à séparer le précipité et le surnageant (1500 rpm, 5 minutes),
- dans un second temps, le précipité est rincé deux fois avec 60,0 mL d'eau osmosée (1500 rpm, 5 minutes),
- enfin, le précipité est rincé deux fois avec 60,0 mL d'éthanol (1500 rpm, 5 minutes).

Le précipité est remis en suspension une dernière fois dans l'éthanol avant d'être à nouveau filtré sur Büchner. Le précipité est par la suite séché en étuve climatique sous-vide pendant 24h. Les poudres obtenues sont analysées en DRX après une étape de calcination à 725°C pendant 15 minutes et les diagrammes de diffraction montrent que la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) est bien conservée (Figure II-51) bien que modifier le mode d'agitation, l'injection des réactifs ou encore l'ajout de la solution cationique plus ou moins concentrée exerce souvent une influence forte sur les procédés chimiques en voie liquide. Dans le cas présent, la qualité cristalline de la poudre ne semble pas affectée.

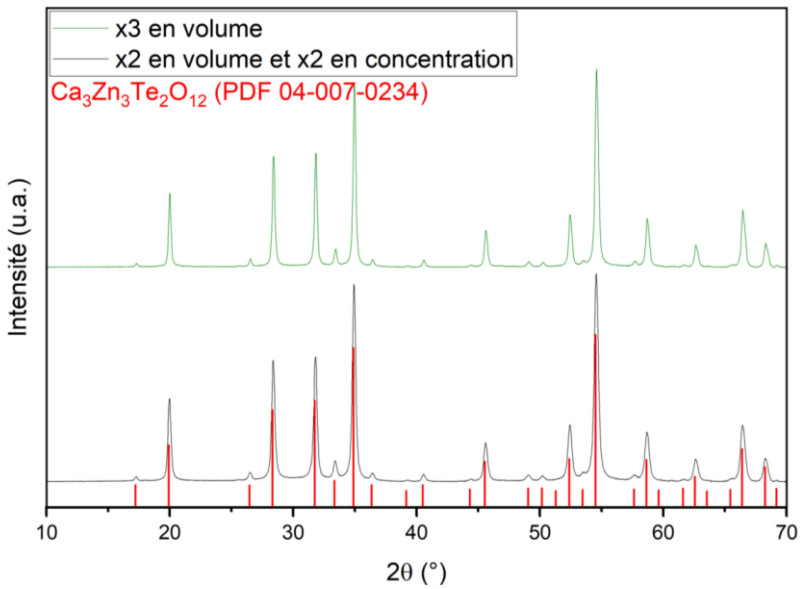


Figure II-51 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées à 725°C pendant 15 minutes et obtenues après une synthèse où les volumes des solutions cationique et tampon sont multipliés par 3 ou bien les volumes et les concentrations des solutions cationique et tampon sont multipliés respectivement par 2. La phase observée correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234)

II.2.8. Autres précurseurs testés : les voies chlorure et acétate

Les solutions cationique et précipitante pour la synthèse par co-précipitation inverse ont été principalement préparées à partir de précurseurs nitrates. Cependant, il est possible d'obtenir des grenats tellurates *via* différentes voies. Des essais sont alors réalisés pour obtenir de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par la voie chlorure et la voie acétate.

Dans le cas de la voie chlorure, la solution cationique est préparée à partir de chlorure de calcium dihydraté $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ (Calbiochem, 99,1%), de chlorure de zinc $ZnCl_2$ (Thermo Scientific, 98,5%) et de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$. Pour aider à solubiliser les précurseurs cationiques, 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentrée à 36% sont ajoutées dans la solution. La solution tampon est préparée à partir de chlorure d'ammonium NH_4Cl et d'ammoniaque NH_4OH. En ce qui concerne le protocole de synthèse, ce dernier reste inchangé. La poudre obtenue est alors calcinée à 725°C pendant 15 minutes.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La Figure II-52 montre les diffractogrammes des poudres brute et calcinée. Dans le cas de la poudre brute, les pics observés correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), et le diffractogramme ressemble de plus très fortement à ceux qui ont pu être obtenus précédemment avec la voie nitrate. Dans le cas de la poudre calcinée, les pics de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sont toujours présents mais on note également la présence d'une phase secondaire relativement minoritaire correspondant à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145). Ces résultats sont très intéressants car ils soulignent toute l'efficacité de la voie nitrate dans l'obtention d'une poudre monophasée.

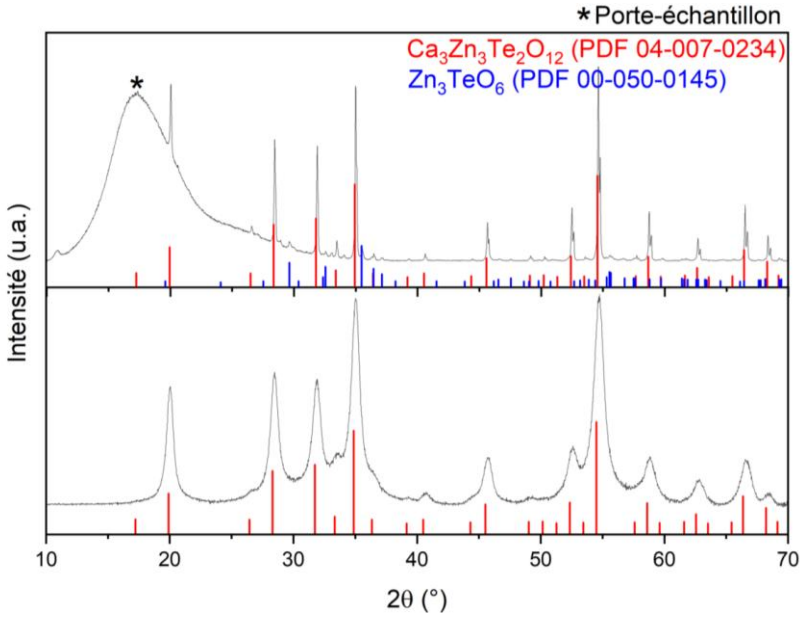


Figure II-52 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes (voie chlorure). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145)

Dans le cas de la voie acétate, la solution cationique est préparée à partir d'acétate de calcium $Ca(C_2H_3O_2)_2$ (Sigma Aldrich, 99,0%), d'acétate de zinc $Zn(C_2H_3O_2)_2$ (Alfa Aesar, 98,0%) et de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$. Il est à noter qu'il est difficile de solubiliser l'acide orthotellurique après avoir mélanger les précurseurs sous forme d'acétate. Dans ce cas-ci, la solution tampon est préparée à partir de NH_4NO_3 et NH_4OH. La poudre est calcinée à 725°C pendant 15 minutes et la Figure II-53 montre le diffractogramme obtenu. Cette fois-ci, l'échantillon pulvérulent est constitué d'un mélange des phases yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145) et $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479). Cette voie n'est donc pas du tout viable.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

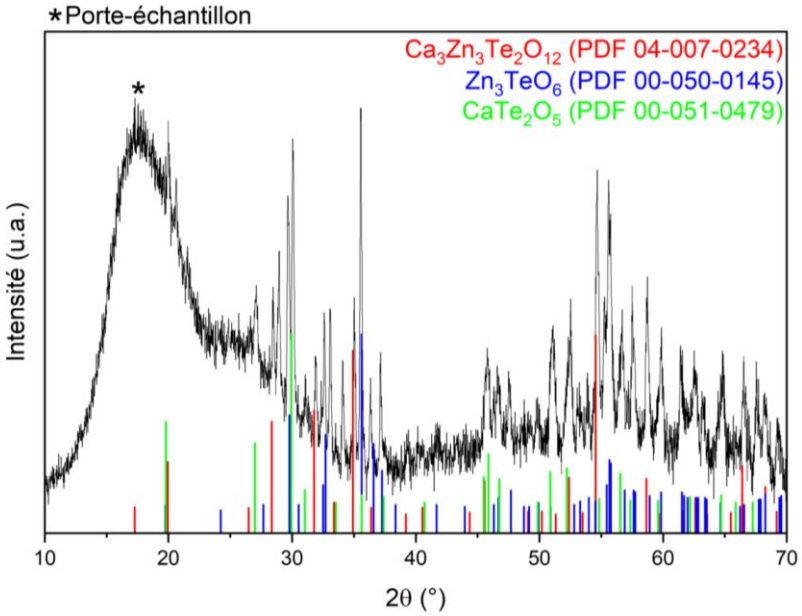


Figure II-53 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes (voie acétate). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145) et la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479)

Les résultats montrent donc que, dans le cas du grenat tellurate de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, les voies chlorure et acétate ne sont pas envisageables comme alternative pour obtenir la phase visée sans phase(s) secondaire(s) pour des synthèses menées à une valeur de pH égale à 9,0.

II.3. Conclusion sur la synthèse de poudres céramiques tellurates $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$

Ce chapitre s'est concentré sur l'étude de la synthèse par co-précipitation inverse de poudres céramiques, de structure grenat et de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, à température ambiante.

La solution aqueuse de précurseurs à co-précipiter est préparée à partir d'un mélange de nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ correspondant à la stœchiométrie de la yafsoanite (3:3:2). Deux agents précipitants ont été testés à savoir l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 et le tampon ammoniacal NH_4NO_3/NH_4OH. Dans les deux cas, le grenat $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ a pu être formé *in situ* sous forme nanocristalline et à température ambiante.

C'est cette particularité remarquable a motivé l'étude de l'interaction des précurseurs utilisés pour la préparation de la solution cationique. L'étude protométrique de la neutralisation des précurseurs a ainsi montré l'existence d'une synergie par paire entre les précurseurs Ca^{2+}, Zn^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ mais dans des rapports stœchiométriques singuliers et différents. Il a également été possible de déterminer la séquence réactionnelle conduisant à l'obtention de la yafsoanite, qu'il s'agisse d'une synthèse par co-précipitation directe ou inverse. Cette étude a également permis de déterminer la valeur de pH optimale (égale à 9,0) qu'il convient de maintenir constante au cours de la synthèse et de la maturation afin de s'assurer d'un rendement optimal tout en limitant le risque d'apparition de phases secondaires. En effet, une alcalinité trop importante entraîne la carbonatation partielle du mélange et à la formation de calcite $CaCO_3$ tandis qu'une acidification non compensée du milieu réactionnel déstabilise la yafsoanite et la convertit en dagenaisite Zn_3TeO_6.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Malgré la stabilisation du mélange réactionnel à la valeur de pH égale à 9,0, il n'a pas été possible de s'affranchir de la cristallisation de calcite lorsque l'agent précipitant employé est l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3. Certes, la calcite ne résiste pas à l'emploi d'un traitement de calcination à 800°C ou 900°C mais la ségrégation d'une partie du calcium dans la calcite et non dans le reste du précipité contenant la yafsoanite fait surgir la question de l'homogénéité du précipité formé (yafsoanite + calcite + phase amorphe déficitaire en calcium).

Nous avons donc opté pour le remplacement de cet agent précipitant au bénéfice d'un tampon ammoniacal qui n'introduit pas d'espèces carbonées en solution et permet, en outre, d'agir chimiquement sur le maintien partiel du pH autour de la valeur cible. Les caractéristiques granulométriques des poudres obtenues sont comparables quel que soit l'agent précipitant mais la présence de calcite n'est plus à déplorer dans le cas de l'emploi du tampon ammoniacal. Les poudres sont constituées d'agglomérats homogènes de taille de quelques micromètres, composés eux-mêmes de nanoparticules cristallines primaire

L'étude s'est ensuite concentrée sur l'étude de l'influence de différents paramètres de synthèse sur la pureté et les caractéristiques de la poudre produite ainsi que sur les analyses chimiques du filtrat récupéré après l'étape de filtration sur Büchner. La concentration du tampon ammoniacal a pu être abaissée à 1,0 $mol.L^{-1}$ sous condition de procéder à un apport d'ammoniaque en vue d'assurer un bon taux de précipitation et un rendement optimal. Ce rendement a pu être confirmé, d'une part, du fait des faibles pertes de masse de la poudre brute enregistrées par ATG/ATD mais également au moyen de l'analyse chimique du filtrat qui montre une excellente rétention des cations métalliques au sein du précipité.

Nous avons pu montrer la possibilité d'obtenir la phase yafsoanite pure par co-précipitation inverse à des températures nettement plus faibles que celles employées dans la voie solide impliquant l'emploi de calcinations à une température supérieure à 1000°C afin d'atteindre la même qualité cristalline. En effet, dans le cas présent, l'emploi d'une unique étape de calcination de la poudre à 725°C pendant 15 minutes, traitement qualifié de « *flash* » thermique, est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse dans l'optique d'une mise en forme et du frittage de la poudre.

En résumé, la co-précipitation inverse, un procédé durable que nous avons détaillé dans ce chapitre, permet de synthétiser la yafsoanite, un composé incorporant 4 éléments chimiques différents, à partir de précurseurs inorganiques solubles dans l'eau sans apport d'énergie. Le montage fait appel à de la verrerie courante que l'on trouve dans tout laboratoire de chimie et le seul contrôle qu'il est nécessaire d'opérer est celui de la valeur du pH qu'il convient de maintenir à la valeur de 9,0. La poudre produite cristallise *in situ* lors de la synthèse à température ambiante et son caractère monodisperse permet d'envisager des procédés de mise en forme originaux qui seront explorés dans le chapitre suivant.

Il est à noter que les perspectives concernant ces travaux seront dressées dans la conclusion générale de ce manuscrit.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre III. Élaboration de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec des ions de terres rares ou substituée avec des métaux de transition. Mise en forme de la poudre par Aerosol Deposition Method (ADM) et par frittage Spark Plasma Sintering (SPS)

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre III. Élaboration de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec des ions de terres rares ou substituée avec des métaux de transition. Mise en forme de la poudre par Aerosol Deposition Method (ADM) et par frittage Spark Plasma Sintering (SPS)

Ce chapitre concerne l'élaboration de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée par des ions de terres rares ou substituée avec des métaux de transition par co-précipitation inverse. Pour rappel, les applications visées pour ce grenat sont l'émission de lumière blanche grâce à l'association d'une source excitatrice émettant dans le bleu (ou dans le proche ultraviolet) et d'un ou plusieurs luminophores jaunes et la conversion de lumière pour des applications de scintillation. Ce chapitre développera son argumentaire en deux parties.

Ce chapitre se concentrera, tout d'abord, sur l'élaboration de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée par des ions de terres rares Ce^{3+} (à hauteur de 2%mol), avec un ajout de Na^+ en tant que compensateur de charge, sur le site du calcium, pour former la phase $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$. L'objectif de cette étude sur le dopage avec Ce^{3+} est d'obtenir un matériau avec une émission aux longueurs d'onde du vert-jaune et de l'associer avec une source excitatrice émettant dans le bleu afin d'obtenir au final de nouveaux émetteurs de lumière blanche. Deux précurseurs de cérium seront utilisés :

- en premier lieu, la phase $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ sera préparée par voie liquide à partir de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$,
- puis le dopage sera réalisé avec du cérium métallique Ce^0. Dans ce cas, une poudre déficitaire de composition théorique $Ca_{2,68}Na_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ est tout d'abord obtenue par voie liquide, puis l'ajout de Ce^0 est dans un second temps réalisé en boite à gants. Le cérium métallique est finalement incorporé dans le réseau cristallin du grenat par réaction à l'état solide.

Dans la seconde partie, des essais de substitution seront également réalisés sur le site du zinc de la yafsoanite avec des ions de métaux de transition, tels que le cobalt Co^{2+}, le nickel Ni^{2+} et le cuivre Cu^{2+}, avec l'objectif d'obtenir de nouveaux pigments inorganiques ne contenant pas d'éléments toxiques. La substitution sera réalisée à partir de nitrate de cobalt hexahydraté $Co(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, de nitrate de nickel hexahydraté $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ ou de nitrate de cuivre trihydraté $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$.

Enfin, la dernière partie concernera les problématiques de mise en forme 2D et 3D des poudres par Aerosol Deposition Method (ou ADM) et par frittage flash (Spark Plasma Sintering ou SPS). Dans le cas de la mise en forme par ADM, l'objectif est de déposer, à température ambiante, notre poudre céramique sur un substrat à bas coût (verre ou polymère) afin d'obtenir une couche épaisse sans dégradation du substrat et du matériau déposé. Le but, au-delà de cette thèse, sera à terme est de créer un prototype de diode électroluminescente, ce qui fera l'objet d'un futur projet ANR. Dans le cas de la mise en forme par SPS, deux objectifs seront visés :

- Le premier sera d'élaborer des céramiques denses tout en conservant la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$.
- Le second sera de trouver les conditions de frittage permettant d'améliorer la densification des céramiques et d'élaborer des céramiques translucides.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Pour finir, une céramique « *épaisse* » sera élaborée par frittage SPS afin de caractériser les propriétés diélectriques micro-ondes de la phase yafsoanite grâce à la méthode de la cavité résonante et obtenir les valeurs de fréquence de résonance du mode TE_{011} et de permittivité diélectrique relative ε_r.

III.1. Élaboration et caractérisations de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec des ions de terres rares Ce^{3+}

Cette partie se concentre sur l'élaboration d'une poudre céramique tellurate de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec des ions de terres rares Ce^{3+}. Il est à noter que dans la littérature cinq références font mention du dopage de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par des ions de terre rares tels que le dopage par Eu^{3+} [11,12] pour des propriétés de luminescence dans le rouge, Dy^{3+} (couplé avec un compensateur de charge sous la forme du cation Na^+) [13] pour des propriétés de luminescence dans le jaune, Sm^{3+} (couplé également avec Na^+) [14] pour des propriétés de luminescence dans le rouge et le co-dopage Eu^{3+}-Bi^{3+} [15] pour des propriétés de luminescence dans le vert-jaune (cf. Section I.3.2, page 67). En ce qui concerne le dopage avec Ce^{3+} (configuration électronique : [Xe] $4f^1$), il est mentionné dans les travaux de thèse de M. Cholin [16] qui a travaillé très majoritairement sur l'élaboration de la yafsoanite pure et dopée avec Ce^{3+} (sur le site du calcium) par voie solide.

Dans le cas de la thèse de M. Cholin [16] réalisée à l'IRCER, le dopage de la yafsoanite avait été réalisé en testant deux précurseurs de cérium : le carbonate de cérium hydraté $Ce_2(CO_3)_3{\cdot}H_2O$ et le cérium métallique Ce^0. Quel que soit le précurseur utilisé, une poudre déficitaire de composition cible $Ca_{2,68}Na_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ est tout d'abord synthétisée par voie solide avec deux étapes de calcination sous air : une première à 750°C pendant 2h puis une deuxième à 950°C pendant 2h. Le précurseur de cérium est par la suite incorporé par réaction à l'état solide avec deux calcinations successives à 950°C pendant 2h sous un flux d'azote. Les analyses DRX montrent la présence de phases secondaires telles que ZnO et l'oxyde de cérium CeO_2 qui ne présente pas de propriété d'émission de lumière, et ce, quels que soient les précurseurs de cérium employés. Néanmoins, les résultats de la thèse de M. Cholin [16] montrent que l'utilisation du cérium métallique a l'avantage de fortement réduire la présence de CeO_2.

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif sera d'obtenir un luminophore émettant dans le jaune (pour des applications d'émission de lumière blanche). Des essais de dopage de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sont donc réalisés par du Ce^{3+} à hauteur de 2%mol. Les ions Ce^{3+} présentent une émission de lumière dans le jaune sous une excitation proche UV [16,306]. Le dopage est réalisé sur le site du calcium (Ca^{2+}) et il sera nécessaire de coupler l'ajout du cérium Ce^{3+} avec un compensateur de charge Na^+ afin de viser à chaque fois la phase dopée $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$: 2 ions Ca^{2+} seront ainsi substitués par un ion Ce^{3+} et un ion Na^+. Il est à noter que les rayons ioniques du calcium Ca^{2+} en coordinence 8 (r_{Ca2+} = 112 pm), du sodium Na^+ (r_{Na+} = 118 pm) et du cérium Ce^{3+} (r_{Ce3+} = 114 pm) sont assez similaires [307].

Dans un premier temps, les essais de dopage sont réalisés à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ par la méthode de la co-précipitation inverse. Pour rappel, la synthèse par voie liquide de la poudre non dopée s'effectuant déjà en milieu nitrate, il paraît pertinent d'utiliser un précurseur nitraté de cérium pour nos essais de dopage.

Dans un second temps, les essais de dopage sont réalisés à partir du cérium métallique Ce^0 car les travaux antérieurs [16] sur la yafsoanite dopée avec ce précurseur montraient des résultats prometteurs. Le dopage avec le cérium métallique s'effectue en deux étapes.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La première étape consiste à synthétiser une poudre déficitaire de composition théorique $Ca_{2,68}Na_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ par la méthode de la co-précipitation inverse. Le dopage de la poudre déficitaire est réalisé lors d'une seconde étape avec du cérium métallique : celle-ci se déroule en boite à gants (voir plus loin). L'incorporation du cérium métallique dans le réseau cristallin de la yafsoanite est réalisée par réaction à l'état solide.

Cependant, avant de présenter les résultats des différents dopages, il est important de faire un bref état de l'art sur le comportement du cérium en solution aqueuse. Le diagramme de Pourbaix du cérium en solution aqueuse, pour différentes concentrations analytiques allant de 10^{-6} à 1,0 mol.L^{-1}, est présenté Figure III-1.

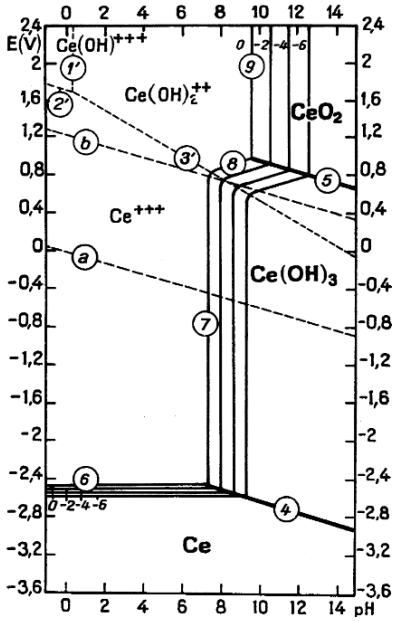


Figure III-1 : Diagramme potentiel-pH du système cérium-eau à 25°C [210]

Les espèces présentent en solution sont $Ce(OH)^{3+}$, $Ce(OH)_2^{2+}$, les ions Ce^{3+} et $Ce(OH)_3$. Pour les pH acides, les espèces dominantes en solution sont $Ce(OH)^{3+}$ et Ce^{3+}. Néanmoins, dans un milieu alcalin ou neutre, on observe la formation d'hydroxydes de cérium $Ce(OH)_3$ [210]. Il est à noter que le pH de la solution est un paramètre important afin d'éviter l'oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+} qui peut intervenir pour des pH > 9,0. En effet, au contraire des ions Ce^{3+} qui possèdent la propriété d'émission de lumière sous excitation proche UV, la présence d'ions Ce^{4+} dans la poudre contribue à dégrader cette propriété. Or, nous avons détaillé dans le Chapitre II que la synthèse de la phase yafsoanite pure par la méthode de la co-précipitation inverse nécessite un pH de travail égal à 9,0. Malheureusement, ces conditions de synthèse seront susceptibles d'induire la présence d'ions Ce^{4+} et donc la formation de CeO_2 dans la poudre dopée. Il est important de noter qu'afin d'éviter, ou du moins limiter, l'oxydation du cérium du degré d'oxydation +III vers le degré d'oxydation +IV, plusieurs stratégies seront mises en place lors de la synthèse de la poudre dopée $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ (obtenue à partir du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) :

- Les solutions cationique et tampon seront préparées avec de l'eau fraichement distillée. Habituellement, les solutions sont préparées avec de l'eau osmosée. Cependant, la quantité d'oxygène dissout dans l'eau osmosée peut influencer l'oxydation du cérium. On cherche donc à éviter ce problème en utilisant de l'eau fraichement distillée.
- La synthèse, habituellement réalisée sous air, sera ici réalisée sous barbotage d'argon

Licence CC BY-NC-ND 4.0

- Enfin, le précipité sera séché dans une étuve climatique sous-vide primaire.

III.1.1. Dopage de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$

Dans cette partie, le dopage de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ avec Ce^{3+} (à hauteur de 2%mol) par voie liquide est réalisé en remplaçant une partie du nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ par du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99,0%) et du nitrate de sodium anhydre $NaNO_3$ (Sigma Aldrich, 99,0%) pour la compensation de charge dans la solution cationique. Une partie des ions Ca^{2+} est substituée par des ions Ce^{3+} et Na^+ afin d'obtenir une poudre dopée de composition théorique $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$. La préparation de la solution cationique est quasiment similaire à celle habituellement utilisée pour l'élaboration de la yafsoanite sans dopage. La seule différence ici est l'utilisation de l'eau distillée à la place de l'eau osmosée qui est préalablement préparée avant le début de chaque synthèse (à partir d'eau osmosée). La solution cationique est préparée à partir de précurseurs cationiques, dilués dans 20,0 mL d'eau distillée, qui sont le nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,67 M), le nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,75 M), l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (0,5 M), le nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (0,04 M) et du nitrate de sodium anhydre $NaNO_3$ (0,04 M). La solution tampon est préparée à partir de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et d'ammoniaque liquide NH_4OH. Les paramètres de synthèse restent inchangés. Cependant, à la place de faire la synthèse sous air ambiant, ici elle est réalisée dans un ballon quadricol de 250 mL, sous barbotage d'argon (Figure III-2). Quelques ajouts de NH_4OH, pendant le titrage, permettent de maintenir le pH constant à 9,0. La suspension mature pendant 24h à température ambiante et sous atmosphère d'argon, puis elle est filtrée et rincée deux fois avec 20,0 mL d'eau distillée et deux fois avec 20,0 mL d'éthanol. Le précipité est récupéré, puis séché dans une étuve climatique sous-vide primaire, pendant 24h à 100°C. Le séchage sous-vide a pour objectif de limiter l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+}.

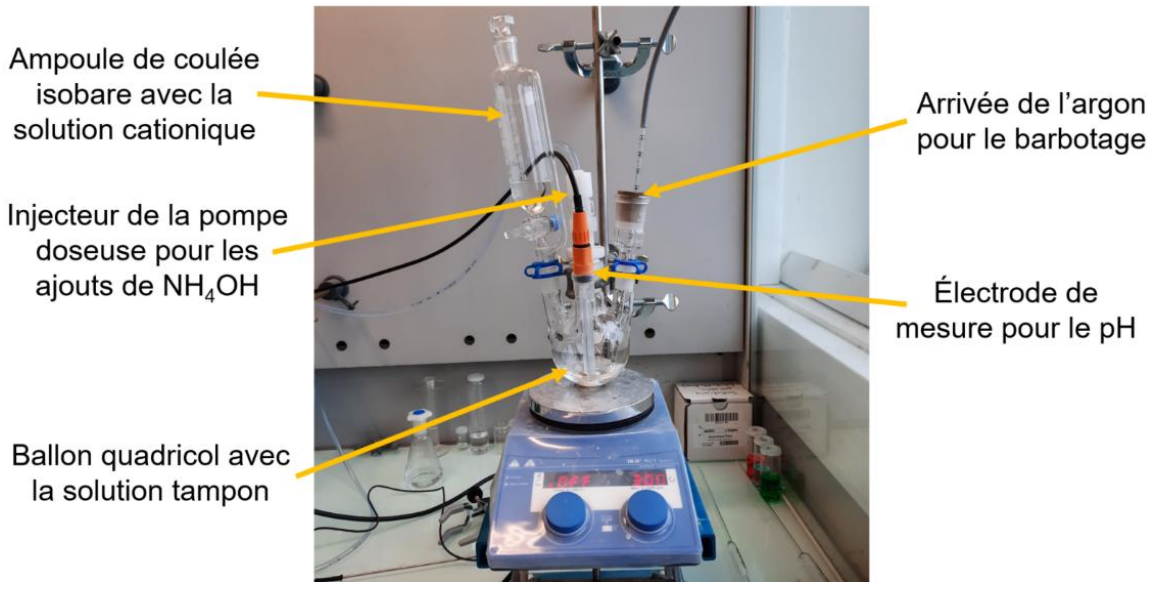


Figure III-2 : Photographie de la synthèse de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec du Ce^{3+} (à partir du précurseur $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) réalisée dans un ballon quadricol sous barbotage d'argon.

La poudre obtenue est de couleur crème (habituellement la poudre non dopée est blanche) (Figure III-3a-b). D'après la littérature [308], cette différence de couleur entre les poudres

Licence CC BY-NC-ND 4.0

brutes non dopées et dopées peut être due à la présence de l'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_4$ (ou CeO_2) dans le précipité. La couleur de ce dernier varie entre le jaune et le marron clair et les précipités contenant cette phase peuvent donc être de couleur crème, jaune ou orange [308]. Les mécanismes de formation de l'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_4$ sont données par les équations suivantes :

$$4Ce^{3+} + O_2 + 2H_2O + 4OH^- \rightarrow 4Ce(OH)_2^{2+} \quad \text{(III.1)}$$

L'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_2^{2+}$ précipite pour former l'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_4$ qui est un solide insoluble (Équation (III.2)). La Figure III-3c montre le diffractogramme des rayons X de $Ce(OH)_4$, issu de [309]. Il est important de noter que cette phase est obtenue par voie liquide à pH = 9,0 en utilisant des précurseurs nitratés (nitrate de cérium et d'ammonium $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ et l'ammoniaque NH_4OH) dissout dans l'eau distillée [309]. Dans notre cas, il est toutefois impossible de vérifier la présence de la phase $Ce(OH)_4$ au sein de la poudre brute, car les pics de Bragg relatifs à cette dernière sont dissimulés par les pics de Bragg relatifs à la phase yafsoanite nanocristalline.

La phase $Ce(OH)_4$ se transforme ensuite en dioxyde de cérium CeO_2 après une étape de calcination (Équation (III.3)). Le dioxyde de cérium CeO_2 a une structure cubique de type fluorine (groupe d'espace Fm3m) et se forme sous une atmosphère oxydante [310].

$$Ce(OH)_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ce(OH)_4 \quad \text{(III.2)}$$

$$Ce(OH)_4 \rightarrow CeO_2 + H_2O \quad \text{(III.3)}$$

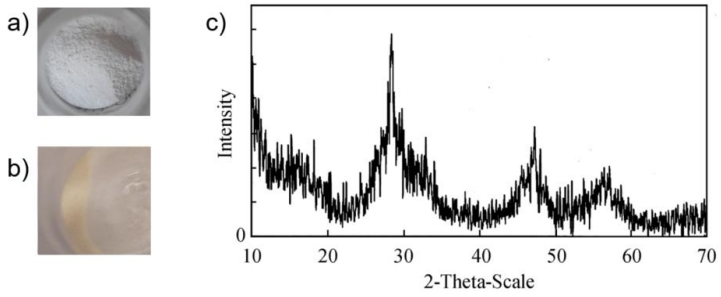


Figure III-3 : Photographies des poudres brutes (a) non dopé $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ et (b) dopé $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$. (c) Diffractogramme des rayons X de la phase $Ce(OH)_4$ [309]

Dans les travaux de thèse de M. Cholin [16] sur la synthèse de la phase $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$, la poudre dopée est calcinée deux fois à 950°C pendant 2h sous un flux d'azote afin d'incorporer le cérium dans le réseau. De plus, la calcination sous un flux d'azote permet de limiter l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+}. Par conséquent, dans notre cas, la poudre a également été traitée thermiquement dans un four tubulaire sous flux d'azote (~ 1 bulle par seconde dans le débitmètre bulle à bulle) avec une température plus élevée, égale à 1000°C (avec une rampe de 5°C/min) et avec une seule étape de calcination qui dure pendant 5h. Aucun changement de couleur pour la poudre n'est observé. Celle-ci est caractérisée par DRX et le diagramme de diffraction est présenté Figure III-4. La phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est majoritairement présente. Néanmoins quelques pics supplémentaires sont également observés et correspondent aux phases CeO_2 (PDF 04-016-6171) et ZnO (PDF 04-015-4060). Les stratégies mises en place lors de la synthèse (solutions préparées avec de l'eau fraichement distillée, barbotage sous argon et séchage dans une étuve climatique sous-vide) permettent de limiter mais non d'éviter la formation de la phase CeO_2. De plus, les ions NO_3^-

Licence CC BY-NC-ND 4.0

pourraient exercer un fort effet oxydant dans le milieu réactionnel et être responsables en partie de la formation de CeO_2 [310]. Il semble, dans de telles conditions, difficile d'éviter l'oxydation du cérium du degré d'oxydation +III vers le degré d'oxydation +IV. En ce qui concerne la présence de la phase secondaire ZnO, il est fort probable que de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ se forme et soit présente dans le précipité lors de la synthèse de la poudre dopée. Les ions calcium ayant cependant été introduits au système en défaut par rapport à la stœchiométrie de la yafsoanite, il s'en suit un fort décalage dans la proportion de yafsoanite déficitaire pouvant se former et une partie du tellure et du zinc ne serait finalement pas incorporée conduisant alors à la formation de la phase ZnO.

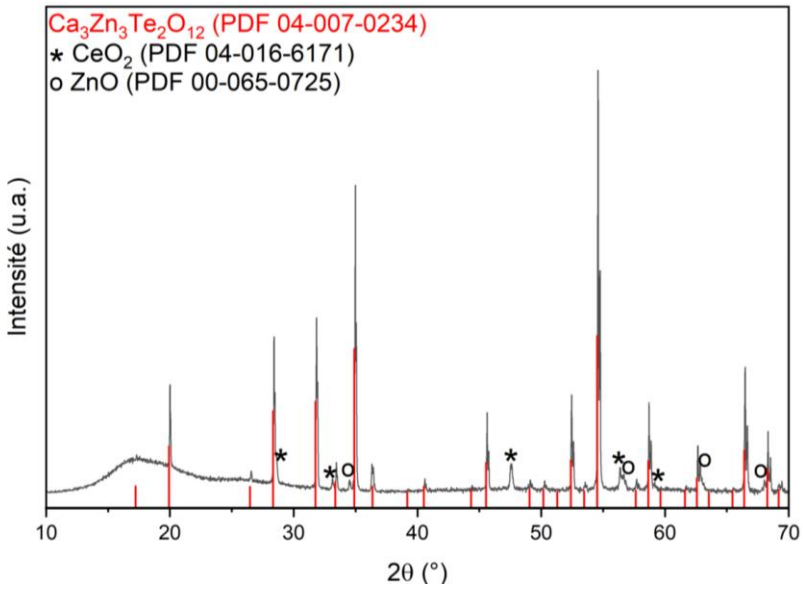


Figure III-4 : Diffractogramme des rayons X de la poudre dopée avec du cérium à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2 (PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725)

Les caractéristiques de luminescence de la poudre ont été mesurées. Dans un premier temps, la poudre est déposée sur un transilluminateur et montre clairement une luminescence dans le jaune-vert pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm (Figure III-5). Ce résultat est donc prometteur car il s'agit clairement d'un des objectifs fixés au niveau de la couleur de l'émission du matériau luminophore. La longueur d'onde est proche de la valeur de 375 nm qui correspond à la longueur d'onde d'excitation des ions Ce^{3+} permettant une émission de lumière maximale (voir plus loin en Figure III-6). Il convient de souligner que la présence d'oxyde de cérium CeO_2, et par conséquent d'ions Ce^{4+}, dans la poudre contribue à la diminution de la propriété d'émission de lumière. En effet, seuls les ions cérium avec un degré d'oxydation +III possèdent cette propriété pour une longueur d'onde se trouvant dans le jaune [16]. De plus, il est important de rappeler que l'oxyde de zinc ZnO est une phase connue pour présenter elle-même, sous excitation proche UV, des propriétés d'émission de lumière aux longueurs d'onde du vert, en particulier du fait de la présence de lacunes d'oxygènes [311–313]. On peut donc se demander à juste titre si la luminescence résultante peut être en partie expliquée par la présence de ZnO dans la poudre, ou si elle résulte d'une insertion partielle d'ions Ce^{3+} au sein de la structure de la yafsoanite. Enfin, il convient d'évaluer également l'éventuel impact de l'introduction des ions Na^+ utilisés pour la compensation de charge sur les propriétés optiques d'émission de lumière.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

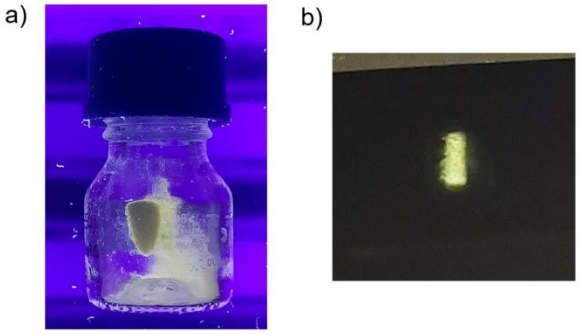


Figure III-5 : Photographies de la poudre dopée avec du cérium à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ posée sur un (a) transilluminateur avec une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 365 nm et (b) sur le support du spectrophotomètre de photoluminescence sous une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 375 nm

Dans un second temps, les spectres d'excitation et d'émission, mesurés avec le spectrofluorimètre Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog-3, ont été respectivement enregistrés pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 374 nm et d'émission λ_{em} = 518 nm sur la poudre dopée de composition cible $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ (Figure III-6). Le pas de mesure est de 1,0 nm et le temps d'acquisition de 0,5 s. La lumière émise par la source excitatrice sur l'échantillon est filtrée grâce à un filtre optique FGL400S qui permet d'éliminer tout signal parasite résiduel provenant de la source excitatrice. Seules les longueurs d'onde au-dessus de 400 nm peuvent traverser ce filtre.

Il est à noter que la bande d'émission est maximale pour une longueur d'onde égale à 518 nm et la bande d'excitation est maximale pour 374 nm ce qui coïncide avec les résultats obtenus dans les travaux de thèse de M. Cholin [16]. La bande d'émission est asymétrique notamment vers les grandes longueurs d'onde.

Les références existantes [7,8,314] sur le dopage de grenats avec du cérium Ce^{3+}, et notamment dans le cas du YAG, montrent que la longueur d'onde d'émission dans le visible se situe vers 550 nm et correspond à la transition de l'état excité 5d vers l'état fondamental 4f (5d → 4f). L'état fondamental 4f est en outre subdivisé en deux sous-niveaux : $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. Dans son état excité, l'ion Ce^{3+} a pour configuration électronique [Xe] $4f^0$ $5d^1$. L'état excité $5d^1$ peut se subdiviser entre 2 à 5 sous-niveaux en fonction de l'influence du champ cristallin. De manière générale, l'émission se produit depuis le sous-niveau de l'état excité de plus basse énergie, vers les deux niveaux de l'état fondamental $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ (d'où l'asymétrie de la bande d'émission).

Dans le cas présent, la position spectrale mesurée pour le maximum de la bande d'émission est plus faible d'environ 30 nm que dans le cas du YAG. Deux explications peuvent justifier ce décalage : (i) contribution d'une émission parasite causée par la phase secondaire ZnO qui possède également une propriété d'émission de lumière aux longueurs d'onde du vert et/ou (ii) caractère intrinsèque de la luminescence jaune-vert observée dans la yafsoanite dopée. Il a été notamment montré par Alekhin et *al*. [315] que l'émission de lumière du cérium se décale fortement en fonction de la nature du grenat. En effet, l'émission de Ce^{3+} pour les grenats LuAG:Ce, GGAG:Ce et LSO:Ce est respectivement égale à 500 nm, 550 nm et 420 nm. En ce qui concerne le spectre d'excitation, il est à noter que le phénomène de photoluminescence est optimal lorsque la bande centrée autour de 375 nm est fine, ce qui est le cas de la bande d'excitation mesurée et centrée sur 374 nm. Cette bande d'excitation est due à la transition de l'état fondamental 4f vers l'état excité 5d ($^2F_{5/2}$ → $^2D_{5/2}$) [316,317]. Une deuxième bande

Licence CC BY-NC-ND 4.0

d'excitation, beaucoup moins intense que celle centrée sur 374 nm, est visible et centrée à environ 290 nm.

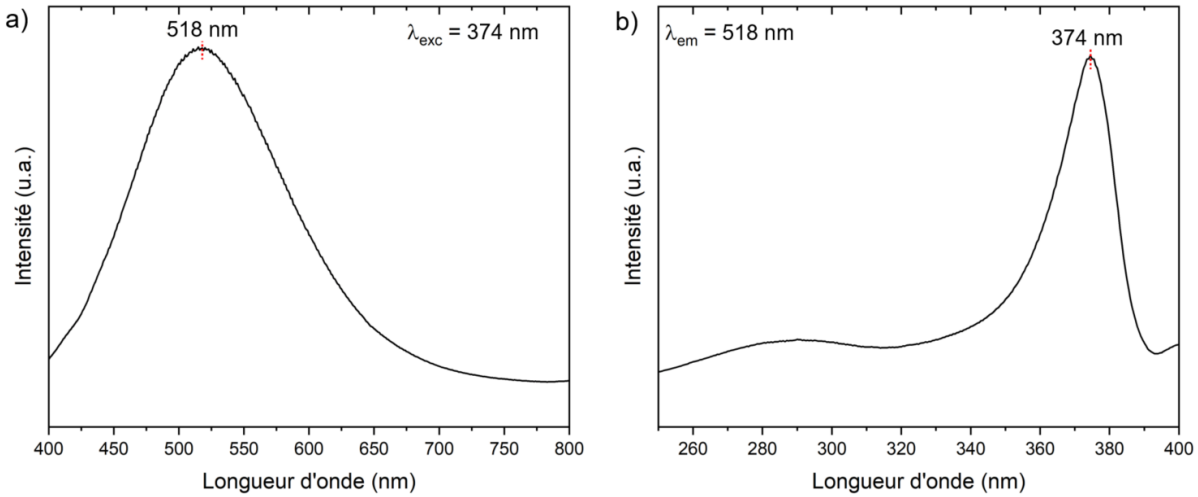


Figure III-6 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) mesurés sur la poudre dopée $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ synthétisée par voie liquide avec un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote

III.1.2. Dopage de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ à partir du cérium métallique Ce^0

En parallèle des essais de dopage avec le nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, des essais avec le cérium métallique Ce^0 (Thermo Fischer Scientific, 99,9%) sont réalisés. Ici, la préparation de la poudre dopée est réalisée en deux temps.

(i) La poudre déficitaire en calcium $Ca_{2,68}Na_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ est tout d'abord synthétisée par co-précipitation inverse. La solution cationique est préparée à partir du nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,67 M), de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,75 M), d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (0,5 M) et de nitrate de sodium $NaNO_3$ anhydre (0,04 M) qui sont dilués dans 20,0 mL d'eau osmosée. La préparation de la solution tampon et les paramètres de synthèse restent inchangés. La poudre déficitaire est calcinée à 725°C pendant 15 minutes et caractérisée par DRX (Figure III-7). Trois phases distinctes sont observables et correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), au tellurite de calcium α-$CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479) et à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145). Cette même poudre est calcinée une seconde fois dans un four tubulaire sous un balayage d'azote à 1000°C pendant 5h (même traitement que ce qui a été réalisé précédemment, lors du dopage par le nitrate de cérium), mais sans réaliser d'ajout de Ce^0, afin de réaliser une sorte de « *référence* » sur le mélange obtenu à partir d'un système initial déficitaire. Les données DRX indiquent alors qu'après calcination à 1000°C, seule la phase cristalline $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est observée (Figure III-7).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

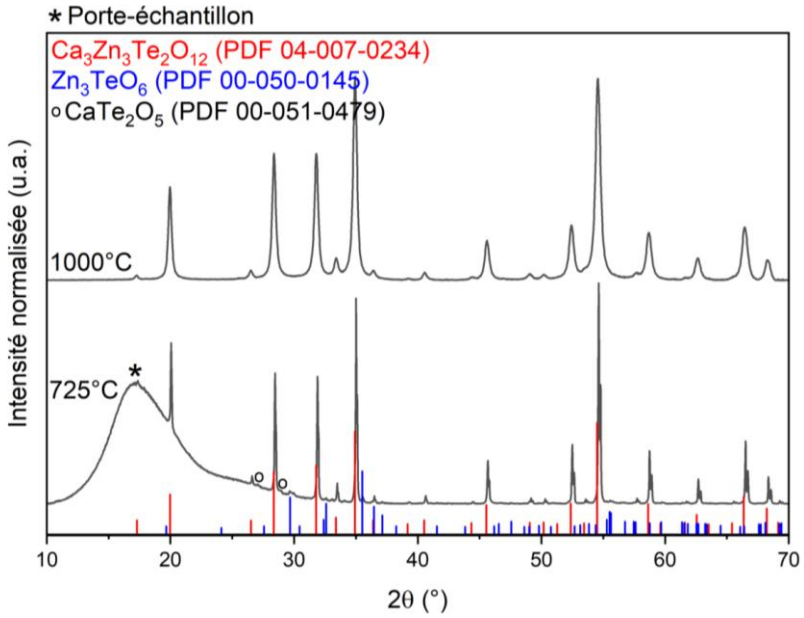


Figure III-7 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre déficitaire $Ca_{2,68}Na_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$. La poudre est calcinée dans un premier temps à 725°C pendant 15 minutes sous air, puis à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145) et à la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479)

(ii) La poudre produite après calcination à 725°C est mélangée avec du cérium métallique Ce^0. Il est important de préciser que la manipulation du cérium métallique est délicate et nécessite d'être conduite sous une atmosphère contrôlée du fait de sa forte réactivité avec l'humidité ambiante, ainsi qu'avec le dioxygène présent dans l'atmosphère. Le cérium métallique est généralement conservé dans un bain d'huile et il est alors nécessaire de le laver soigneusement avec de l'acétone avant de l'introduire dans la poudre déficitaire. Les pesées sont réalisées en boite à gants. Le dopant est ajouté par la suite à la poudre déficitaire dans les proportions souhaitées, puis le mélange est homogénéisé dans un mortier en agate. À la sortie de la boite à gants, la poudre dopée est immédiatement calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote.

La température de fusion du cérium métallique étant égale à 795°C, il est escompté que le traitement thermique à 1000°C conduise le Ce^0 à l'état liquide et favorise ainsi sa réactivité et son insertion dans la poudre déficitaire. La Figure III-8 montre le diagramme de diffraction de la poudre dopée après calcination. La phase majoritaire correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) mais les pics des phases secondaires CeO_2 (PDF 04-016-6171) et ZnO (PDF 00-065-0725) sont également observables.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

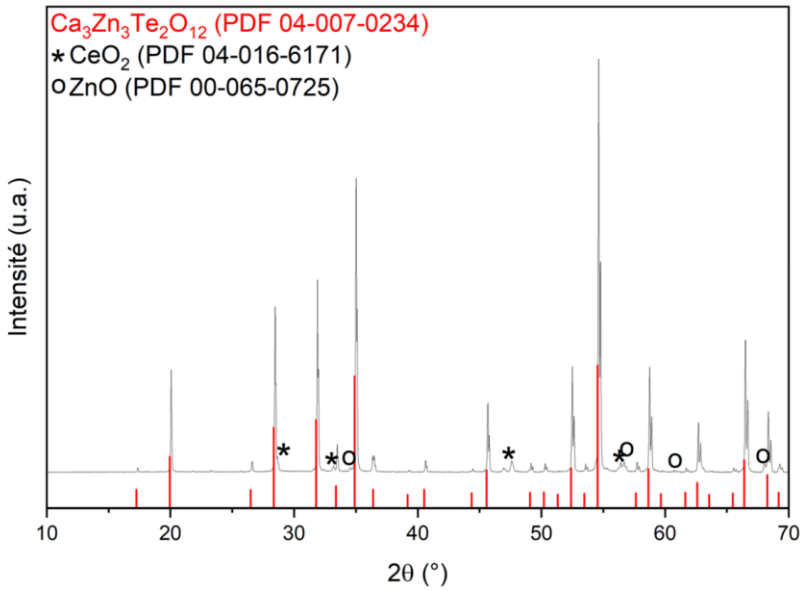


Figure III-8 : Diffractogramme des rayons X de la poudre dopée avec du cérium métallique Ce^0. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2 (PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725)

Lorsqu'on compare les diagrammes de diffraction mesurés pour la poudre dopée par du cérium métallique ou du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Figure III-9), on constate que les pics de Bragg présentent de plus fortes intensités pour ZnO et CeO_2 pour le dopage réalisé à partir du sel de cérium (III). L'utilisation de cérium métallique présente donc l'avantage de limiter la présence de l'oxyde de cérium CeO_2 et de ZnO.

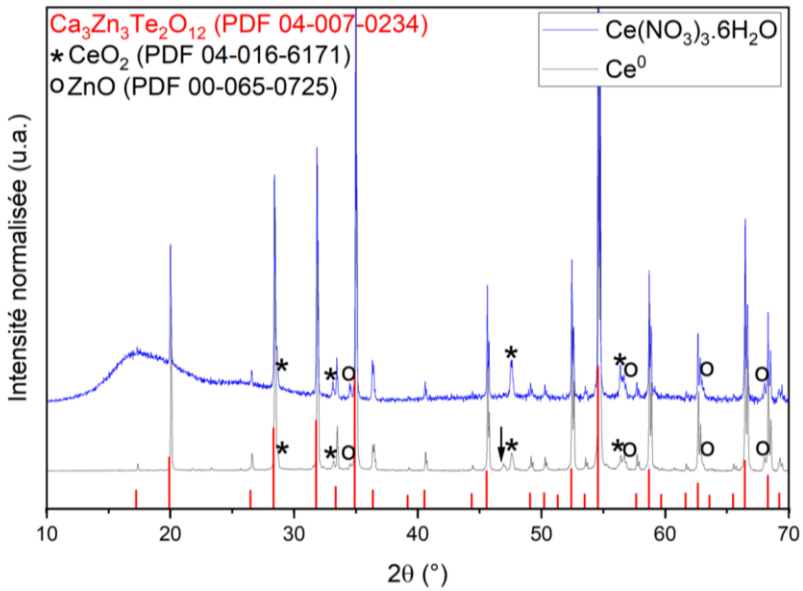


Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre dopée à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et du cérium métallique Ce^0. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2 (PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725). La flèche noire indique un pic de Bragg non indéxé

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Afin de caractériser les caractéristiques de luminescence de la poudre, cette dernière est déposée sur un transilluminateur puis soumise avec une longueur d'onde d'excitation de 365 nm. La poudre présente une luminescence dans le jaune-vert dont l'intensité semble nettement plus faible (Figure III-10) comparativement à celle de la poudre élaborée par la voie purement liquide à partir de nitrate de cérium (cf. Figure III-5, page 159). La Figure III-10 montre alors les spectres d'émission et d'excitation qui sont respectivement enregistrés pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 374 nm et d'émission λ_{em} = 518 nm. Le pas de mesure est de 1,0 nm et le temps d'acquisition de 0,5 s. En comparant les spectres avec ceux obtenus le cas du dopage à partir du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, il est à noter que les courbes d'émission sont très similaires tandis que le spectre d'excitation se caractérise par une bande d'excitation nettement plus large. Les résultats sont donc similaires à ceux trouvés pour le dopage à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et coïncident aussi avec les résultats des travaux antérieurs réalisés par M. Cholin [16].

On constate, comme précédemment, un décalage spectral d'environ 30 nm pour le maximum d'intensité émise par rapport à ce qui a été rapporté dans la littérature pour le YAG:Ce^{3+} [7,8,314]. Cette différence pourrait à nouveau s'expliquer par la présence de la phase secondaire ZnO ou bien au caractère intrinsèque de la luminescence de Ce^{3+} dans la yafsoanite. En ce qui concerne le spectre d'excitation, on observe effectivement une bande nettement moins bien définie et plus large que dans le cas de la poudre dopée à partir de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ comme le montre la Figure III-10b. Le phénomène de photoluminescence n'est donc pas optimal pour cette poudre.

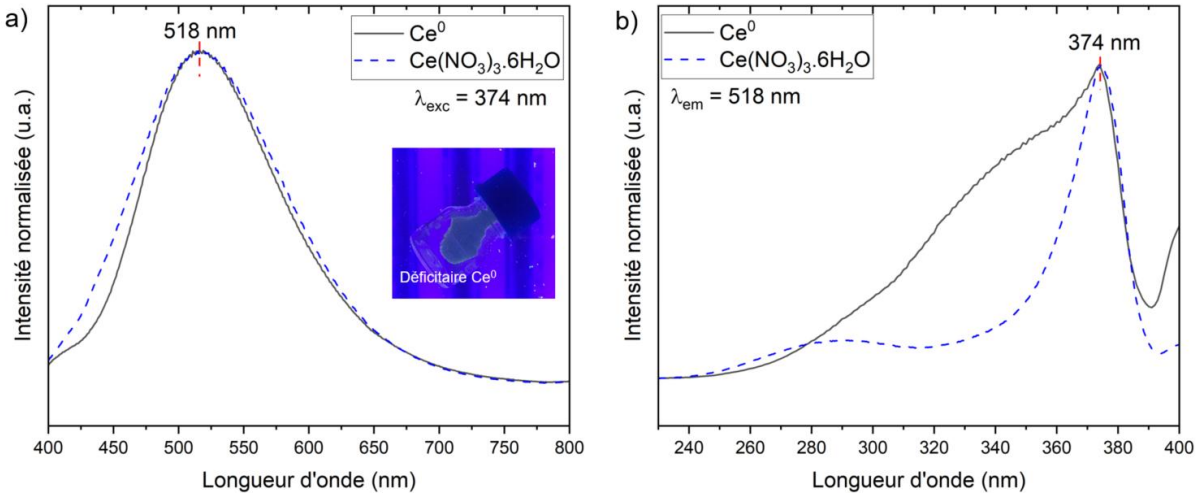


Figure III-10 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) mesurés sur la poudre de la composition $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec du cérium métallique Ce^0 (courbe noire) et avec un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (courbe en pointillé bleue). Les poudres sont calcinées à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Photographie de la poudre dopée avec du cérium Ce^0 posée sur un transilluminateur avec une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 365 nm

Licence CC BY-NC-ND 4.0

III.2. Élaboration d'une poudre céramique tellurate avec une substitution par des métaux de transition

Cette partie se focalise sur l'élaboration d'une poudre céramique tellurate de composition $Ca_3Zn_{3-x}TM_xTe_2O_{12}$ où des ions de métaux de transition (TM) tels que le cobalt Co^{2+}, le nickel Ni^{2+} et le cuivre Cu^{2+} se substituent aux ions Zn^{2+}. L'objectif ici est d'obtenir de nouveaux pigments inorganiques ne contenant pas d'éléments toxiques. Dans la littérature, seule la référence de Kasper [10] fait mention d'une substitution par du cobalt sur le site du zinc en vue d'obtenir la phase $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$. Le composé formé présente une coloration bleue très intense. Kasper réalise la synthèse du composé par voie solide et applique un traitement thermique de 1h à 1050°C. Il n'est pas fait mention de la présence ou de l'absence de phases secondaires [10]. Dans le cas présent, on souhaite réaliser les essais de substitution en utilisant la co-précipitation inverse. Les précurseurs sélectionnés pour la substitution sont les suivants : nitrate de cobalt hexahydraté $Co(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, nitrate de nickel hexahydraté $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ et nitrate de cuivre trihydraté $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$. La synthèse par co-précipitation s'effectuant déjà en milieu nitrate, il paraissait préférable pour nous d'utiliser des précurseurs de métaux de transition nitratés. Les phases synthétisées dans cette partie sont $Ca_3Zn_{3-x}Co_xTe_2O_{12}$ (avec x = 2, 1, 0,75, 0,6, 0,5 et 0,3) pour le cobalt Co^{2+}, $Ca_3Zn_{2,7}Ni_{0,3}Te_2O_{12}$ pour le nickel Ni^{2+} et $Ca_3Zn_{2,7}Cu_{0,3}Te_2O_{12}$ pour le cuivre Cu^{2+}.

III.2.1. Substitution sur le site du zinc avec du cobalt

Les premiers essais de substitution sur la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sont réalisés avec du cobalt Co^{2+} afin d'obtenir des pigments inorganiques de couleur bleue. Un des objectifs est également de reproduire le résultat obtenu par Kasper [10] dans le cas de la composition $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$.

La solution cationique est préparée à partir de précurseurs nitratés, dilués dans 20,0 mL d'eau osmosée, qui sont le nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,75 M), le nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (0,5 M) et le nitrate de cobalt hexahydraté $Co(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Sigma Aldrich, 98%). La substitution est envisagée sur le site du zinc (coordinence 4) du fait que les rayons ioniques du zinc Zn^{2+} (r_{Zn2+} = 60 pm) et du cobalt Co^{2+} (r_{Co2+} = 58 pm) sont relativement proches.

Dans un premier temps, deux essais de substitution sont réalisés : $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ (x = 2) et $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ (x = 1). La solution tampon est toujours préparée à partir de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et d'ammoniaque liquide NH_4OH et les paramètres de synthèse sont identiques à ceux utilisés pour la synthèse sans dopage. Cependant, il est possible d'observer quelques différences lors des synthèses. Pour rappel, habituellement la solution cationique et la suspension sont respectivement incolore et blanche. Ici, la solution cationique est rouge à cause du précurseur de nitrate de cobalt tandis que la suspension est violette. La Figure III-11 montre l'évolution de la couleur de la suspension pour la composition $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ au cours de l'ajout de la solution cationique.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

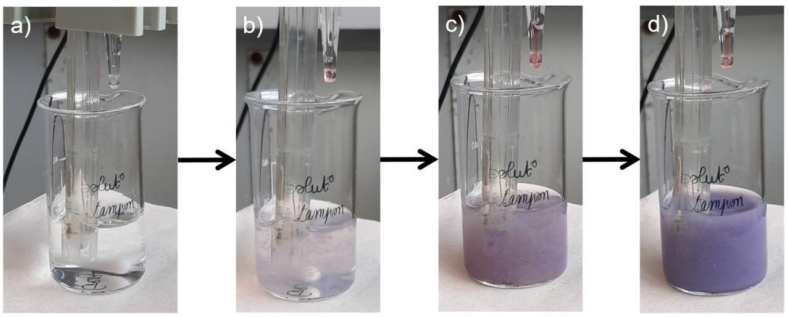


Figure III-11 : Photographies des différents changements de couleur de la suspension pour la synthèse $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$. (a) Solution tampon après l'ajout de la première goutte de solution cationique. (b), (c), et (d) Changement de couleur de la suspension au fur et à mesure des ajouts de solution cationique

Une fois, la suspension filtrée sur Büchner, le filtrat est incolore ce qui indique que l'ensemble du cobalt est incorporé au précipité. Le précipité est ensuite rincé deux fois avec 20,0 mL d'eau osmosée et deux fois avec 20,0 mL d'éthanol. Après l'étape de séchage, la poudre obtenue est bien bleue mais la teinte bleue est modifiée après la calcination à 725°C pendant 15 minutes. Les poudres brutes et calcinées sont caractérisées par DRX et les diagrammes de diffraction sont présentés Figure III-12.

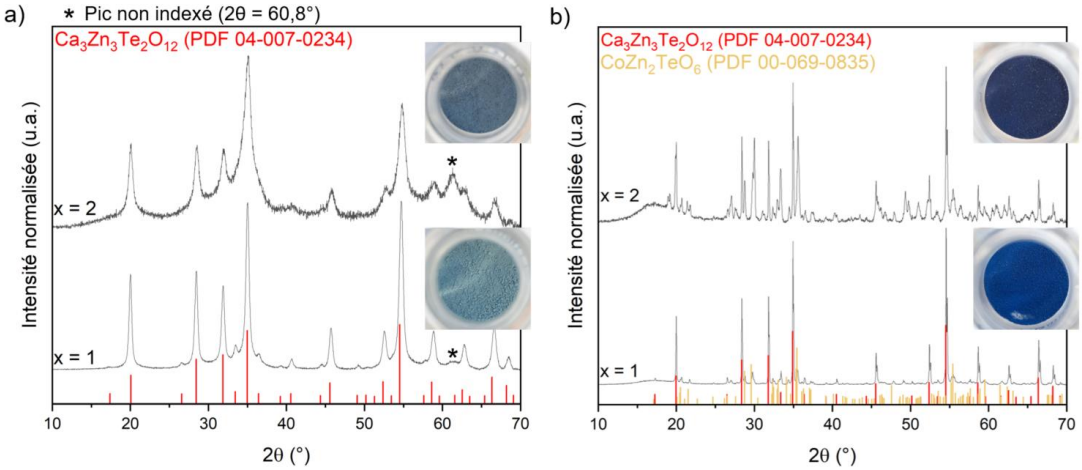


Figure III-12 : Diffractogrammes des rayons X et photographies des poudres, de compositions $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ (x = 1) et $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ (x = 2), brutes (a) et calcinées à 725°C pendant 15 minutes sous air (b). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835)

Pour les poudres brutes, tous les pics observés (sauf celui à 2θ = 60,8°) correspondraient à une phase isotype de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Le pic à 2θ = 60,8° n'a pour l'heure pas encore été indexé. Une nette différence entre les largeurs des pics de Bragg est observable entre les compositions $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ et $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ sur l'analyse DRX. En effet, les largeurs des pics de Bragg de la composition $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ sont plus larges ce qui indique que la poudre est moins bien cristallisée que dans le cas de la composition $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$. Une fois les poudres calcinées, les pics de la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835) apparaisse en plus de ceux de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. Il faut aussi noter que l'intensité des pics de la phase secondaire présente dans les poudres calcinées diminue avec la diminution de la quantité de cobalt dans la composition.

Les résultats de substitution avec x = 1 ou 2 sur le site du zinc montrent qu'il est possible d'obtenir les phases visées et de conférer une coloration bleue intense aux échantillons

Licence CC BY-NC-ND 4.0

produits. Néanmoins, les poudres ne sont pas pures car la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ est observée après calcination à 725°C. Malgré la présence de cette phase secondaire, les résultats montrent que l'essai de substitution réalisé par Kasper [10] pour obtenir la phase $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$, et par conséquent une poudre bleue, est possible par voie liquide.

Du fait de la présence de la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$, dont les proportions augmentent avec la teneur en Co, nous avons décidé d'étudier dans un second temps des compositions contenant une teneur plus faible en cobalt : $Ca_3Zn_{2,25}Co_{0,75}Te_2O_{12}$ (x = 0,75), $Ca_3Zn_{2,4}Co_{0,6}Te_2O_{12}$ (x = 0,6), $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). L'objectif est de déterminer la quantité minimale de cobalt permettant d'obtenir une poudre avec une couleur intense mais sans noter la présence d'une phase secondaire. La Figure III-13 présente les diagrammes de diffraction ainsi que les photographies des poudres brutes. Les diagrammes de diffraction attestent ainsi du fait que les poudres correspondent à une phase isotype de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). En effet, l'intensité du pic à 60,8°, relatif la présence d'une phase secondaire non identifiée, diminue lorsque la quantité de cobalt est diminuée dans la composition. Toutes les poudres sont bleues.

À noter cependant que la couleur de la poudre $Ca_3Zn_{2,4}Co_{0,6}Te_2O_{12}$ (x = 0,6) est étonnamment moins foncée que celle des autres poudres. On s'attendrait plutôt à avoir une teinte décroissante et un comportement monotone à mesure que le taux de substitution diminue.

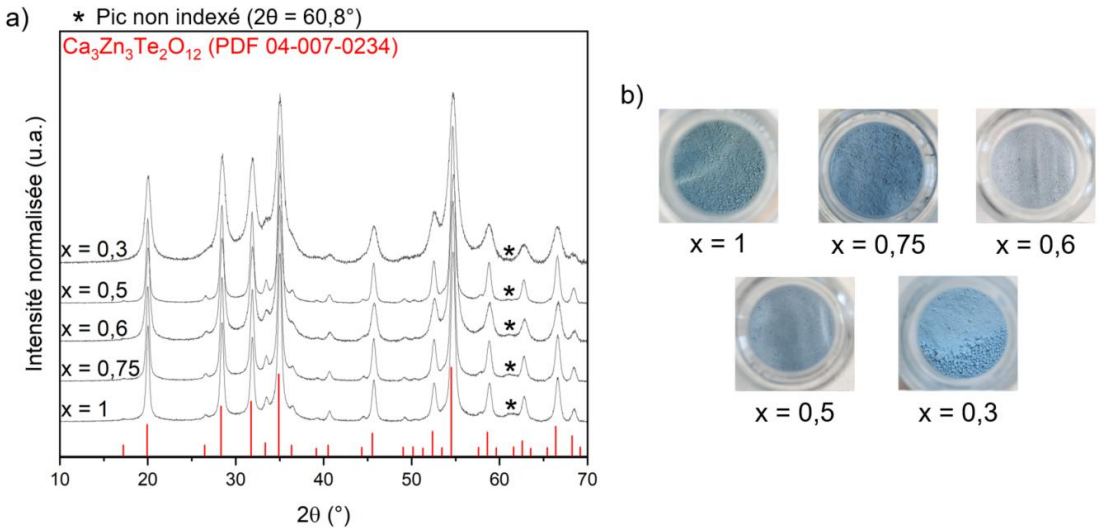


Figure III-13 : (a) Diffractogrammes des rayons X et (b) photographies des poudres brutes de composition $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ (x = 1), $Ca_3Zn_{2,25}Co_{0,75}Te_2O_{12}$ (x = 0,75), $Ca_3Zn_{2,4}Co_{0,6}Te_2O_{12}$ (x = 0,6), $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). La phase observée présente une structure identique à celle de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234)

Les diagrammes de diffraction ainsi que les photographies des poudres calcinées à 725°C pendant 15 minutes sous air sont présentés Figure III-14. De la même manière que pour la figure précédente (Figure III-13), les pics observés correspondent à une phase isotype de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835). La Figure III-14b correspond à un zoom entre 25 et 35° du diagramme DRX des poudres calcinées. Il y est observé une diminution de l'intensité des pics de la phase $CoZn_2TeO_6$ à mesure que le taux de substitution diminue. La composition $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3) après une calcination sous air présente les pics de la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ les moins intenses de la série étudiée. Par ailleurs, l'évolution des couleurs des poudres avec la teneur en Co est monotone et semble cette fois-ci plus cohérente (Figure III-14c).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

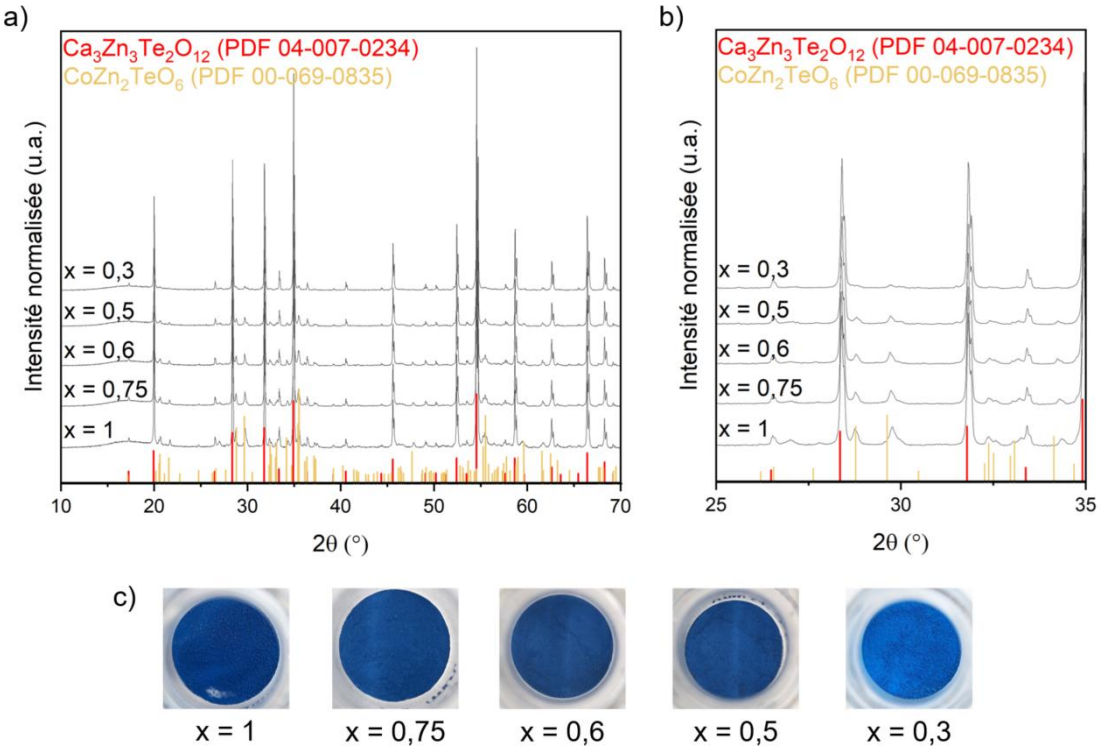


Figure III-14 : (a-b) Diffractogrammes des rayons X et (c) photographies des poudres calcinées à 725°C pendant 15 minutes sous air. Les poudres calcinées ont pour compositions : $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ (x = 1), $Ca_3Zn_{2,25}Co_{0,75}Te_2O_{12}$ (x = 0,75), $Ca_3Zn_{2,4}Co_{0,6}Te_2O_{12}$ (x = 0,6), $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835)

Parallèlement à cette étude intégrant une calcination sous air, nous avons envisagé pour les poudres brutes de composition $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3), présentant peu de phases secondaires, une calcination réalisée dans un four sous vide partiel ($1{,}4.10^{-2}$ mbar) à 725°C pendant 15 minutes. Ces essais de calcination sous-vide partiel visent également l'objectif d'éviter la présence d'une éventuelle valence mixte du Co et par conséquent, d'obtenir une poudre avec une couleur bleue très foncée tirant vers le noir. Le Tableau III-1 répertorie les photographies des poudres, pour les deux compositions, après une calcination sous air ou sous vide partiel.

Un changement de teinte pour les poudres calcinées est observé lorsque la calcination est menée sous vide partiel. Il est à noter que ce changement est plus marqué pour l'échantillon (x = 0,3) qui apparaît bleu clair après une calcination sous-vide partiel. Cette différence de teinte pourrait provenir d'un changement de composition des poudres. En effet, lorsque les poudres sont calcinées sous air, les diagrammes DRX attestent de la présence de la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ et on note que les échantillons sont alors bleu foncé. Lorsque les poudres sont calcinées sous-vide partiel, les pics de la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ sont très peu intenses, voire absent comme c'est le cas pour la composition $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$. La teinte des poudres apparait alors beaucoup plus claire.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau III-1 : Photographies des poudres de composition $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3) après calcination à 725° pendant 15 min sous air et sous vide partiel

Poudre	**Calcination**	
	Sous air	**Sous vide partiel**
$Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5)		
$Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3)		

La Figure III-15 montre les diagrammes de diffraction, ainsi que les photographies des poudres après calcination. Quelle que soit la composition, les pics d'une phase isotype de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ sont visibles sur le diagramme de diffraction. Néanmoins, il est important de noter que la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ n'est pas présente sur le diagramme de diffraction de la poudre de composition $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ calcinée sous vide primaire, ce qui indique l'obtention d'une poudre monophasée.

Il semble dès lors que la valeur seuil permettant d'obtenir une poudre sans phase secondaire soit de l'ordre de x = 0,3 et représente environ 10% de substitution des ions Zn^{2+}. Il est également indispensable que la calcination de la poudre soit réalisée sous vide partiel. Une telle calcination inhibe néanmoins la croissance cristalline. En effet, lorsque l'on compare les diagrammes de diffraction des poudres calcinées sous vide primaire avec celles calcinées sous air, on remarque que les pics de Bragg des poudres calcinées sous vide sont plus larges (cette différence est assez nette pour les pics de la poudre $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$). Il semblerait que cette différence de largeur soit due à la condition de pression lors de la calcination. Des travaux précédents réalisés par Dabbagh et *al*. [318] sur l'influence de l'importance du vide et de la température de calcination sur la structure de l'alumine ont montré que la poudre calcinée sous-vide présente une cristallinité plus faible. Enfin, l'impact de l'atmosphère de calcination sur la coloration des poudres semble drastique, puisqu'on passe d'un bleu intense (sous air) à un bleu céleste (sous vide partiel).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

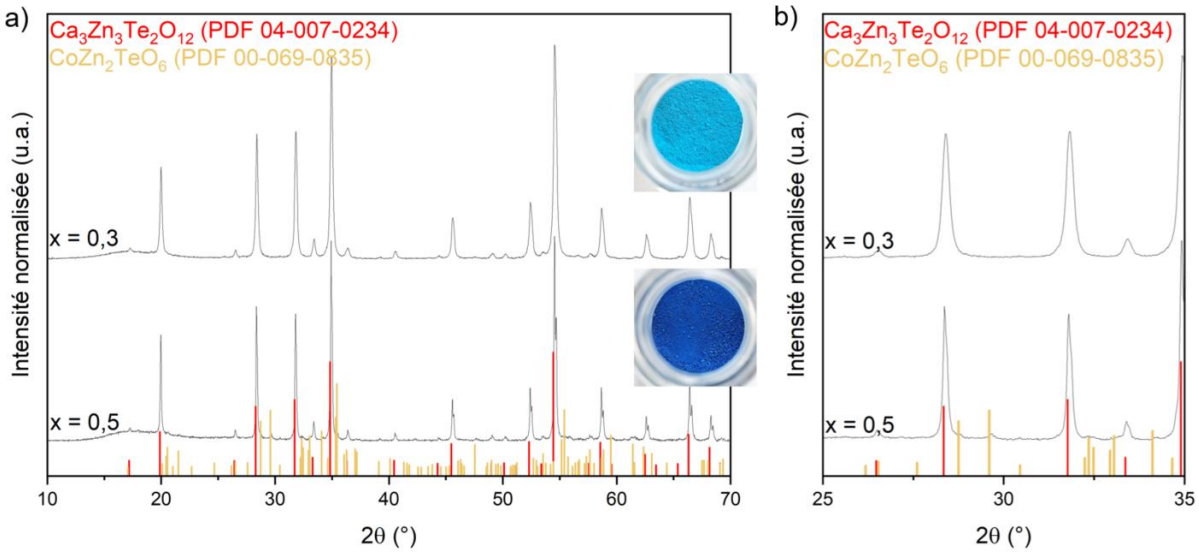


Figure III-15 : (a) Diffractogrammes des rayons X et photographies des poudres $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x= 0,3) calcinées à 725°C pendant 15 minutes sous vide partiel. (b) Zoom sur les diffractogrammes des rayons X entre 25 et 35°. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835)

III.2.2. Substitution sur le site du zinc avec du nickel ou du cuivre

D'autres essais de substitution sur le site du zinc ont été réalisés à partir de nitrate de nickel hexahydraté $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Thermo Scientific, 98%) ou à partir nitrate de cuivre trihydraté $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%). L'objectif est de tester de nouveaux métaux de transition en vue d'obtenir différentes couleurs de pigments inorganiques. Les compositions visées sont $Ca_3Zn_{2,7}Ni_{0,3}Te_2O_{12}$ et $Ca_3Zn_{2,7}Cu_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3) dans le but de synthétiser une poudre monophasée. Il est à noter que la nature des ions retenus pour ces nouvelles substitutions se base là encore sur les valeurs des rayons ioniques en coordinence [4]. Pour l'ion zinc Zn^{2+}, nous avons r_{Zn2+} = 60 pm, tandis que pour les ions nickel Ni^{2+} et les ions cuivre Cu^{2+}, nous avons respectivement r_{Ni2+} = 55 pm et r_{Cu2+} = 57 pm. Là encore, les rayons ioniques sont assez similaires. En revanche, il existe une différence de taille à souligner : contrairement à l'ion Co^{2+}, les ions Ni^{2+} et Cu^{2+} sont susceptibles d'induire des distorsions possibles de type Jahn-Teller [319].

Comme dans le cas de la substitution au cobalt, la solution cationique et la suspension sont également colorées dans le cas du nickel et du cuivre. La substitution partielle au nickel confère à la solution cationique une teinte verte et à la suspension une teinte gris clair tandis que la substitution au cuivre confère à la solution cationique une teinte bleue et à la suspension une teinte bleu clair. Une fois les suspensions filtrées sur Büchner, il est à noter que les filtrats apparaissent bleus et dénotent la présence résiduelle des ions Ni^{2+} et Cu^{2+} qui ne s'incorporent pas totalement au réseau du grenat ni au précipité lors de la synthèse. Après séchage à l'étuve, les poudres de composition $Ca_3Zn_{2,7}Ni_{0,3}Te_2O_{12}$ et $Ca_3Zn_{2,7}Cu_{0,3}Te_2O_{12}$ apparaissent respectivement beige et vert clair. Après une étape de calcination à 725°C pendant 15 minutes sous air, la poudre substituée au Ni change de couleur pour devenir bleue tandis que la poudre substituée au Cu vire vers le vert foncé.

Les poudres brutes et calcinées sont caractérisées par DRX et les diagrammes de diffraction sont présentés Figure III-16. Quel que soit le métal de transition employé pour la substitution,

Licence CC BY-NC-ND 4.0

les principaux pics observés correspondent bien à une phase de structure grenat isotype de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234).

Pour l'échantillon substitué partiellement au nickel, des pics de Bragg de faible intensité correspondant aux phases secondaires $NiTe_2O_5$ (PDF 00-027-1306) et $CaTe_2O_5$ (PDF 00-028-0241) apparaissent après calcination. En revanche, pour l'échantillon substitué partiellement au cuivre, on repère après calcination l'apparition d'une contribution très minoritaire des pics de la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145). Le pic observé à $2\theta = 60,8°$ lors la substitution au cobalt et qui a été attribué à la présence d'une phase secondaire non identifiée, n'est pas visible sur aucun des diagrammes présentés.

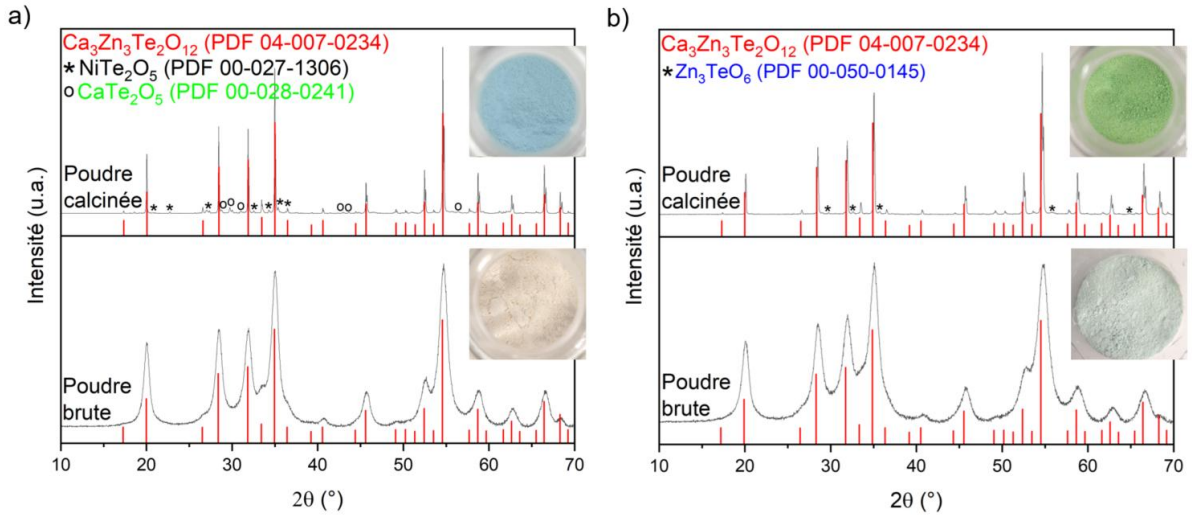


Figure III-16 : (a) Diffractogrammes des rayons X et photographies des poudres substituées au nickel brute et calcinée de composition $Ca_3Zn_{2,7}Ni_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). (b) Diffractogrammes et photographies des poudres substituées au cuivre brute et calcinée de composition $Ca_3Zn_{2,7}Cu_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3)

Enfin, les calcinations sous vide partiel des poudres dopées au Ni et au Cu n'ont malheureusement pas pu être réalisées car le tube sous vide habituellement utilisé s'est retrouvé hors d'état de fonctionner. Nous sommes actuellement en contact avec Thierry Pain, souffleur de verre à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et donc dans l'attente du renouvellement du tube.

Les résultats présentés ici montrent néanmoins qu'il est possible de substituer une partie du zinc avec du cobalt, du nickel ou du cuivre pour obtenir des poudres colorées avec très peu de phases secondaires.

III.3. Mise en forme de la poudre par Aerosol Deposition Method (ADM) et par frittage flash (SPS)

Cette partie concernant la mise en forme de la poudre se focalise sur deux méthodes distinctes qui feront chacune l'objet d'un développement :

(i) Dans un premier temps, l'attention se portera sur la mise en forme 2D de la poudre par Aerosol Deposition Method (ou ADM). Le but est de déposer, sans dégrader le substrat et le matériau déposé, à température ambiante, la poudre céramique sur un substrat en verre en vue obtenir une couche épaisse.

(ii) Dans un second temps, le travail se concentrera sur la mise en forme 3D par frittage SPS en vue d'élaborer des céramiques denses tout en conservant l'intégrité de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. L'étude des conditions expérimentales de frittage a été menée

Licence CC BY-NC-ND 4.0

pour améliorer la densification des céramiques et obtenir des objets finaux translucides.

III.3.1. Mise en forme 2D par Aerosol Deposition Method (ADM)

La poudre est mise en forme par Aerosol Deposition Method (ADM) qui est une méthode permettant de déposer différents types de matériaux à température ambiante sans dégradation du substrat ni du matériau déposé (cf. Chapitre I, Section I.2.2.1, page 47). Pour rappel, la méthode se fonde sur le principe de la collision des particules et consiste à bombarder un substrat avec un aérosol, constitué de particules solides accélérées par un gaz porteur, jusqu'à constituer une couche épaisse. Les essais ADM sont effectués au sein du Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC) à Limoges.

L'objectif de ce type de dépôt est d'élaborer une architecture composée d'un substrat transparent recouvert par une couche luminophore (émettant dans le jaune idéalement). Une diode excitatrice dans le bleu serait enchâssée sous le substrat en verre afin d'exciter le matériau luminophore afin de réussir à terme à confectionner une diode électroluminescente blanche (cf. Section I.1.1.3.1, page 27).

Le système ADM se divise en quatre parties (cf. Section I.2.2.1, page 47) : (i) la source de gaz, (ii) le générateur d'aérosol, (iii) la chambre de dépôt et (iv) la pompe à vide. La poudre brute préalablement tamisée et étuvée est introduite dans le générateur d'aérosol. Ce dernier est fixé sur une table vibrante et relié à une bouteille de gaz contenant le gaz porteur. L'association des vibrations de la table et du gaz porteur permet de générer un aérosol qui va être éjecté par une buse supersonique dans la chambre de dépôt sous-vide où se situe le substrat sur lequel la particule va venir se fragmenter et contribuer à la densification du matériau déposé. L'énergie cinétique de la particule est convertie en énergie thermique et la température au point d'impact va augmenter ce qui va permettre lié substrat et les particules en vol, mais également les autres particules déjà fragmentées. La quantité de particules déposées dépend fortement de leur taille mais également du degré d'agrégation de la poudre. C'est pourquoi il est essentiel de la tamiser avant les essais pour réduire la proportion d'agglomérats mais également de diminuer et sélectionner la distribution en taille de l'échantillon pulvérulent. Le gaz porteur utilisé exerce également une influence sur la génération d'aérosol ainsi que sur la qualité du dépôt. La sélection de ce gaz porteur s'effectue en fonction de la poudre que l'on souhaite déposer. Au CTTC, deux gaz porteurs sont utilisables : l'hélium He ou l'azote N_2.

a) Premiers essais réalisés avant la thèse

Les premiers essais effectués par A. Baillard lors de son stage de master en 2022 ont permis de montrer qu'il était possible d'obtenir des dépôts de yafsoanite sans dégradation de la phase, ni du substrat en verre. Les essais ont été réalisés en employant une poudre synthétisée par réaction à l'état solide et dopée par les ions Ce^{3+} (à partir du précurseur de carbonate de cérium hydraté [16]) après l'application d'une étape finale de broyage dans un solvant (eau ou éthanol) afin d'homogénéiser la poudre et de réduire la distribution en taille des grains. Trois lots de poudre de 40 g minimum sont préparés afin de réaliser les différents essais. La taille moyenne des particules d_{50} mesurée par granulométrie laser pour les essais ADM A, ADM B et ADM C sont respectivement 6,0 µm, 4,0 µm et 1,7 µm. Du fait de sa forte tendance à l'agglomération, la poudre est préalablement tamisée à travers un tamis de 100 µm et doit être placée à l'étuve pendant 24h à 120°C.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Le grenat correspondant yafsoanite n'ayant, à priori, jamais fait l'objet d'un dépôt par ADM, deux objectifs ont été fixés :

(i) de réussir à déposer la yafsoanite sur un substrat sans la dégradation de la phase et/ou du substrat,
(ii) de déterminer les paramètres permettant l'obtention d'un dépôt homogène, ou à défaut, d'atteindre un début d'adhérence du dépôt sur le substrat.

Plusieurs paramètres peuvent agir sur l'élaboration du dépôt à savoir : (i) l'agglomération de la poudre, (ii) sa granulométrie, (iii) le choix du gaz porteur, (iv) le débit du gaz, (v) la vitesse de déplacement buse-substrat ou encore (vi) la pression de la table vibrante. Le Tableau III-2 est un récapitulatif des paramètres sur lesquels nous avons joué lors des premiers essais de dépôts par ADM. Dans tous les essais, la distance buse-substrat a été fixée à 5 mm et le substrat utilisé est demeuré une lame de microscope en verre borosilicaté.

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des paramètres employés lors des premiers essais de dépôts par ADM

Libellé de l'essai	**ADM A**	**ADM B**	**ADM C**
Gaz	He – N_2	He – N_2	He – N_2
Débit ($L.min^{-1}$)	10 – 15 – 20	5 – 10 – 15 – 20 – 25	5 – 10 – 15 – 20
Nombre de passes	20	5 – 10	5 – 10 – 15
Pression de la table vibrante (bar)	0 – 3 – 3,5 – 4	2,5	2,5 – 4
Vitesse de déplacement buse-substrat ($mm.s^{-1}$)	1,5	1,5 – 3 – 4,5	1,5
Surface dépôt (mm^2)	25	25 – 50	50

Les dépôts obtenus sont ensuite nettoyés à l'éthanol afin d'éliminer la poudre non colmatée : l'allure de ces derniers est présentée Figure III-17. Le premier essai (nommé ADM A) n'a pas permis d'obtenir de dépôt. Les observations au MEB ont mis en évidence une forte agglomération des grains et une taille moyenne importante des particules. La poudre sort difficilement du générateur et seuls quelques impacts de grains sont visibles à la surface du substrat. Les essais ADM B et ADM C ont permis quant à eux d'obtenir quelques succès de dépôts grâce notamment à la réduction de la granulométrie de la poudre.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

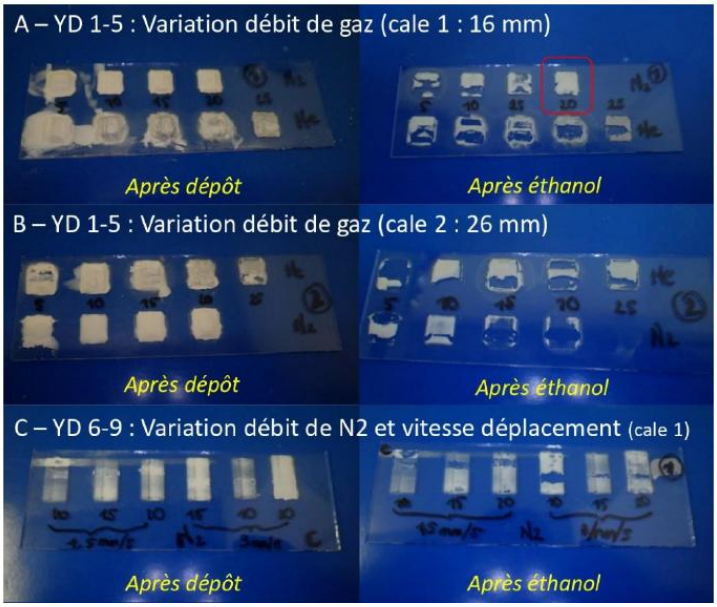


Figure III-17 : Photographies après dépôt et après nettoyage avec de l'éthanol des différents essais de dépôts ADM réalisés (ADM A, ADM B et ADM C)

Il est à noter que le contrôle de la granulométrie de la poudre est un paramètre fondamental. Les essais précédents ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus pour des poudres ayant une granulométrie avec une taille moyenne des grains ou agglomérats inférieure à 6,0 µm. Ces essais ont également permis de réaliser des ajustements sur l'installation déjà existante pour obtenir des dépôts plus aisément. Entre les essais ADM A et ADM B, une cale en silicone a, par exemple, permis de rehausser la poudre vers le tube de sortie afin de réduire la quantité de poudre nécessaire (Figure III-18). Il est alors possible de faire des essais avec 40 g de poudre alors qu'il est habituellement préconisé 80 g de poudre. De plus, la table vibrante est inclinée afin d'éviter un débit massique de poudre irrégulier en sortie de générateur et finalement des dépôts irréguliers.

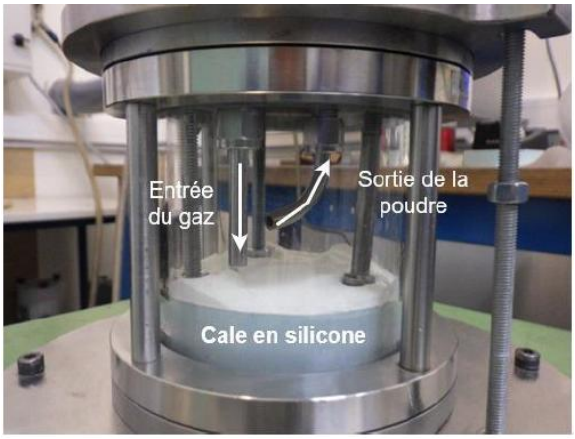


Figure III-18 : Photographie du générateur d'aérosol sur le dispositif ADM du CTTC. La cale en silicone permet de rehausser la poudre vers le tube de sortie et minimiser la quantité de poudre nécessaire aux essais

Il est enfin important de noter qu'aucune photoluminescence n'a été observée dans les dépôts réalisés à partir de la yafsoanite dopée par les ions Ce^{3+}. Il semblerait donc que la propriété physique se soit fortement dégradée lors du dépôt.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

b) ***Essais réalisés lors de ces travaux de thèse***

Dans le cadre de ce travail de thèse, les essais ont été réalisés à partir d'une poudre brute non dopée afin de conserver, pour l'heure, une chaîne complète d'élaboration et de mise en forme se déroulant à température ambiante. Synthétisée par co-précipitation inverse, la poudre est manuellement broyée et caractérisée par une taille moyenne d'agglomérats égale à 1,0 µm. Les meilleurs dépôts ont été obtenus pour les jeux de paramètres correspondant aux essais libellés ADM D, ADM E et ADM F. Le Tableau III-3 récapitule les jeux de paramètres employés dans le cas des dépôts obtenu avec de l'hélium comme fluide porteur (débit égal à 30 $L.min^{-1}$). Dans ces essais, la distance buse-substrat, le nombre de passes et la surface de dépôt sont respectivement égaux à 5 mm, 5 passes et 50 mm^2. Il est à noter que ces essais ont été réalisés avec seulement 20 g de poudre d'où la nécessité d'utiliser une cale en silicone afin de réhausser la poudre vers le tube de sortie.

Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des jeux de paramètres des essais de dépôt libellés ADM D, ADM E et ADM F effectués sur le substrat n°6

Libellé de l'essai	**ADM D**	**ADM E**	**ADM F**
Pression de la table vibrante (bar)	2	2,4	2,4
Vitesse de déplacement buse-substrat ($mm.s^{-1}$)	1,5	3	5

La Figure III-19 montre les micrographies des dépôts obtenus après nettoyage à l'éthanol. Le passage d'une lame de cutter permet de s'assurer de l'adhérence du dépôt sur le substrat en verre. On peut simultanément réaliser tout le travail qu'il reste à réaliser afin d'obtenir des dépôts uniformes, mais aussi les nets progrès, notamment en ce qui concerne la bonne adhésion du dépôt sur le substrat.

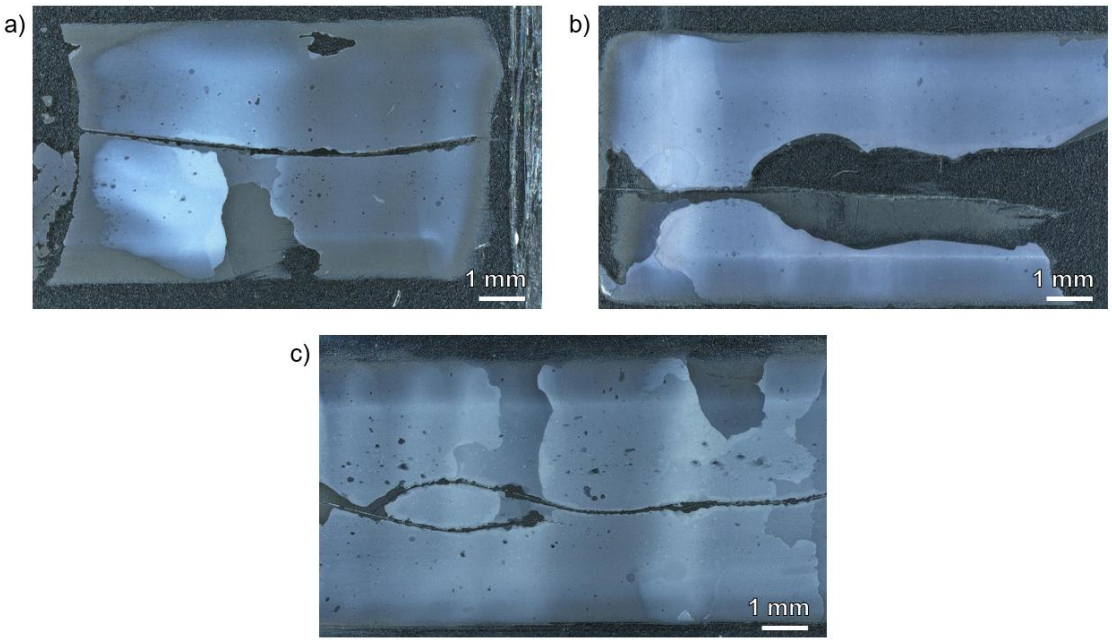


Figure III-19 : Micrographies par microscope optique des essais ADM D (a), ADM E (b) et ADM F (c)

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les diffractogrammes des rayons X pour chaque essai sont présentés Figure III-20. La structure cristalline de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est bien conservée après les dépôts par ADM. Il est également observé une phase secondaire correspondante à l'alumine Al_2O_3 (PDF 00-048-0366) due à une pollution de la buse avant nos essais. En outre, si l'on observe attentivement ces diffractogrammes, on constate que la proportion de cette phase secondaire diminue progressivement du dépôt D au dépôt F, du fait justement du « *nettoyage* » progressif de la buse par notre matériau.

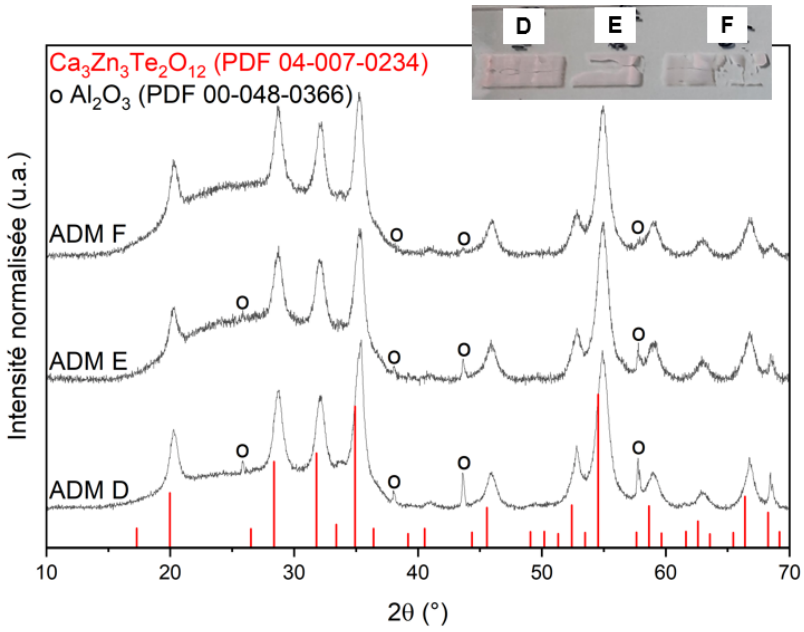


Figure III-20 : Diffractogrammes des rayons X des essais de dépôt ADM nommés ADM D, ADM E et ADM F. Les essais sont réalisés à partir de la poudre brute. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à l'alumine Al_2O_3 (PDF 00-048-0366). Photographies des dépôts après nettoyage à l'éthanol

Ces résultats montrent que, grâce à la méthode ADM, il est parfaitement possible de réaliser à température ambiante et sans dégradation de la phase un dépôt adhérent à partir de la poudre brute synthétisée par co-précipitation inverse sur un substrat en verre. Bien entendu, de nombreux essais devront être conduits dans le but d'obtenir à terme des couches uniformes et homogènes. Par ailleurs, il faudra aussi tester l'emploi de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes, car cette dernière présente une bien meilleure qualité cristalline et de meilleures propriétés physiques, sans que le d_{50} n'augmente trop.

III.3.2. Élaboration d'une céramique translucide par frittage flash (SPS)

La seconde stratégie de mise en forme des poudres repose sur le frittage SPS en vue d'obtenir une céramique dense. Pour rappel, le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) est une technique de consolidation et de densification d'une poudre permettant d'obtenir un matériau densifié sous l'action de la température et d'une pression uniaxiale. Par rapport aux techniques de frittage dite conventionnelles, le SPS permet d'obtenir des objets présentant des taux de densification élevés grâce notamment à la remarquable vitesse de montée en température estimée à plusieurs centaines de degré par minute. Nos essais sont réalisés avec l'appareil Dr. Sinter 825 Syntex. La poudre que l'on souhaite densifier est introduite dans une matrice en graphite avec un diamètre de 8 mm dont la paroi interne a préalablement été recouverte avec du papyex. Des disques de papyex sont également disposés autour de la poudre (à

Licence CC BY-NC-ND 4.0

l'intérieur de la matrice) afin d'éviter un contact direct avec les pistons. Les essais terminés, la pastille est récupérée et polie afin de retirer le papyex la recouvrant. Plusieurs essais de frittage SPS ont déjà été réalisés par M. Cholin sur la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ synthétisée par voie solide [16].

III.3.2.1. Bref état de l'art concernant les principaux essais de frittage SPS antérieurs réalisés sur la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$

La poudre yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ synthétisée par voie solide par M. Cholin [16] a été préalablement caractérisée par dilatométrie afin de déterminer le retrait thermique et la température du début de frittage naturel du matériau. Pour réaliser cette mesure, la poudre brute est broyée et un compact de poudre est alors formé. L'analyse thermique est réalisée sous air, entre 25 et 1000°C avec une rampe en température de 10°C/min. La courbe obtenue montre qu'il n'y a aucune variation de dimension observée jusqu'à la température de 960°C qui correspond au début du frittage naturel sous air (Figure III-21a). À partir de ces informations, il est possible de sélectionner une gamme de température d'étude pour les essais de frittage qui s'étendra au maximum jusqu'à 850°C. Il est en effet préférable d'éviter une température de frittage supérieure à 850°C afin de ne pas promouvoir la réduction du Te^{+VI} en Te^{+IV} [16].

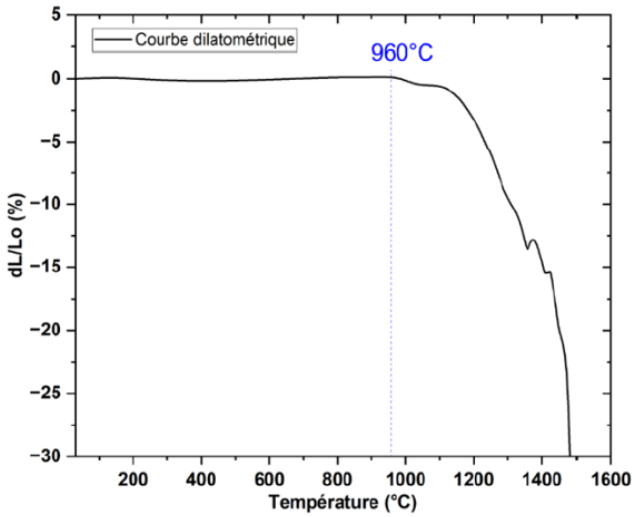


Figure III-21 : Courbe dilatométrique d'un compact de poudre $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ broyée. La mesure est réalisée sous air, entre 25 et 1000°C et avec une rampe en température de 10°C/min [16]

Les essais de frittage SPS des poudres obtenues par voie solide ont montré qu'il était possible d'obtenir des pastilles translucides sans dégradation de la phase cristalline. Elles sont obtenues sous argon pour une température maximale pouvant être égale à 800 ou à 820°C. Le temps de palier peut être de 5, 7,5, 15 ou 30 minutes et la pression uniaxiale exercée est de 100 MPa. Les photographies des pastilles sont présentées Figure III-22. Il a, par ailleurs, été montré que pour ces échantillons, la densification a tendance à démarrer à la périphérie de la pastille pour ensuite se propager vers son centre. Ces pastilles translucides sont obtenues pour des poudres non broyées, dont la granulométrie est donc loin d'être optimisée. En effet, les observations MEB et les mesures granulométriques indiquent que les grains ont une taille d'environ 400-500 nm avec des agglomérats dont la taille est supérieure à 3 µm.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

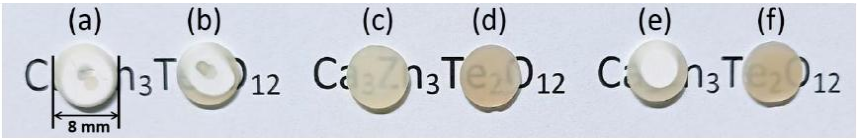


Figure III-22 : Photographies des pastilles (e = 1 mm) frittées sur une poudre non broyée. Pour chaque essai, la charge est égale à 100 MPa pour les pastilles. (a) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 5 minutes. (b) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 7,5 minutes. (c) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 15 minutes. (d) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 30 minutes. (e) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 15 minutes. La charge ici est égale à 50 MPa. (f) Température maximale égale à 820°C avec un palier de 15 minutes [16]

De nouveaux essais ont été réalisés sur des poudres broyées à l'aide d'un broyeur planétaire et des billes de 10 mm afin de réduire la granulométrie. Pour des paramètres de frittage SPS identiques, le premier constat visuel est que les pastilles semblent moins transparentes (Figure III-23).

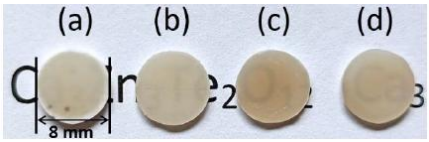
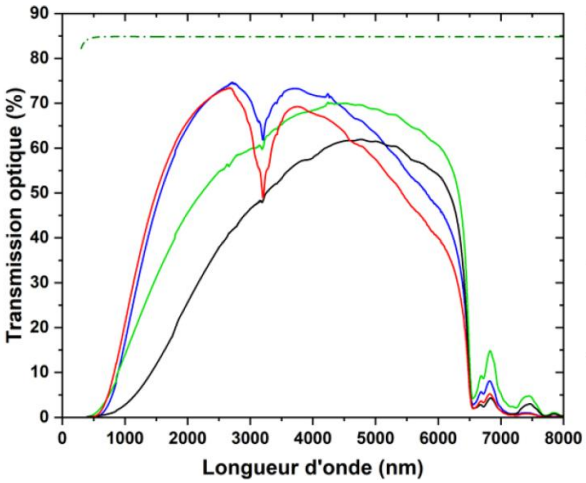


Figure III-23 : Photographies des pastilles (e = 1 mm) frittées sur une poudre broyée au broyeur planétaire avec des billes de 10 mm pendant 15 minutes. Pour chaque essai, la charge est égale à 100 MPa. (a) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 15 minutes. (b) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 30 minutes. (c) Température maximale égale à 820°C avec un palier de 15 minutes. (d) Température maximale égale à 840°C avec un palier de 15 minutes [16]

Il s'agit là cependant d'une observation « *trompeuse* », dans le sens où il est nécessaire de mesurer précisément la transmission optique des échantillons afin de pouvoir conclure quant à l'effet bénéfique du broyage à haute énergie (Figure III-24). En effet, il est constaté qu'une granulométrie plus fine permet d'avoir des pastilles présentant une meilleure homogénéité, ce qui conduit à accroitre la transmission optique dans le proche infrarouge principalement. Toutefois, il faut souligner que pour ce faire, il est impératif d'utiliser les billes de zircone les plus petites, avec un diamètre de 0,5 mm. À l'opposé, un broyage employant les billes les plus grandes (diamètre 10 mm) conduit à dégrader la propriété optique de transparence [16].

Licence CC BY-NC-ND 4.0



Poudre	NB	BP10	BP0,5
$T_{max\ IR}$	NB-100-800-30 $T_{4500\ nm}$ ~ 70%	BP10-100-800-30 $T_{4770\ nm}$ ~ 62%	BP0,5-100-670/5-800-0 $T_{2700\ nm}$ ~ 74,6% BP0,5-100-840-0 $T_{2670\ nm}$ ~ 73,4%
$T_{max\ 800\ nm}$	NB-100-800-30 $T_{800\ nm}$ ~ 6,4%	BP10-100-800-30 $T_{800\ nm}$ ~ 1%	BP0,5-100-670/5-800-0 $T_{800\ nm}$ ~ 5% BP0,5-100-840-0 $T_{800\ nm}$ ~ 8,4%

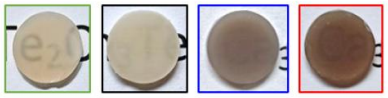


Figure III-24 : Comparaison des transmissions optiques des échantillons : NB-100-800-30, BP10-100-800-30, BP0,5-100-670/5-800-0 et BP0,5-100-840-0. Tableau des transmission optiques les plus élevées dans l'infrarouge et à 800 nm pour les pastilles obtenues avec les poudres NB, BP10 et BP0,5. Les termes NB, BP10 et BP0,5 correspondent respectivement à une poudre non broyée, une poudre broyée avec des billes de 10 mm et une poudre broyée avec des billes de 10 mm puis de 0,5 mm. Le reste de la nomenclature correspond à la rampe en température, la température maximale de frittage et la durée du palier [16]

En ce qui concerne la poudre synthétisée par voie liquide (avec de l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 comme agent précipitant), un seul essai de frittage a été réalisé lors de la thèse de M. Cholin [16]. La poudre sélectionnée est calcinée à 800°C pendant 1h et l'analyse DRX montre la présence de phases secondaires telles que la dagenaisite Zn_3TeO_6 et la calcite $CaCO_3$ en plus de la phase visée $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. Néanmoins, l'objectif du frittage était ici en premier lieu d'obtenir une céramique massive dense de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, tout en essayant d'éliminer totalement les phases secondaires grâce à l'étape de frittage. L'essai SPS est réalisé comme pour les poudres issues de la voie solide sous une atmosphère d'argon, avec une charge de 100 MPa et pour une température maximale égale à 800°C (sans palier). La photographie de la pastille ainsi que la transmission optique mesurée sont présentées Figure III-25. Dans le domaine du visible, la transparence est très faible (0,3% à 800 nm) tandis que dans le domaine de l'infrarouge, elle est de l'ordre de 37% à environ 2500 nm. Pour la phase pure $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, il faut rappeler que la transmission optique maximale théorique attendue est égale à 84,8%. De plus, plusieurs bandes d'absorption sont observées qui correspondent aux bandes O-H (eau) et O=C=O (CO_2). La deuxième bande est probablement causée par la présence de groupements carbonates qui est due à des résidus de la décomposition de la calcite $CaCO_3$ mises en évidence par analyse DRX après une étape de calcination à 800°C et/ou de l'environnement de frittage SPS (graphite). Ce phénomène a déjà été rencontré dans d'autres travaux au laboratoire IRCER [320].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

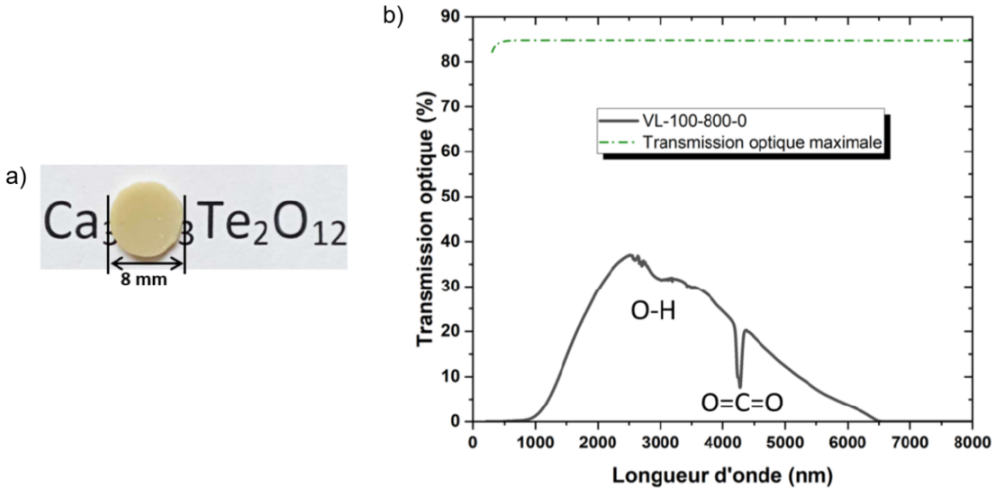


Figure III-25 : (a) Photographie de l'échantillon fritté au SPS à partir de la poudre réalisée en voie liquide et calcinée à 800°C pendant 1h. Les paramètres de frittage sont les suivants : une atmosphère d'argon, avec une charge de 100 MPa et une température maximale de 800°C sans palier. (b) Transmission optique mesurée sur la pastille fritté (avec une épaisseur e = 1,0 mm) [16]

Ainsi, l'observation de la Figure III-25 montre clairement qu'il existe une très grande marge de manœuvre pour améliorer les performances optiques des échantillons céramiques densifiées à partir de poudres produites par voie liquide. L'obtention d'une céramique translucide constituera donc un objectif concret de cette thèse.

III.3.2.2. Conditions retenues pour les essais de frittage SPS

Dans la présente étude, les essais de frittage SPS ont été réalisés sur la poudre synthétisée par co-précipitation inverse dans le cas d'une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH. Les poudres utilisées pour ces essais de frittage ont été synthétisés à plus « *grande échelle* » en appliquant un facteur 3 à toutes les proportions (masse de précurseurs et volume pour le solvant) et en utilisant un ballon réactionnel en lieu et place de l'habituel bécher (cf. Section II.2.7, page 145). La poudre est préalablement calcinée à 725°C pendant 15 minutes et l'analyse DRX montre qu'une seule phase correspondant à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est visible (cf. Figure II-32, page 125). La poudre est ensuite tamisée au travers d'un tamis de 100 µm et séchée à l'étuve pendant 24h avant les essais de frittage. Pour obtenir une pastille de 2 mm d'épaisseur, il est nécessaire d'introduire environ 0,5 g de poudre dans la matrice. Plusieurs essais de frittage ont été conduits afin de déterminer les paramètres idéaux pour obtenir une pastille translucide. Le Tableau III-4 répertorie les différents essais réalisés ainsi que la température de frittage maximale, la pression uniaxiale utilisée et la durée du palier à la température de frittage maximale.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau III-4 : Conditions de frittage pour chaque essai réalisé. Le tableau répertorie la température maximale T_{max} de frittage, la pression uniaxiale exercée et le temps du palier à T_{max}. L'astérisque (*) symbolise l'essai réalisé par frittage cool-SPS au sein de l'ICMCB. Les lettres A et B employées se réfèrent à deux lots de poudres non dopées différents et la lettre C à un lot de poudre dopée avec du cérium. Il est également à noter que les lots de poudre A et A' sont identiques et que le prime permet de différencier les différents essais SPS-680-100-0.

Libellé de l'essai	Montée en température (°C/min)	Température de frittage (°C)	Pression (MPa)	Palier (min)	Descente en température (°C/min)
SPS-800-100-30-A	100	800	100	30	100
SPS-800-100-30-C	100	800	100	30	100
SPS-680-100-30-B	100	680	100	30	100
SPS-680-100-30-B (pastille épaisse)	100	680	100	30	100
SPS-680-100-10-A	100	680	100	10	100
SPS-680-100-3-A	100	680	100	3	100
SPS-680-100-0-A'	100	680	100	-	100
SPS-680-100-0-A/B	2	680	100	-	100
SPS-680-75-3-B	100	680	75	3	100
SPS-680-50-3-A	100	680	50	3	100
SPS-650-100-5-A	100	650	100	5	100
SPS-500-500-0 (*)	-	500	500	30	-

L'analyse des résultats concernant l'élaboration de céramiques denses par frittage se déclinera en deux sous-parties. Dans la première sous-partie, l'attention se portera sur les essais de densification par frittage SPS réalisés à l'IRCER. Afin de déterminer les paramètres permettant d'obtenir une céramique dense, l'influence de la température de frittage, de la durée du palier, de la pression appliquée ainsi que du lot de poudre utilisé sera étudiée. Dans la seconde sous-partie, l'attention se focalisera sur un essai de densification par frittage Cool-SPS réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

III.3.2.3. Essais de densification par frittage SPS réalisés à l'IRCER

III.3.2.3.1. Influence de la température de frittage

Les essais de frittage se sont tout d'abord concentrés sur l'influence de la température de frittage. Tous les essais sont réalisés sous atmosphère d'argon avec une rampe en température de 100°C/min jusqu'à un palier de 3 minutes à 500°C. Le schéma du cycle thermique utilisé est montré Figure III-26. La pression, égale à 100 MPa, est appliquée au début de ce palier et elle reste constante tout au long de l'essai. Au terme de ce premier palier, la température augmente jusqu'à la température maximale avec une rampe en température de 100°C/min.

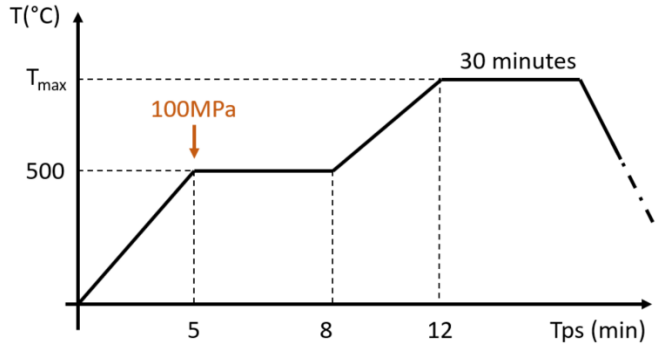


Figure III-26 : Schéma du cycle thermique utilisé pour les pastilles SPS-800-100-30-A (T_{max} = 800°C)

Le premier essai est réalisé avec une température maximale de 800°C et un palier de 30 min (SPS-800-100-30-A). Cette température a été sélectionnée afin de reproduire le premier essai de frittage de M. Cholin avec une poudre $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ synthétisée par co-précipitation inverse [16] (cf. Section III.3.2.1, page 176). La pastille est ensuite caractérisée par diffraction des rayons X (Figure III-27) et la masse volumique expérimentale est mesurée au moyen de la méthode de la poussée d'Archimède. Le diagramme de diffraction montre que la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est conservée. En ce qui concerne la masse volumique, la valeur mesurée est égale à 5,06 $g.cm^{-3}$ ce qui donne un taux de densification égale à 99,4%.

Dans l'objectif d'élaborer des céramiques denses à plus basse température, tout en conservant la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, un deuxième essai est réalisé cette fois-ci pour une température maximale égale à 650°C (SPS-650-100-5-A). Le diagramme de diffraction de la pastille (Figure III-27) montre que la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est conservée. De plus, il n'est pas observé de pics correspondant à une possible phase secondaire. La masse volumique expérimentale mesurée pour la pastille de cet essai est égale à 5,01 $g.cm^{-3}$ ce qui donne par conséquent un taux de densification égal à 98,4%.

Enfin, un troisième essai de frittage est réalisé à 680°C (SPS-680-100-3-A) afin d'essayer d'obtenir une céramique avec une meilleure densification que celle obtenue à 650°C. L'observation expérimentale du déplacement lors de l'essai montre que celui-ci est important pour cette température. Pour cette raison, il est décidé de s'arrêter à 680°C plutôt de continuer de monter en température. L'analyse DRX, présentée Figure III-27, montre que la phase visée est conservée sans apparition de phases secondaires, et ce, quelle que soit la température de frittage. La mesure de la masse volumique de la pastille donne une valeur égale à 5,08 $g.cm^{-3}$ ce qui donne un taux de densification égale à 99,8%.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

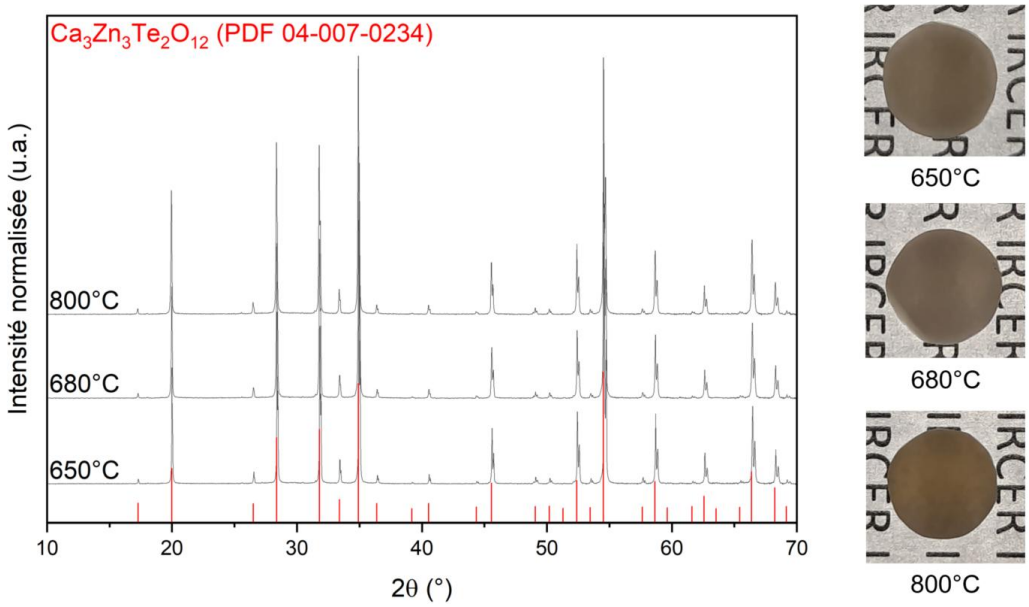


Figure III-27 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS-650-100-5-A, SPS-680-100-3-A et SPS-800-100-30-A. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie des pastilles posées sur un texte

La transmission optique de ces pastilles a également été mesurée et présentée dans la Figure III-28. Les courbes de transmission sont toutes les trois très proches. Dans le domaine du visible, la transmission optique est inférieure à 1% avec une forte diffusion de la lumière dans cette gamme spectrale. Dans le domaine de l'infrarouge, les valeurs maximales de transmission optique des pastilles SPS-650-100-5-A, SPS-680-100-3-A et SPS-800-100-30-A sont respectivement égales à 55,5%, 63,2% et 51,2% pour une longueur d'onde égale à environ 5,3 µm. Ces valeurs doivent alors être comparées à la transmission optique maximale théorique T_{max} = 84,8%. Une bande d'absorption, fine et centrée à 4,2 µm, correspond à la bande d'absorption de CO_2 (O=C=O). Cette bande peut être causée par :

- des groupements carbonates issus des traces de calcite. Même si la solution tampon utilisée pour élaborer la poudre n'est pas constituée d'hydrocarbonate d'ammonium, l'environnement de travail est basique et le procédé implique une durée de maturation de suspension relativement long au cours de laquelle une exposition atmosphérique peut entraîner la formation d'une petite quantité de calcite (cf. Section II.2.3.1, page 108) ;
- et/ou l'environnement graphitique du frittage SPS. Par ailleurs, ce phénomène a déjà été observé dans des travaux antérieurs réalisés à l'IRCER [320] et notamment dans les travaux de M. Cholin [16] concernant le frittage d'une poudre synthétisée par voie liquide avec de l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 comme agent précipitant (cf. Figure III-25b, page 179).

L'essai à 650°C conduit à une céramique présentant une densification et une transmission optique un peu moins élevées. Concernant l'essai conduit avec un palier de 30 minutes de frittage à 800°C, bien que les valeurs de masses volumiques relatives mesurées soient identiques (à l'erreur expérimentale près), il semble que la propriété de transmission optique commence à se dégrader à plus forte température de frittage (Figure III-28).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

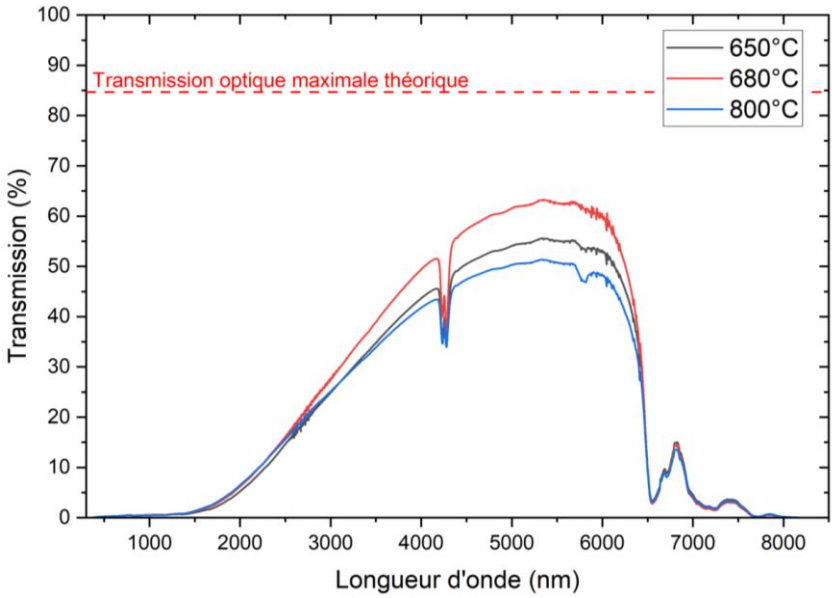


Figure III-28 : Transmission optique des pastilles SPS-650-100-5-A (épaisseur e = 1,1 mm), SPS-680-100-3-A (épaisseur e = 1,2 mm) et SPS-800-100-0-A (épaisseur e = 1,1 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est également représentée et elle est égale à 84,6%

Contrairement aux deux essais réalisés à 650°C ou à 800°C, nous avons pu constater que dans l'essai à 680°C le retrait était significatif et en bon accord avec le fort taux de densification mesuré. C'est aussi la pastille élaborée en appliquant une température de palier de 680°C qui présente la meilleure transmission optique (pour une épaisseur de pastille équivalente). Nous avons donc estimé qu'il n'était pas forcément nécessaire de conduire des essais à une température plus élevée que 680°C, et c'est cette température maximale de frittage que nous avons retenue pour tous les essais suivants.

III.3.2.3.2. Influence de la durée du palier de frittage

La température maximale de frittage étant désormais fixée, nous avons étudié l'influence de la durée du palier. Quatre essais, réalisés à 680°C avec des temps de paliers différents (0, 3, 10 et 30 minutes), sont maintenant comparés. Les conditions de frittage sont pour le reste identiques à l'étude précédente et le schéma du cycle thermique est présenté Figure III-29.

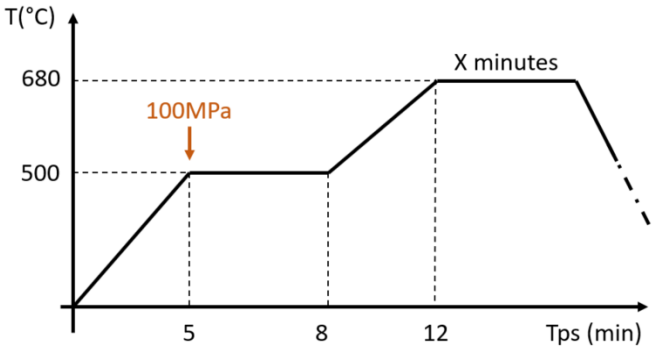


Figure III-29 : Schéma du cycle thermique utilisé pour les pastilles SPS-680-100-0-A' (X = 0 minute), SPS-680-100-3-A (X = 3 minutes), SPS-680-100-10-A (X = 10 minutes) et SPS-680-100-30-B (X = 30 minutes)

Les pastilles SPS-680-100-0-A', SPS-680-100-3-A, SPS-680-100-10-A et SPS-680-100-30-B ont été analysées par DRX et les diagrammes de diffraction sont présentés dans la Figure III-30. Quelle que soit la durée du palier appliquée, la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est obtenue sans

Licence CC BY-NC-ND 4.0

phase secondaire sauf pour la pastille SPS-680-100-30-B dont le diagramme présente quelques pics supplémentaires de très faible intensité relatifs à la phase $CaTeO_3$ (PDF 00-036-0881).

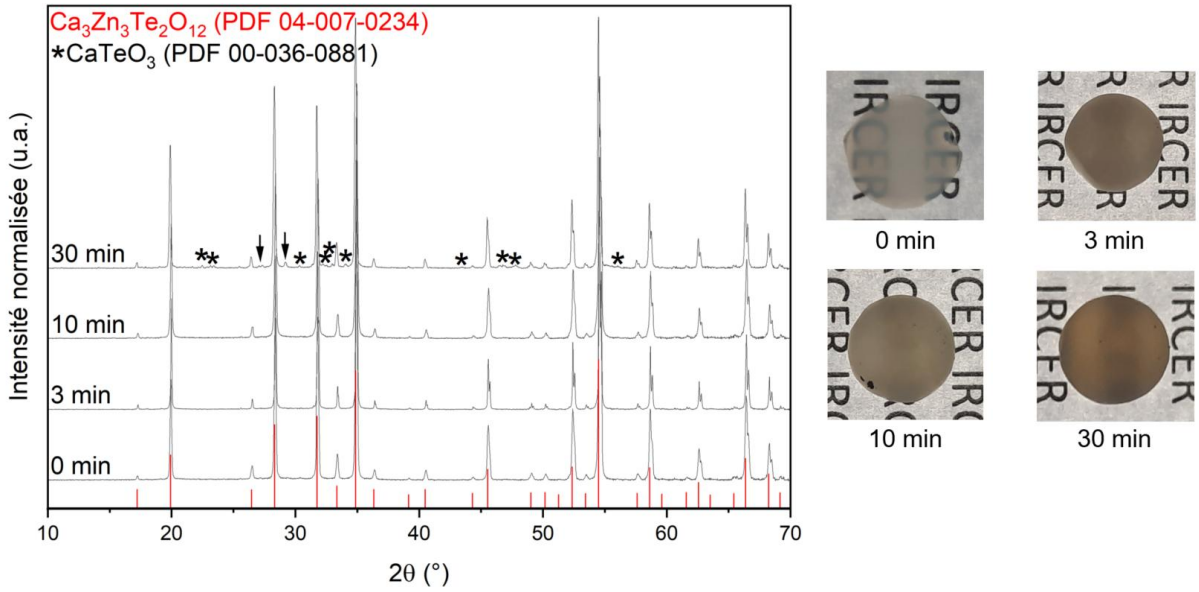


Figure III-30 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS-680-100-0-A (épaisseur e = 1,1 mm), SPS-680-100-3-A (épaisseur e = 1,2 mm), SPS-680-100-10-A (épaisseur e = 1,3 mm) et SPS-680-100-30-B (épaisseur e = 1,0 mm). Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase secondaire $CaTeO_3$ (PDF 00-036-0881). Les flèches noires indiquent une seconde phase secondaire que nous ne sommes pas parvenus à indexer. Photographie des pastilles posées sur un texte

La Figure III-31 présente les valeurs de masse volumique expérimentale mesurées sur les pastilles par la méthode de la poussée d'Archimède.

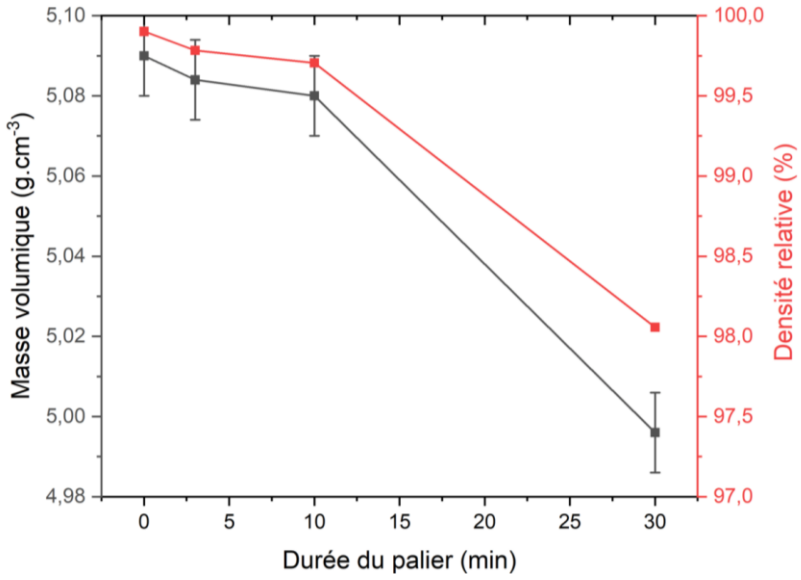


Figure III-31 : Évolution de la masse volumique expérimentale (g.cm^{-3}) et du taux de densification (%) en fonction de la durée du palier (en min). La masse volumique théorique ρ_{th} = 5,09 g.cm^{-3}

À mesure que la durée de palier augmente de 0 à 10 min à 680°C, on note une très faible diminution de la masse volumique expérimentale, et par conséquent, du taux de densification. Une nette diminution du taux de densification est en revanche clairement observée lorsque la

Licence CC BY-NC-ND 4.0

durée du palier est supérieure à 10 minutes. En effet, pour un palier de 30 minutes, le taux de densification est égal à 98% tandis que pour les autres essais, il se situe à environ 99,7%.

Ces résultats montrent ainsi que pour obtenir des céramiques denses, il est préférable que le temps de palier soit inférieur ou égal à 10 minutes.

III.3.2.3.3. Influence de la pression uniaxiale

Pour étudier l'influence de la pression uniaxiale, trois essais ont été réalisés pour des pressions appliquées de 50, 75 ou 100 MPa, une température de frittage fixée à 680°C et une durée de palier de 3 minutes. La pression est appliquée au début du premier palier à 500°C sauf dans le cas de la pression égale à 50 MPa qui est appliquée dès le début du cycle. La pression est maintenue constante tout au long de l'essai. Les schémas des différents cycles thermiques sont présentés dans la Figure III-32.

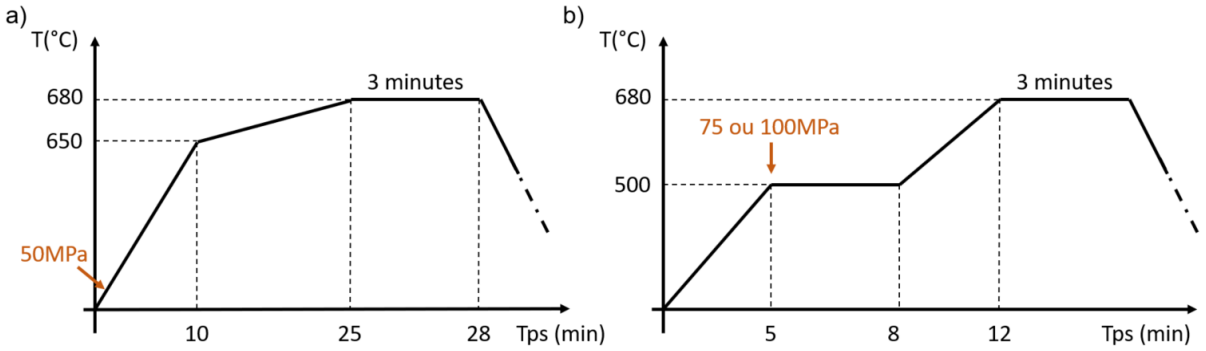


Figure III-32 : Schémas des cycles thermiques utilisés pour les pastilles (a) SPS-680-50-3-A, (b) SPS-680-75-3-B et SPS-680-100-3-A

La Figure III-33 montre les diagrammes de diffraction des rayons X et les photographies des pastilles SPS-680-50-3-A, SPS-680-75-3-B et SPS-680-100-3-A après frittage.

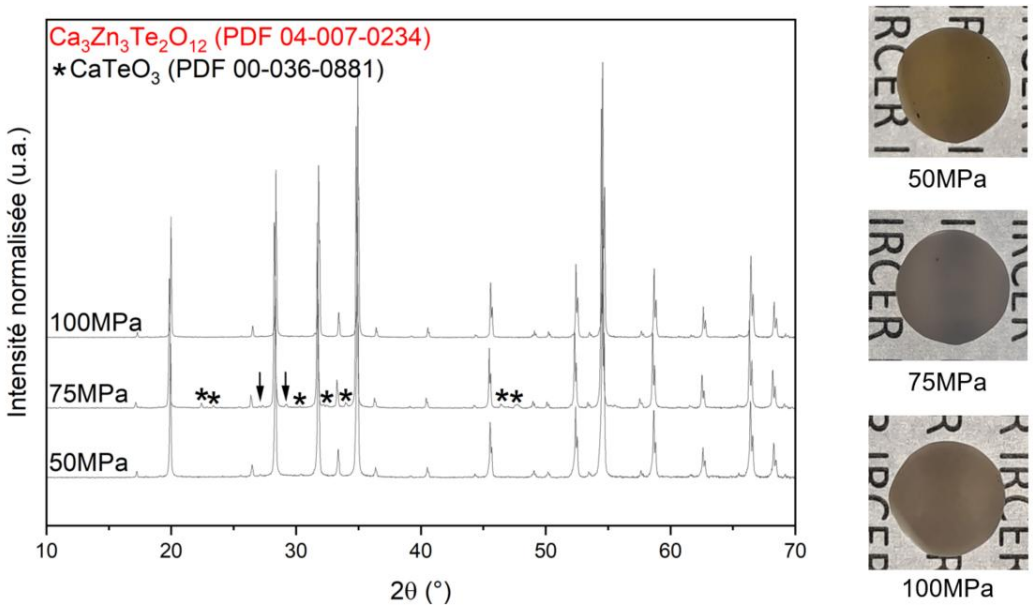


Figure III-33 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS-680-50-3-A, SPS-680-75-3-B et SPS-680-100-3-A. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase secondaire $CaTeO_3$ (PDF 00-036-0881). Les flèches noires indiquent les pics d'une phase secondaire qui n'a pas été identifiée. Photographie des pastilles posées sur un texte

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Il est à noter que quelle que soit la pression appliquée, la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est conservée et qu'elle est obtenue sans phase secondaire sauf dans le cas d'une pression appliquée de 75 MPa où il est possible d'observer des pics de la phase $CaTeO_3$ ainsi que les pics d'une autre phase non identifiée (cette phase est indiquée par des flèches noires sur la Figure III-33).

La masse volumique expérimentale des pastilles est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède (Figure III-34). Les valeurs de masse volumique sont très proches pour les pressions appliquées de 50 MPa (ρ_{exp} = 5,08 g.cm^{-3}, taux de densification = 99,7%) et 100 MPa (ρ_{exp} = 5,09 g.cm^{-3}, taux de densification = 99,9%). Cependant, on observe que pour une pression appliquée de 75 MPa, la densité expérimentale chute à 4,9 g.cm^{-3}. Cette différence peut venir du lot de poudre de départ qui n'est pas identique pour ces trois essais. En effet, les essais SPS-680-50-3-A et SPS-680-100-3-A ont été réalisés avec le même lot de poudre contrairement à l'essai SPS-680-75-3-B réalisé à partir d'un autre lot.

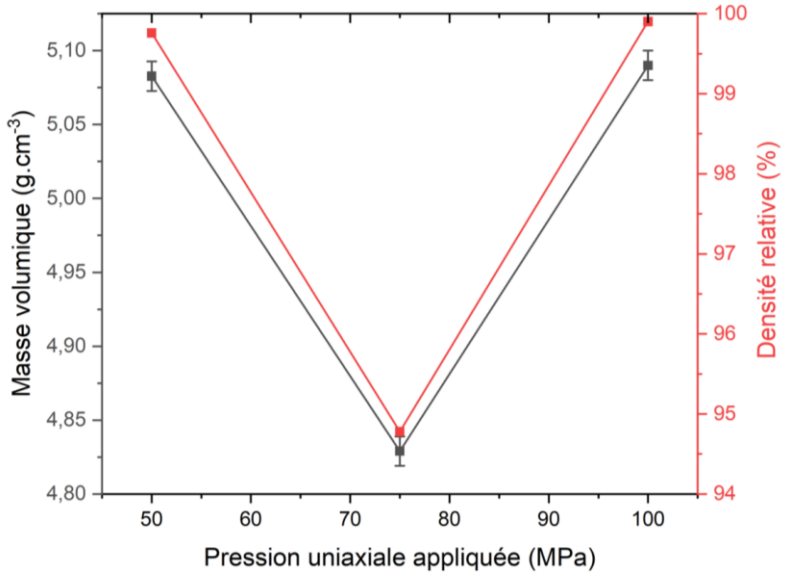


Figure III-34 : Évolution de la masse volumique expérimentale (g.cm^{-3}) et du taux de densification (%) en fonction de la pression appliquée (en MPa). La masse volumique théorique ρ_{th} = 5,09 g.cm^{-3}

La transmission optique des pastilles SPS-680-50-3-A, SPS-680-75-3-B et SPS-680-100-3-A est également caractérisée (Figure III-35). Les courbes de transmission des pastilles SPS-680-50-3-A et SPS-680-100-3-A sont assez similaires. Dans le domaine du visible, la transmission optique est quasiment nulle et on note la forte diffusion de la lumière dans cette gamme spectrale. Dans le domaine de l'infrarouge, les valeurs maximales de transmission optique des pastilles SPS-680-50-3-A et SPS-680-100-3-A sont respectivement égales à 63,8% et 63,2% pour une longueur d'onde égale à environ 5,3 µm. Une bande d'absorption, fine et centrée à 4,2 µm, correspond à la bande d'absorption de CO_2 (O=C=O).

Dans le cas de la pastille SPS-680-75-3-B, la transmission dans le domaine du visible est inférieure à 1% ce qui montre qu'il y a également une forte diffusion de la lumière dans cette gamme spectrale. De plus, il est possible d'observer deux bandes d'absorption. La première bande, plus large et centrée à 3 µm, correspond à la bande d'absorption de l'eau (O-H) et la deuxième bande, plus fine et centrée à 4,2 µm, correspond à la bande d'absorption de CO_2 (O=C=O). Enfin, il est à noter que la transmission de la pastille dans le domaine de l'infrarouge est inférieure à 60%. La coupure multiphonons arrive pour une longueur d'onde égale à environ 6,5 µm, ce qui est caractéristique des matériaux tellurates.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La différence entre les courbes de transmission optique vient probablement du lot de poudre de départ qui n'est pas identique pour ces trois essais. Afin de conclure plus précisément sur l'effet de la pression uniaxiale appliquée au cours du frittage SPS, il faudrait donc rigoureusement refaire les trois essais SPS en employant le même lot de poudre. Toutefois, on constate que les deux essais SPS-680-50-3-A et SPS-680-100-3-A ayant impliqué la même poudre conduisent à des résultats très proches, il nous a semblé plus approprié de poursuivre les essais en appliquant une pression de palier de 100 MPa.

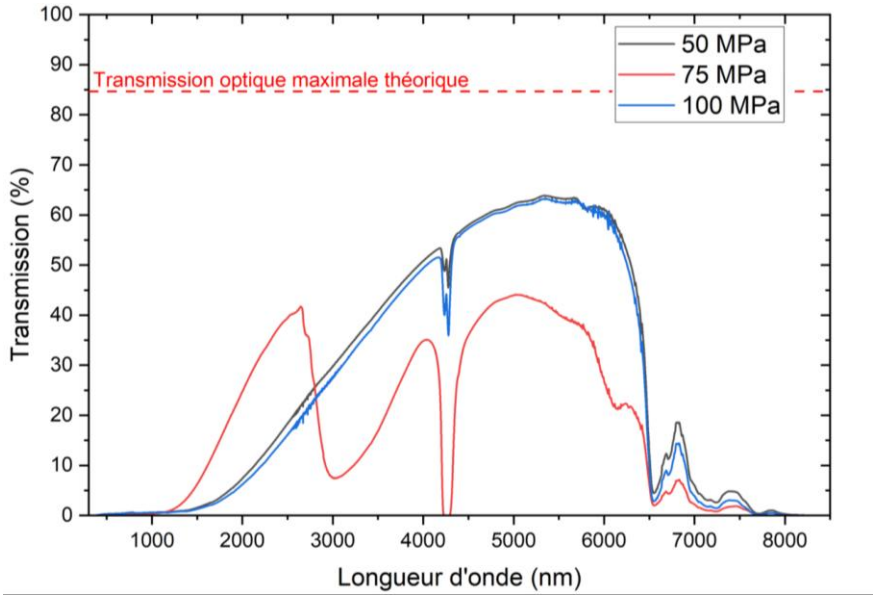


Figure III-35 : Transmission optique des pastilles SPS-680-50-3-A (épaisseur e = 1,1 mm), SPS-680-75-3-B (épaisseur e = 1,1 mm) et SPS-680-100-3-A (épaisseur e = 1,2 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est également représentée et elle est égale à 84,6%

III.3.2.3.4. Influence du lot de poudre de départ sur les essais de frittage SPS

Enfin, l'influence du lot de poudre de départ sur les essais de frittage est étudiée. L'essai SPS-680-100-0 se décline en fait sous la forme de deux essais : l'essai nommé SPS-680-100-0-A réalisé à partir d'un lot de poudre qu'on appellera ici A et le même essai SPS-680-100-0-B réalisé à partir d'un autre lot de poudre nommé B.

Le schéma du cycle thermique utilisé pour les essais SPS-680-100-0-A/B est présenté Figure III-36. Les essais ont été réalisés sous argon avec une rampe en température de 100°C/min jusqu'à un palier à 500°C. La charge de 100 MPa est appliquée au début de ce palier et reste constante tout au long du reste de l'essai. La température continue d'augmenter jusqu'à 600°C avec une rampe en température de 50°C/min. À partir de 600°C, la rampe en température diminue (2°C/min). L'essai se termine lorsque la température atteint la valeur de 680°C. Il est important de noter que l'essai SPS-680-100-0-A' mentionné dans les parties précédentes est identique sauf pour la montée en température entre 500°C et 680°C qui est réalisée avec une rampe de 45°C/min.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

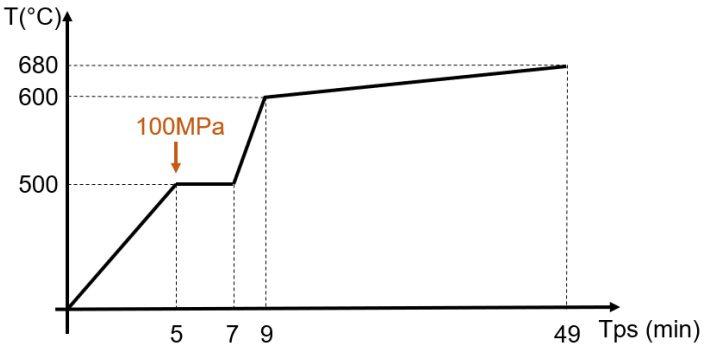


Figure III-36 : Schéma du cycle thermique utilisé pour la pastille SPS-680-100-0-A/B

Le premier essai est réalisé avec la poudre provenant du lot A. Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier que la phase cristalline ne soit pas dégradée par le frittage. La pastille obtenue est analysée par DRX (Figure III-37) et le diagramme de diffraction montre que la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est bien conservée. Il est à noter que la pastille présente un certain degré de translucidité (Figure III-37).

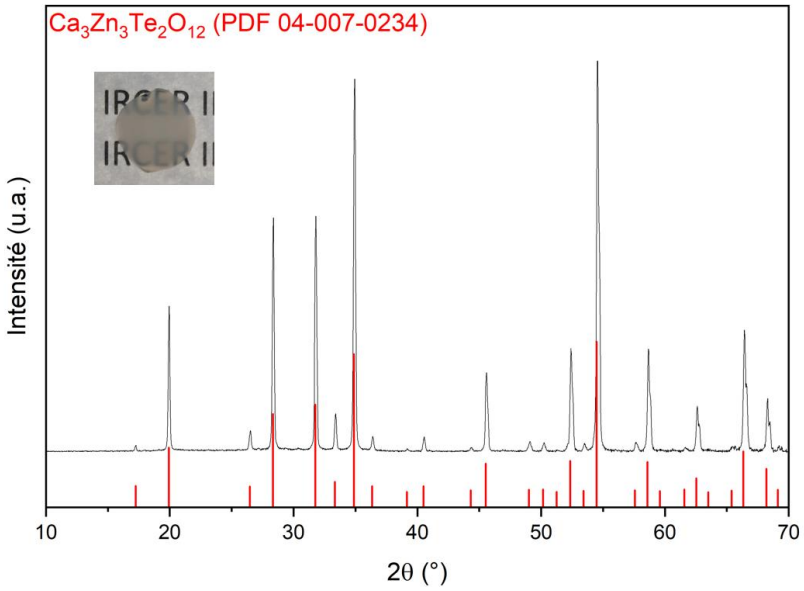


Figure III-37 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-680-100-0-A. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie de la pastille posée sur un texte (e = 0,75 mm)

Dans un second temps, la surface de la pastille SPS-680-100-0-A est observée au MEB (la pastille est préalablement métallisée avec du platine). Les micrographies montrent que le matériau est assez dense (Figure III-38). Il est à noter qu'il est possible d'observer des grains de poudre ayant commencé à se densifier. Ces grains ont des tailles différentes, allant d'environ de 80 nm à environ 800 nm. De plus, on distingue de la porosité avec des tailles comprises entre 150 nm et 700 nm. Par ailleurs, une mesure de la densité est réalisée sur la pastille en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède. La masse volumique expérimentale est égale à 5,0 $g.cm^{-3}$ tandis que la masse volumique théorique est égale à 5,09 $g.cm^{-3}$. Le taux de densification de la pastille est donc égal à 98,1%.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

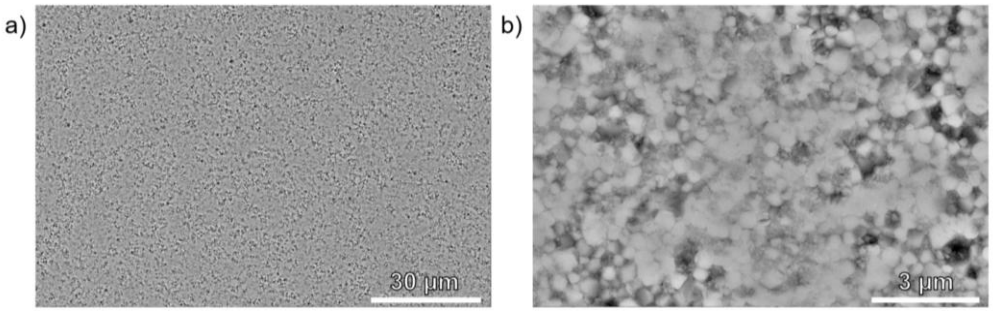


Figure III-38 : Micrographies MEB de la surface de la pastille SPS-680-100-0-A

La transmission optique de la pastille SPS-680-100-0-A est mesurée et présentée Figure III-39. La transmission dans le domaine du visible, entre 400 et 800 nm, est inférieure à 12%. Cette valeur montre qu'il y a une forte diffusion de la lumière dans cette gamme spectrale. En effet, lorsque la pastille est éloignée du texte, il devient rapidement flou. La diffusion optique observée peut être due à la présence de porosités dans l'échantillon densifié. Dans le domaine de l'infrarouge, la valeur maximale de transmission optique est égale à 80,5% pour une longueur d'onde égale à 4475 nm (la transmission optique maximale théorique T_{max} = 84,8% [16]). Les travaux antérieurs pour élaborer une céramique densifiée à partir d'une poudre synthétisée par voie liquide réalisés par M. Cholin [16], n'ont pas permis d'obtenir une céramique translucide. De plus, dans le domaine du visible, la transparence optique est très faible (environ égale à 0,3% sur cette gamme spectrale) et la transparence optique dans l'infrarouge est environ égale à 37% pour une longueur d'onde proche de 2,5 µm (Figure III-25b). Bien que cette pastille SPS soit fine, ce résultat est toutefois prometteur.

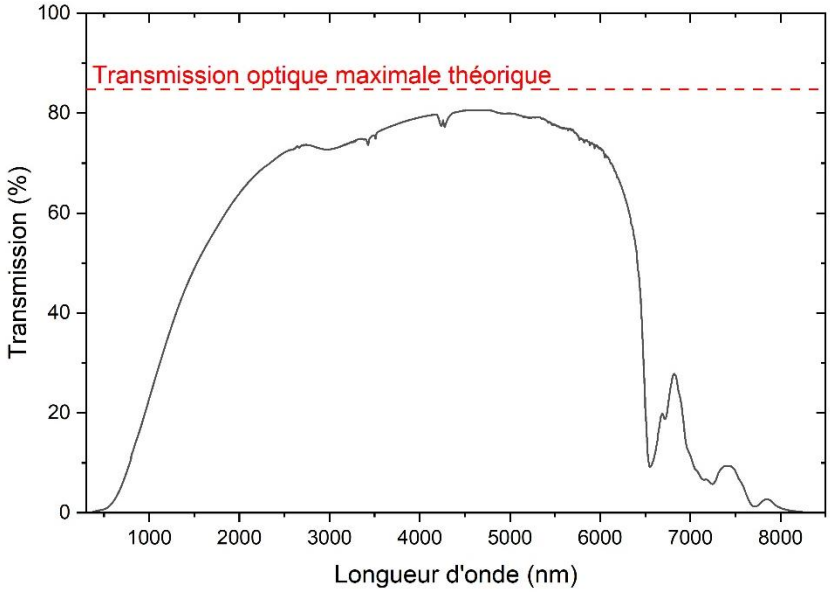


Figure III-39 : Transmission optique de la pastille SPS-680-100-0-A (épaisseur e = 0,75 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est également représentée et elle est égale à 84,6%

Une cartographie RAMAN est également réalisée sur la pastille SPS-680-100-0-A. Cette analyse permet de mettre en image les hétérogénéités locales (de l'ordre du µm²) à la surface d'un échantillon qui peuvent être liées aux changements de propriétés chimiques et structurales. Une zone de l'échantillon est sélectionnée par l'opérateur et la surface est alors balayée en déplaçant une plateforme motorisée en x et y, avec une acquisition d'un spectre pour chaque point. Deux modes d'imagerie existent pour réaliser une cartographie :

Licence CC BY-NC-ND 4.0

- L'imagerie en mode point par point où les spectres sont acquis de manière séquentielle à partir d'une série de positions.
- L'imagerie en mode en ligne où l'illumination de l'échantillon par le laser est sous forme d'une ligne. Le déplacement de la plateforme motorisée et l'illumination de l'échantillon sont réalisés en même temps. C'est une méthode plus rapide que l'imagerie en mode point par point. Cependant, on perd en résolution spatiale.

Dans le cas présent, les acquisitions ont été effectuées en mode en ligne. Une fois l'acquisition terminée, il est nécessaire de normaliser et de supprimer les raies cosmiques (ondes électromagnétiques qui viennent de l'espace) afin d'obtenir les informations structurales. Le traitement de tous les spectres permet d'obtenir par la suite une cartographie. En choisissant l'une des caractéristiques des spectres, telles que la largeur ou l'intensité des pics, une couleur est attribuée à chaque valeur que ce paramètre peut avoir sur l'ensemble et les variations seront mises en image. Il est également possible d'utiliser les outils mathématiques afin de faire une analyse en composantes principales. L'objectif est de rechercher ces composantes sur tous les spectres pour quantifier les contributions des différentes bandes. La cartographie est réalisée avec le spectrophotomètre InVia Reflex Renishaw Raman et les conditions des acquisitions spectrales sont répertoriées dans le Tableau III-5. Le logiciel utilisé pour le traitement des spectres est WiRE 5.5 par Renishaw.

Tableau III-5 : Conditions d'acquisition spectrale de la cartographie de la pastille SPS-680-100-0-A

Nombre d'acquisitions	24025
Taille de la cartographie	200 µm x 200 µm
Pas	1,30 µm
Longueur d'onde d'excitation	532 nm
Réseau de dispersion	2400 traits/mm
Temps d'exposition	2 s
Puissance du laser	3 mW
Objectif	x100
Ouverture numérique	0,85

La Figure III-40a présente la cartographie obtenue pour la pastille SPS-680-100-0-A à partir d'un spectre RAMAN dont le signal est compris entre 200 et 860 cm^{-1}. Il est à noter que cette cartographie permet d'observer les contrastes de rugosité à la surface de la pastille. De plus, le résultat montre que la surface de l'échantillon est globalement très homogène, à l'exception de quelques petites zones apparaissant plus sombres et qui reflètent probablement des endroits où la matière a été davantage arrachée lors du polissage.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

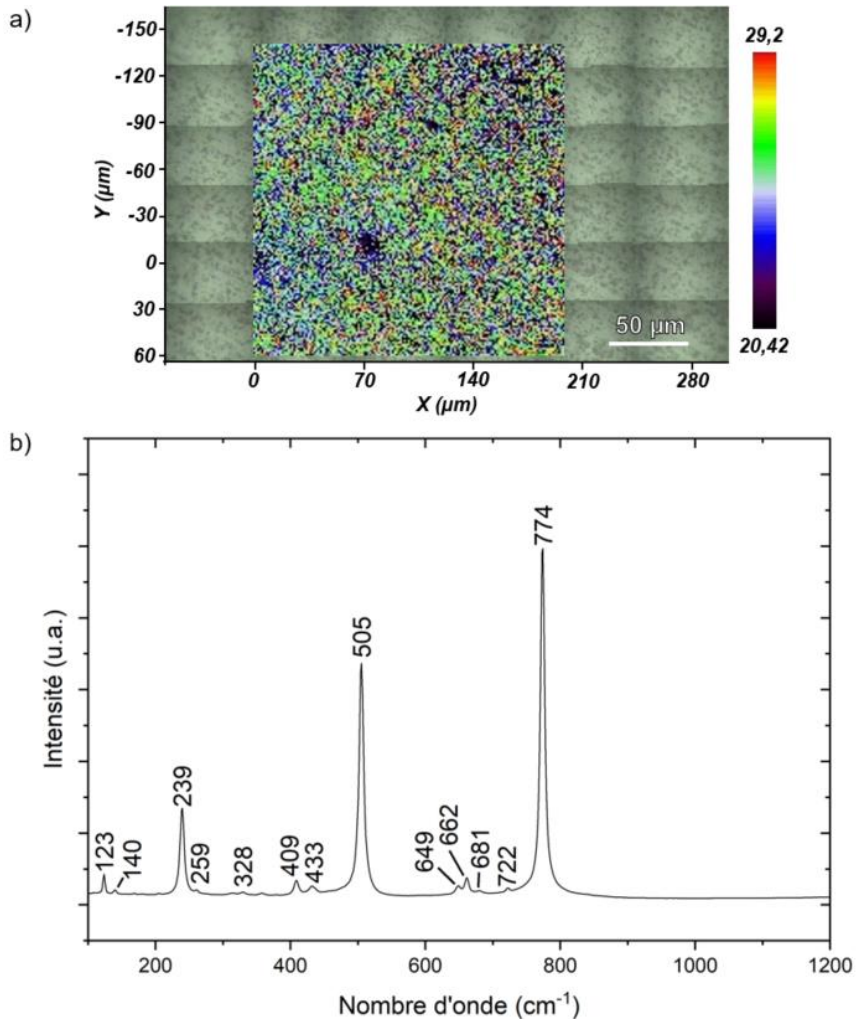


Figure III-40 : (a) Cartographie RAMAN obtenue pour un spectre dont le signal est compris entre 200 et 860 cm^{-1}. La mesure est réalisée à la surface de la pastille SPS-680-100-0-A. (b) Spectre RAMAN moyenné à partir de 24025 spectres collectés à la surface de la pastille SPS-680-100-0-A

Tous les spectres RAMAN obtenus lors des acquisitions spectrales de la cartographie de la pastille SPS-680-100-0-A sont moyennés afin d'obtenir un spectre moyen (Figure III-40b). Les bandes à 774, 722, 681, 662, 649, 505, 433, 409, 328, 259, 239, 140 et 123 cm^{-1} sont toutes caractéristiques aux vibrations spécifiques de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ ce qui est en adéquation avec le spectre RAMAN de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes (cf. Section II.2.5.5, page 140) et les données publiées dans la littérature [232,293,298]. De plus, ce spectre moyen confirme les données DRX qui montrent que la poudre est monophasée.

Les caractérisations par spectroscopie RAMAN permettent de prouver l'absence de carbone résiduel au sein de la pastille dans la zone analysée. En effet, du fait de l'environnement graphitique (matrice graphite, feuilles de Papyex), le carbone est connu pour pouvoir diffuser au sein des poudres céramiques en cours de consolidation lors d'un frittage SPS [321]. Or, les spectres RAMAN ayant été enregistrés jusqu'à 1200 cm^{-1}, à cette valeur de nombre d'onde, si elle avait existé, la contribution du carbone aurait été clairement mise en évidence [176].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Comme dit précédemment, un autre essai de frittage est réalisé en utilisant cette fois-ci à partir d'un autre lot de poudre (lot B). Une analyse DRX permet de confirmer que la poudre du lot B ne possède pas de phases secondaires après un traitement thermique flash à 725°C pendant 15 minutes (Figure III-41). La pastille SPS-680-100-0-B obtenue est analysée par DRX et le diagramme de diffraction montre que la phase est conservée (Figure III-41), avec cependant la présence de pics de Bragg peu intenses qui correspondent à la phase $CaTeO_3$ (PDF 00-036-0881).

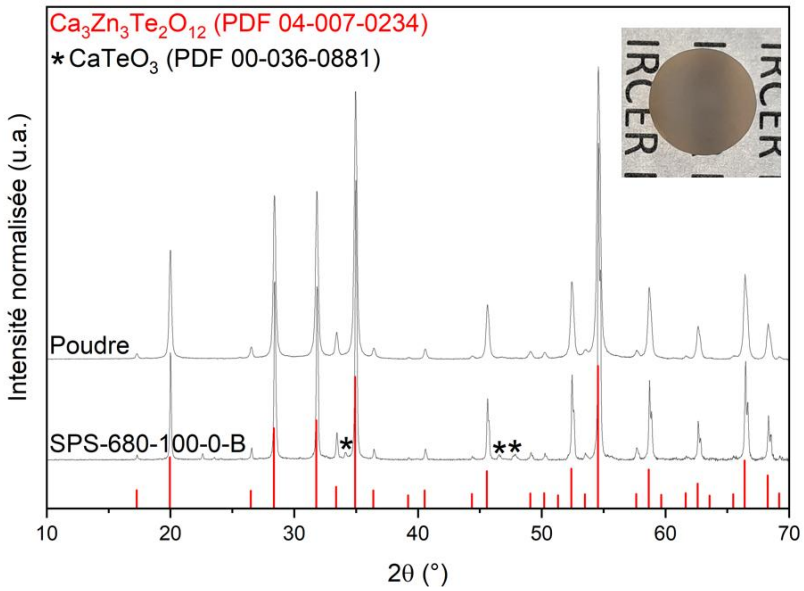


Figure III-41 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-680-100-0-B. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie de la pastille posée sur un texte (e = 1,0 mm)

La surface de la pastille SPS-680-100-0-B est observée au MEB, après métallisation avec du platine. Les micrographies montrent que le matériau est assez dense (Figure III-42) et au contraire de l'essai précédent, le début de densification des grains de poudre n'est pas observable ici. De plus, il est possible d'observer de la porosité avec des tailles comprises entre 20 nm et 500 nm. Il est à noter que dans le cas de cet essai, la masse volumique expérimentale est égale à 4,60 $g.cm^{-3}$ pour une valeur de masse volumique théorique égale à 5,09 $g.cm^{-3}$. Le taux de densification de la pastille SPS-680-100-0-B est donc égal à 90,3% valeur nettement inférieure celle mesurée pour la pastille SPS-680-100-0-A dont le taux de densification atteignait à 98,1%.

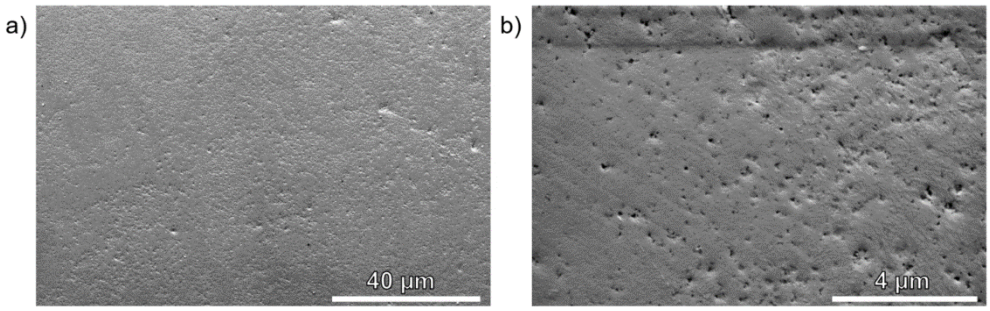


Figure III-42 : Micrographies MEB de la surface de la pastille SPS-680-100-0-B

La Figure III-43 montre la transmission optique mesurée sur la pastille SPS-680-100-0-B. La transmission dans le domaine du visible est inférieure à 1% ce qui montre qu'il y a une diffusion

Licence CC BY-NC-ND 4.0

de la lumière pour cette gamme spectrale. Pour rappel, la transmission de la pastille SPS-680-100-0-B entre 400 et 800 nm est inférieure à 12% (cf. Figure III-39, page 189). Une autre différence visible ici est la présence de deux bandes d'absorption. La première bande, plus large et centrée à 3,1 µm, correspond à la bande d'absorption de l'eau (O-H). Celle-ci peut venir du protocole de synthèse et plus précisément de l'étape de filtration. Quel que soit le lot de poudre utilisé pour les différents essais de frittage, la poudre est élaborée *via* une synthèse dite « *à grande échelle* » (multiplication par 3 des masses de précurseurs et du volume d'eau osmosée) en utilisant un ballon et deux ampoules de coulée isobares (cf. Section II.2.7, page 145). Néanmoins, dans le cas de la pastille SPS-680-100-0-A, la poudre est obtenue après une étape de centrifugation et un séchage dans une étuve climatique (sous-vide). Dans le cas de la pastille SPS-680-100-0-B, la suspension est filtrée sur Büchner et le précipité est séché dans une étuve à 90°C. Il est à noter que la filtration de la suspension a duré toute une matinée et que les volumes d'eau osmosée et d'éthanol utilisés pour rincer le précipité sont plus faibles que pour la centrifugation (20,0 mL pour la filtration sur Büchner et 60,0 mL pour la centrifugation). La deuxième bande, plus fine et centrée à 4,3 µm, correspond à la bande d'absorption de CO_2 (O=C=O) qui peut être causée par des groupements carbonates issus des traces de calcite et/ou l'environnement graphitique du frittage SPS.

Enfin, il est à noter que la transmission de la pastille est inférieure à 60% (la transmission optique maximale théorique est égale à 84,8%). La coupure multiphonons arrive pour une longueur d'onde égale à 6500 nm ce qui est caractéristique des matériaux tellurates. La diffusion optique de la pastille doit donc être corrélée à la présence de porosité au sein du matériau plus faiblement densifié (visible sur les micrographies MEB présentées Figure III-42) et également à la présence d'impureté (notamment de la phase $CaTeO_3$ (Figure III-41)).

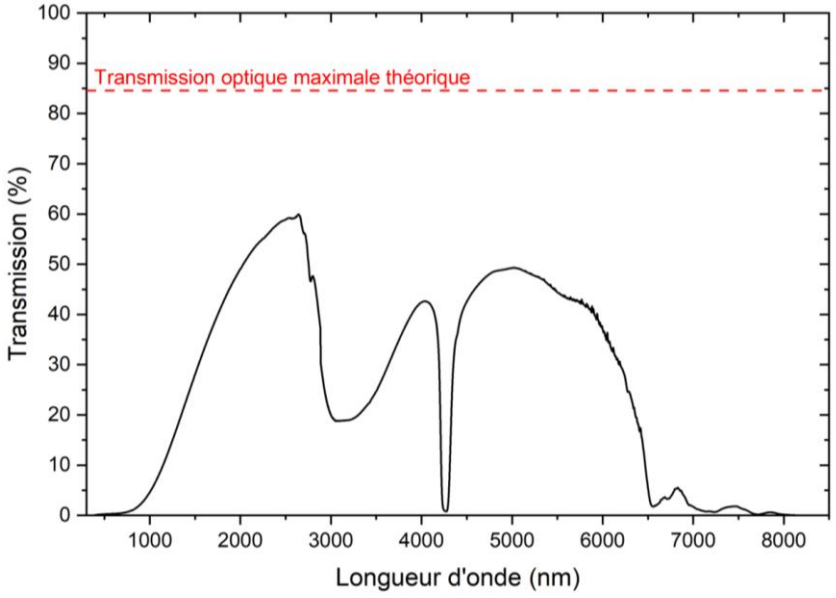


Figure III-43 : Transmission optique de la pastille SPS-680-100-0-B (épaisseur e = 1,0 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est représentée en pointillé rouge (T_{max} = 84,6%)

Cette courbe de transmission ressemble à celle obtenue avec la pastille SPS-680-75-3-B qui présente également une bande d'absorption de l'eau et une autre bande d'absorption de CO_2 (cf. Figure III-35, page 187). L'analyse DRX réalisée sur cette poudre montre également que la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est conservée avec en outre la présence de la phase secondaire $CaTeO_3$ (cf. Figure III-33, page 185) comme c'est le cas pour la pastille SPS-680-100-0-B.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Ces résultats montrent que la préparation de la poudre a un impact sur les propriétés des pastilles SPS et qu'il est alors difficile de mener une étude sur les conditions de frittage. Pour conclure, dans le but d'avoir des résultats reproductibles dans le futur, il sera nécessaire de travailler sur les conditions de synthèse des poudres brutes. Nous avons en particulier pu relever toute l'importance des étapes de filtration et de séchage. Il est ainsi préférable, pour les synthèses « *grand échelle* », de procéder par centrifugation plutôt que par filtration sur Büchner et de sécher le précipité à l'aide d'une étuve climatique sous-vide partiel plutôt qu'à l'aide d'une étuve « *classique* » sous atmosphère ambiante. Ce n'est qu'à ce prix qu'il deviendra envisageable d'obtenir finalement une céramique densifiée, sans phase secondaire et exprimant un certain degré de translucidité comme nous avons pu le voir avec la pastille SPS-680-100-0-A. Ces pistes d'amélioration seront investiguées dans une nouvelle thèse qui vient de démarrer début octobre 2025 dans la même équipe de recherche.

III.3.2.3.5. Essai de densification d'une poudre dopée par frittage SPS

Suite aux essais de frittage effectués à partir de la poudre non dopée, nous avons entrepris un essai de frittage à partir de la poudre dopée à partir du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (cf. Section III.1.1, page 156). Le schéma du cycle thermique utilisé pour cet essai est présenté Figure III-44. Les essais sont réalisés sous argon avec une rampe en température de 100°C/min jusqu'à un palier à 500°C. La charge de 100 MPa est appliquée au début de ce palier et reste constante tout au long de l'essai. La température continue d'augmenter jusqu'à 680°C avec une rampe en température de 100°C/min. Afin de favoriser la diffusion du cérium au sein de la phase cristalline yafsoanite, nous avons sélectionné une durée de palier à 680°C volontairement longue de 30 minutes. Dans ce cas-ci, la propriété de transparence optique de la céramique ne constitue plus une priorité.

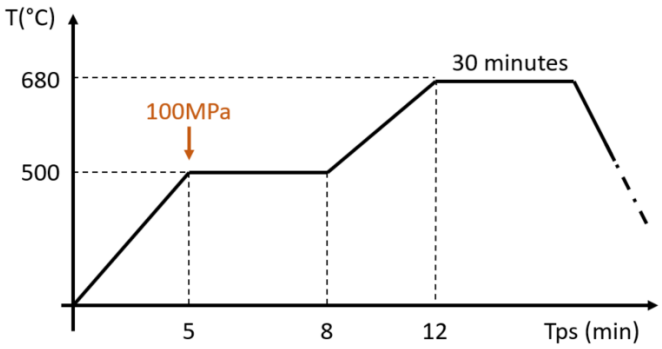


Figure III-44 : Schéma du cycle thermique utilisé pour la pastille SPS-680-100-30-B (pastille épaisse) élaborée à partir de d'une poudre dopée avec Ce^{3+}

De la même manière que pour la poudre non dopée, la pastille obtenue après frittage est caractérisée par DRX afin de contrôler la conservation de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ et de vérifier la présence ou non de phases secondaires (Figure III-45). Le diffractogramme des rayons X montre que la phase visée est bien conservée ainsi que les deux phases secondaires CeO_2 et ZnO conformément à ce que nous avions constaté dans l'étude sur la poudre dopée (cf. Section III.1.1, page 156). La proportion des phases secondaires entre la poudre et la pastille SPS est similaire. Une fois ces phases secondaires formées au sein de la poudre initiale, il semble donc très difficile de parvenir à les éliminer. Il faut enfin noter qu'après l'étape de frittage, la pastille est de couleur grise (pour rappel la poudre initiale est de couleur beige).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

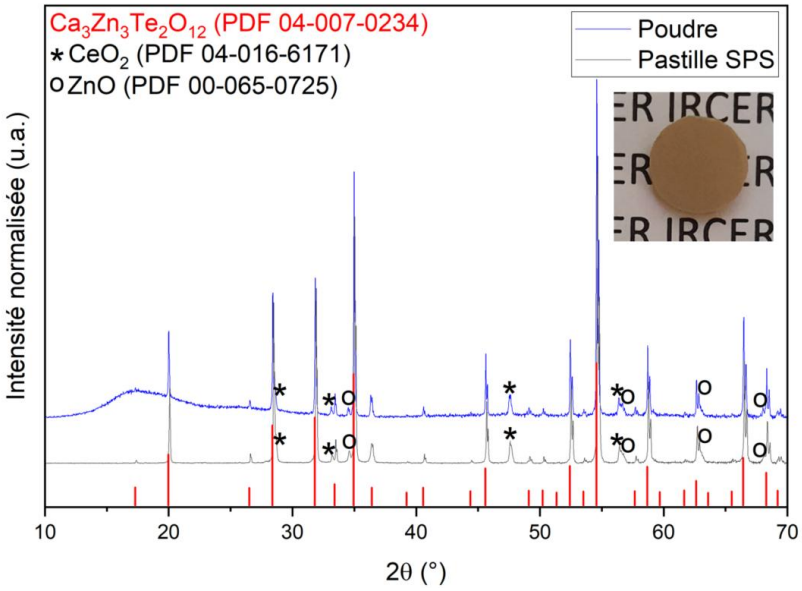


Figure III-45 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS dopée avec du cérium à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2 (PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725). Photographie de la pastille SPS dopée

Afin de caractériser les propriétés de luminescence de cette pastille, les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 374 nm et d'émission λ_{em} = 518 nm (Figure III-46). Le pas de mesure est de 1,0 nm et le temps d'acquisition de 0,5 s. De la même manière que pour la poudre, la bande d'émission est maximale pour une longueur d'onde égale à 518 nm et la bande d'excitation est maximale pour 374 nm. Il est également observé une asymétrie de la bande d'émission vers les grandes longueurs d'onde. L'émission de lumière semble donc inchangée consécutivement à l'étape de frittage. Pour le spectre d'excitation, il est à noter que le phénomène de photoluminescence est optimal lorsque la bande centrée autour de 375 nm est fine, ce qui est le cas ici avec le renforcement de la bande d'excitation centrée sur 374 nm. La deuxième bande d'excitation observée sur la poudre dopée à environ 290 nm n'est en revanche plus visible. Ces observations suggèrent donc une légère amélioration de l'efficacité d'excitation. Toutefois, afin d'avancer des arguments quantitatifs, il faudra procéder dans le futur à la mesure de l'efficacité quantique des poudres et objets élaborés. Ceci pourra être fait en collaboration avec l'institut XLIM qui est équipé d'une sphère intégratrice permettant ce type de mesures.

Cet essai est plutôt encourageant et montre qu'il est tout à fait possible d'élaborer une céramique dense (ρ_{exp} = 5,08 g.cm^{-3} ; taux de densification égale à 99,8%) par frittage SPS à partir d'une poudre dopée par des ions Ce^{3+} tout en conservant la phase visée et les propriétés de luminescence de la poudre. De plus, l'essai de frittage a montré que la durée de palier de 30 minutes est plus que suffisante et d'autres essais devront être menés avec des durée de palier plus courtes.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

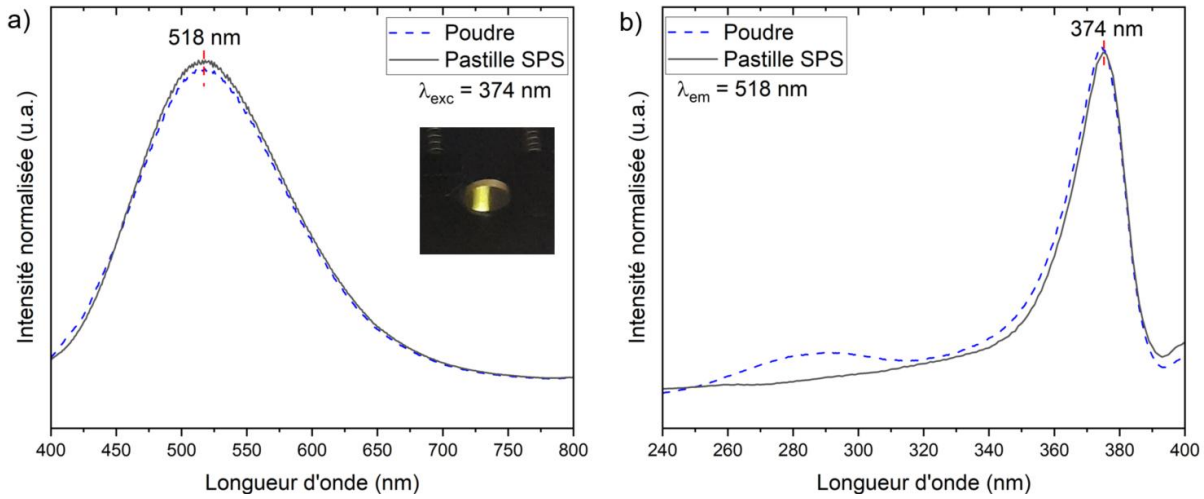


Figure III-46 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) mesurés sur la pastille dopée $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$. Photographie de la pastille sur le support du spectrophotomètre de photoluminescence sous une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 375 nm

III.3.2.4. Essai de densification par frittage cool-SPS réalisé à l'ICMCB

En parallèle des essais de frittage réalisés à l'IRCER, des essais de densification préliminaires par Cool-SPS ont été réalisés par Michaël Josse, à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Cette technique non-conventionnelle est similaire au frittage flash SPS en cela qu'elle permet de fritter à basse température des matériaux dits « *fragiles* » d'un point de vue thermodynamique. Il est à noter ici que les températures de frittage n'excèdent pas 600°C et que la charge appliquée est élevée (la pression varie entre 300 et 600 MPa) [322]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'objectif est de conserver une « *chaine relativement basse température* » avec une température maximale de de traitement fixée à 500°C pour l'élaboration de céramiques $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ denses non dopées. Ces essais se veulent donc comparatifs avec nos essais réalisés à plus haute température (680°C en particulier) dans le cas du frittage flash SPS.

Un des essais par frittage Cool-SPS, réalisé à 500°C avec une pression uniaxiale appliquée et constante de 500 MPa, a permis de mettre en forme et de densifier une première pastille (Figure III-47). L'utilisation d'une telle pression nécessite d'utiliser un moule en carbure de tungstène. Le diagramme de diffraction de la pastille frittée présenté dans la Figure III-47 confirme la conservation de la phase yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. Cependant, la céramique présente des fragilités et une tendance à la délamination qui peuvent être dues à une charge appliquée excessive. Ces résultats sont évidemment à consolider dans le futur, en commençant par reproduire l'expérience. Un projet ANR type PRC, et impliquant des collègues de l'ICMCB, sera déposé en ce sens.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

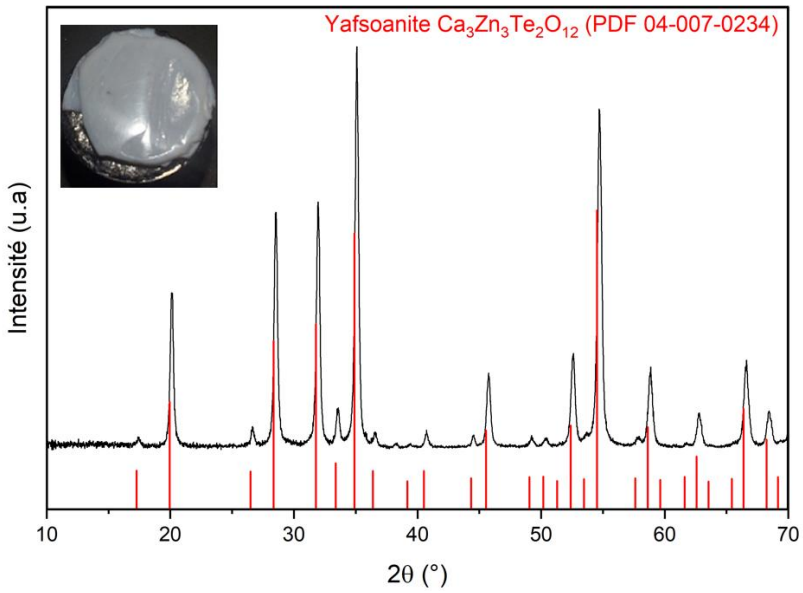


Figure III-47 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-500-500-0. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie de la pastille

III.3.2.5. Mesures des propriétés diélectriques micro-ondes

Enfin, il est indispensable de terminer ce chapitre par la mesure d'une propriété physique du matériau fini et montrer ainsi que les étapes de synthèse et de mise en forme que nous avons développées sont viables. C'est ainsi que nous avons décidé de mesurer les propriétés diélectriques micro-ondes de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ *via* la méthode de la cavité résonante sur une pastille épaisse élaborée par frittage SPS. Ces mesures sont effectuées au sein du laboratoire XLIM à Limoges. Les cavités les plus couramment utilisées sont les cavités métalliques rectangulaires ou cylindriques remplies d'air, au sein desquelles le matériau à caractériser est placé. Les mesures de propriétés diélectriques s'effectuent en trois temps. Une première mesure est réalisée à vide (cavité cylindrique vide). Une deuxième mesure est entreprise en plaçant cette fois le support diélectrique en Rohacell® au sein de la cavité. La nature du support ne perturbe pas la mesure du fait de sa très faible permittivité diélectrique, proche de celle de l'air. La troisième mesure est enfin conduite en introduisant le matériau à caractériser sur le support à l'intérieur de la cavité cylindrique en cuivre (Figure III-48). Les différences mesurées au niveau de la fréquence de résonance permettent de remonter à la valeur de la permittivité diélectrique relative et aux pertes du résonateur diélectrique [323]. Dans le cas d'une cavité cylindrique, la fréquence de résonance qui nous intéresse est le mode TE_{011}.

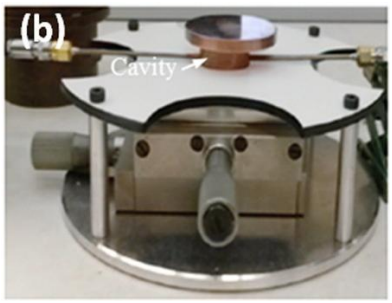


Figure III-48 : Structure idéale pour un résonateur diélectrique. Il est à noter que le support est un matériau de faible permittivité diélectrique ε : ici le Rohacell® [323]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les mesures de propriétés diélectriques micro-ondes ont été réalisées sur une pastille « *épaisse* » élaborée par frittage SPS (SPS-680-100-30-B (pastille épaisse)) dont les dimensions sont les suivantes : diamètre = 8 mm et épaisseur = 4,15 mm. Pour obtenir cette pastille, une masse de poudre d'environ 1,5 g a été utilisée et le cycle thermique appliqué consiste en une montée en température jusqu'à 680°C et une charge appliquée égale à 100 MPa (cf. Figure III-36, page 188). Avant les mesures diélectriques, la pastille est traitée thermiquement à 600°C à l'air libre pendant 2h afin d'éliminer au maximum d'éventuelles traces de carbone résiduel issues de l'étape de densification SPS, et qui pourraient justement perturber les mesures. La pastille est caractérisée par DRX et le diffractogramme présenté dans la Figure III-49 montre que la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est bien conservée.

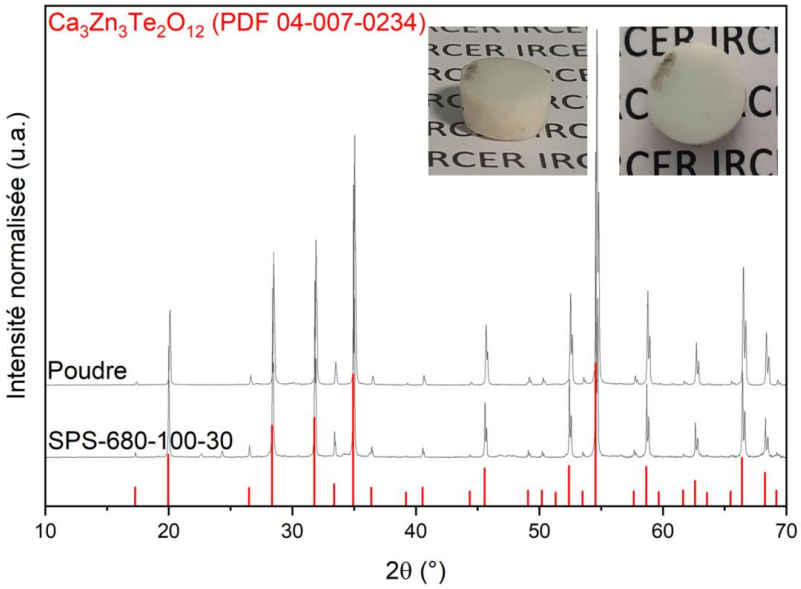


Figure III-49 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-680-100-30. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographies de la pastille SPS-680-100-30

Après avoir pris en compte les différentes contributions de la cavité en cuivre seule, du support en Rohacell® et du résonateur diélectrique $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, la fréquence de résonance du mode TE_{011} a été évaluée à 9,78 GHz. À partir de cette position fréquentielle, une valeur de permittivité diélectrique relative ε_r = 14,88 ± 0,08 a été extraite pour la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. Cette valeur semble en excellent accord avec la prédiction théorique (ε_r = 14,57) obtenue en utilisant l'équation de Clausius-Mossotti (Équation (III.4)) [324,325].

$$\varepsilon_r = \frac{3V_m + 8\pi\alpha_D^T}{3V_m - 4\pi\alpha_D^T} \quad \text{(III.4)}$$

où V_m représente le volume molaire et α_D^T correspond à la polarisabilité diélectrique moléculaire totale. Il est à noter que le volume molaire est obtenu en divisant le volume de la maille par le nombre d'unités formulaires contenues dans la maille. De plus, l'étude de Shannon [326], conduite sur 129 oxydes et 25 fluorures, a montré que la polarisabilité diélectrique moléculaire totale α_D^T peut être calculée avec précision, à moins de 5% de la valeur expérimentale, en additionnant simplement les polarisabilités ioniques (en utilisant la règle d'additivité). Shannon a également répertorié empiriquement les polarisabilités ioniques de nombreux éléments du tableau périodique [326]. Ainsi, les polarisabilités des ions Ca^{2+}, Zn^{2+}, Te^{6+} (valeur issue des travaux de Park et *al*. [327]) et O^{2-}, constitutifs de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, sont

Licence CC BY-NC-ND 4.0

respectivement égales à 3,16, 2,04, 4,47 et 2,01 Å^3. En utilisant ces valeurs de polarisabilité, on obtient donc :

$$\alpha_D^T = 3\alpha_{Ca^{2+}} + 3\alpha_{Zn^{2+}} + 2\alpha_{Te^{6+}} + 12\alpha_{O^{2-}} = 48{,}66\ \text{Å}^3 \quad \text{(III.5)}$$

Par ailleurs, le volume de la maille, calculé sur la base des paramètres de maille de la poudre calcinée utilisée pour élaborer la pastille SPS, est égal à 1991,138 Å^3. En considérant la valeur de Z = 8 motifs par maille, nous obtenons une valeur de volume molaire V_m égale à 248,892 Å^3.

À partir des Équations (III.4) et (III.5), et en considérant la valeur de V_m, il est donc possible d'accéder à la valeur théorique de la permittivité diélectrique ε_r pour la yafsoanite, qui est alors égale à 14,57. Notre valeur peut être comparée favorablement à celle de 16,09 publiée par Vilesh et *al*. [232], où les auteurs ont utilisé dans leurs calculs la valeur incorrecte de la polarisabilité cationique de Te^{4+} au lieu de celle de Te^{6+}. En effet, la valeur de polarisation cationique pour Te^{6+} ne figure malheureusement pas dans le tableau établi par Shannon [326]. Il est donc important d'extraire la valeur correcte de polarisation cationique Te^{6+} à partir d'un matériau tellurate de référence. Les travaux menés par Park et *al*. [327] ont permis de déduire la permittivité diélectrique de l'espèce TeO_3 qui peut être considérée comme l'archétype des matériaux tellurates. Leurs résultats montrent une permittivité relative $\varepsilon_r(TeO_3)$ de 10,50 [327], ce qui nous a finalement conduit à extraire la valeur de polarisation cationique Te^{6+} comme étant égale à 4,47 Å^3.

D'autre part, nous avons pu estimer le facteur de qualité Q mesuré et ce dernier s'est avéré égal à 1871, ce qui a permis d'extraire les pertes diélectriques suivantes : $tan\ \delta$ = 5,7.10^{-4}. Cette valeur plutôt faible est intéressante pour certaines applications notamment en tant que filtres de fréquence intégrés dans des systèmes compacts à micro-ondes résonnants.

Finalement, les faibles pertes diélectriques et la proximité entre les valeurs théorique et expérimentale de la permittivité diélectrique (différence relative d'environ 2%) sont parfaitement en accord avec la faible porosité résiduelle présente dans la céramique frittée. Pour rappel la densité expérimentale mesurée est égale à 98,2%. La porosité et la taille des grains constituent en effet des paramètres importants à contrôler afin de garantir de bonnes propriétés diélectriques micro-ondes [328].

III.4. Conclusion sur le dopage par des ions de terres rares, la substitution par des métaux de transition et la mise en forme de la yafsoanite

Ce chapitre s'est concentré sur plusieurs aspects tels que le dopage par des ions de terres rares, et la substitution par des ions de métaux de transition dans le cadre de la co-précipitation inverse. Les problématiques de mise en forme des poudres par Aerosol Deposition Method (ADM) et par frittage SPS, ainsi que la caractérisation des propriétés diélectriques micro-ondes de la céramique $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, ont également été étudiées.

Les travaux ont tout d'abord porté sur la synthèse de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec du cérium Ce^{3+} (i) à partir de nitrate de cobalt hexahydraté $Co(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (dopage *in situ* au cours de la co-précipitation) et (ii) à cé partir de cérium métallique Ce^0 (poudre déficitaire co-précipitée en solution suivi du dopage par réaction à l'état solide). Les caractérisations par diffraction des rayons X montrent que quel que soit le précurseur, les pics de Bragg d'une structure grenat sont observés avec les phases secondaires ZnO et CeO_2. Il est à noter que l'utilisation de cérium métallique a l'avantage de fortement réduire la présence de l'oxyde de

Licence CC BY-NC-ND 4.0

cérium CeO_2, mais semble en contrepartie amenuiser l'intensité des propriétés de luminescence. Les spectres d'émission mesurés sur les poudres dopées demeurent similaires, avec une bande d'émission centrée à environ 518 nm et une bande d'excitation optimale des ions Ce^{3+}, proche de 375 nm. Dans le cas de l'utilisation du précurseur de nitrate de cérium, la bande est nettement moins large que pour le cérium métallique, ce qui est en accord avec la plus grande efficacité d'émission de lumière constatée. En outre, la couleur observée de luminescence se trouve dans la gamme de longueurs d'onde du jaune-vert. Bien qu'il s'agisse de la gamme de longueurs d'onde d'émission fixée dans l'objectif initial, il est important de noter que ZnO est lui aussi connu pour émettre dans le vert. On peut alors se demander si la luminescence des poudres sous excitation proche UV ne correspond finalement pas à la somme des différentes radiations respectivement émises par la yafsoanite dopée Ce^{3+} et par ZnO.

L'attention s'est ensuite portée sur des essais de substitution sur le site du zinc de la yafsoanite par des ions de métaux de transition, notamment avec du cobalt afin d'obtenir des pigments colorés inorganiques de composition $Ca_3Zn_{3-x}Co_xTe_2O_{12}$ (avec x = 2, 1, 0,6, 0,5 et 0,3). Les résultats ont montré que la co-précipitation inverse s'avérait toujours pertinente pour cet objectif. Toutefois, il faut noter qu'il ne faut pas dépasser la valeur seuil de x = 0,3 en cobalt si l'on veut obtenir une poudre quasi monophasée, de couleur bleue intense, lorsque la calcination se déroule sous atmosphère ambiante. La poudre s'avère même monophasée, de couleur bleu céleste, lorsque l'étape de calcination est conduite dans un four sous vide partiel. Les essais avec du nickel et du cuivre montrent qu'il est possible d'obtenir de nouveaux pigments colorés avec notamment les compositions $Ca_3Zn_{2,7}Ni_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3) et $Ca_3Zn_{2,7}Cu_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). Cependant, l'analyse par diffraction des rayons X révèle que les poudres correspondantes contiennent davantage de phases secondaires que dans le cas de la substitution par le Co.

Ce chapitre s'est par la suite concentré sur la mise en forme de la poudre non dopée afin d'obtenir une couche épaisse de grenat tellurate par Aerosol Deposition Method (ou ADM) ou une céramique translucide par frittage flash (Spark Plasma Sintering SPS). Les résultats montrent que la poudre brute (sans traitement thermique préalable) est tout à fait apte à être déposée par ADM à température ambiante et a conservé sa cristallinité sur un substrat en verre. Les futurs travaux devront se concentrer sur l'élaboration de couche épaisse homogène et uniforme en partant notamment de poudres calcinées. En ce qui concerne le frittage de la poudre par SPS, les résultats sont très encourageants car nous avons pu obtenir sous certaines conditions expérimentales une céramique translucide présentant une transmission optique égale à 80,5% (valeur de transmission optique maximale théorique égale à 84,8%). Il reste néanmoins réaliser de nouveaux et nombreux essais de frittage SPS, en utilisant des lots de poudres à la stœchiométrie et pureté contrôlées. En effet, nous sommes parvenus à démontrer :

- qu'il est préférable, pour la montée en échelle des synthèses permettant de produire de plus grands volumes de poudre, de procéder à une séparation des phases solide et liquide par centrifugation plutôt que par filtration sur Büchner ;
- et qu'il est préférable de sécher les poudres en étuve climatique sous vide partiel, plutôt que de les sécher en étuve « *classique* » sous atmosphère ambiante.

Enfin, les mesures de propriétés diélectriques micro-ondes réalisées en cavité résonante sur pastille épaisse densifiée par frittage SPS conduisent à une valeur de permittivité diélectrique relative ε_r pour la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ égale à 14,88 ± 0,08 et à une fréquence de

Licence CC BY-NC-ND 4.0

résonance du mode TE_{011} proche de 9,78 GHz. Il est à noter que la valeur de permittivité théorique attendue est estimée à 14,57. Cette faible différence reflète la qualité de la densification de la pastille, cette dernière présentant qu'une faible porosité.

Les perspectives liées à ces travaux seront dressées dans la conclusion de ce manuscrit.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre IV. Synthèse de verres et élaboration de nouvelles vitrocéramiques borotellurites par séparation de phases

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Chapitre IV. Synthèse de verres et élaboration de nouvelles vitrocéramiques borotellurites par séparation de phases

Ce dernier chapitre porte sur l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO qui présente un domaine d'immiscibilité, conduisant donc à une séparation de phases. Ce chapitre est exploratoire et se concentre sur quelques compositions d'intérêts du domaine vitreux et/ou dans la zone de séparation de phases.

Après un bref état de l'art sur les verres et les vitrocéramiques tellurites, ce chapitre se développe en trois parties. Dans un premier temps, la synthèse des verres dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO ainsi que la détermination du domaine vitreux sont évoquées. Dans un second temps, l'attention est portée sur les caractérisations de 4 compositions d'intérêts : $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (verre n°3), $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (verre n°4), $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO (verre n°5) et $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO (verre n°21). Pour finir, une étude complémentaire sera menée sur les compositions $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ qui ont été respectivement étudiées par M. Cholin [16] et par A. Bertrand [22] lors de leur thèse. L'objectif est d'évaluer la capacité d'atténuation de radiations ionisantes pour ces compositions vitreuses : il s'agit donc de rechercher de nouveaux matériaux pour des applications dans le domaine de la radioprotection.

IV.1. État de l'art sur les verres et les vitrocéramiques (boro)tellurites

Un fort intérêt est porté aux verres tellurites pour des applications liées à l'optique grâce à leurs propriétés physiques intéressantes telles qu'une bonne transmission dans le visible et dans le proche infrarouge (jusqu'à 5-6 µm) et des indices de réfraction linéaire et non-linéaire élevés (les plus élevées parmi les verres d'oxydes [242]), une énergie de phonons et des températures de fusion basses [17–20]. Il est néanmoins important de préciser que TeO_2 n'est pas réellement un oxyde formateur de réseau vitreux au sens strict du terme [329], et qu'il est impossible de former du verre à base de TeO_2 seul. Il est donc nécessaire d'ajouter à minima un autre oxyde intermédiaire tel Nb_2O_5, Bi_2O_3 ou WO_3 afin d'améliorer sa capacité à former du verre [330–332], voire un autre oxyde formateur de réseau vitreux tel que B_2O_3 ou P_2O_5. Dans cette étude on s'intéresse aux verres borotellurites et plus particulièrement au système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO qui présente une zone d'immiscibilité, conduisant à une séparation de phases (démixtion chimique). Plusieurs auteurs ont déjà étudiés les systèmes binaires TeO_2-B_2O_3 [21,181,333], BaO-B_2O_3 [18,253,254,260,261,334,335] et TeO_2-BaO [17,241,243–245,332] ainsi que le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO [18,273]. Les systèmes binaires ayant déjà fait l'objet d'un état de l'art dans le Chapitre I, cette partie se concentre donc seulement sur le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO.

IV.1.1. Système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO

Comme cela a été évoqué précédemment, les verres borotellurite (TeO_2-B_2O_3) ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés de protection contre les radiations ionisantes. L'ajout de BaO dans le réseau vitreux conduit à une augmentation de la valeur de l'indice de réfraction et de la densité, à une augmentation de la température de transition vitreuse, à la préservation d'une bonne stabilité thermique et donc à la réduction de la tendance à la dévitrification, et enfin à l'amélioration des propriétés structurales et optiques [237].

Le diagramme ternaire du système TeO_2-B_2O_3-BaO est déterminé pour la première fois en 1983 par Kozhukharov et *al*. [272] (cf. Figure I-43, page 77). En raison de la présence d'une

Licence CC BY-NC-ND 4.0

large zone d'immiscibilité stable dans le système binaire TeO_2-B_2O_3, le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO présente également un large domaine de séparation de phases. En plus de leurs travaux sur le système binaire TeO_2-B_2O_3, Zhang et *al*. [336] ont également étudié le système ternaire. Les auteurs ont en outre réalisé des essais de cristallisation sur plusieurs compositions qui sont $80TeO_2$-$10B_2O_3$-10BaO, $70TeO_2$-$20B_2O_3$-10BaO et $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. L'étude a montré qu'un traitement thermique à 482°C pendant 4h permet de cristalliser la phase paratellurite α-TeO_2. À noter que cette phase est souvent rencontrée lors des études de cristallisation partielle de compositions vitreuses riches en TeO_2 (cas des compositions précitées), et qu'elle ne présente pas d'intérêt particulier pour notre étude.

Les autres travaux existants dans la littérature sur ce système ternaire se concentrent principalement sur les applications liées à l'optique et la protection contre les rayonnements ionisants. Murugan et *al*. [273] ont travaillé sur la composition $70TeO_2$-$15B_2O_3$-15BaO qui présente de très bonnes propriétés non linéaires. Pour cette composition, deux traitements thermiques sont réalisés à 375°C et à 390°C pendant 24h et les vitrocéramiques obtenues sont annoncées comme étant transparentes. Toutefois, les analyses par diffraction des rayons X sur échantillons pulvérulent et massif mettent en évidence une cristallisation uniquement surfacique de la phase BaB_4O_7 qui possède des propriétés de génération de seconde harmonique [234] (Figure IV-1a). Les observations par microscopies optique et électronique à balayage permettent de confirmer que la cristallisation est surfacique (Figure IV-1b). D'autres études menées par Hathot et *al*. [337] et Farhan et *al*. [338] sur le système ternaire et plus particulièrement sur la composition $25TeO_2$-$(50-x)B_2O_3$-25BaO-xDy_2O_3 (avec x qui varie entre 0 et 1,25%mol) ont montré que l'ajout de dopants tel que Dy_2O_3 permet d'améliorer les propriétés optiques des verres tellurites et de notamment conférer une émission de lumière associée aux ions de terres rares. Il peut donc être envisagé d'utiliser ces verres dans le domaine des capteurs optiques, des applications lasers et des systèmes de communication optique [337].

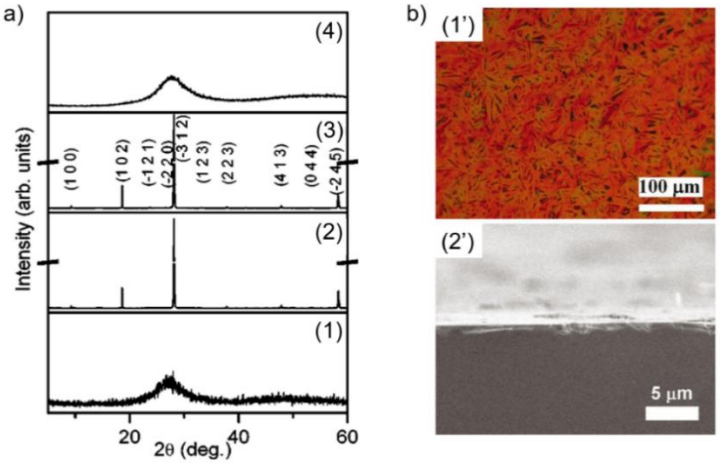


Figure IV-1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X du composé traité à 375°C pendant 24h sous forme de poudre (1) et de massif (2) et du composé traité à 390°C pendant 24h sous forme de poudre (3) et de massif (4). (b) Micrographie optique (1') et micrographie MEB de la coupe transversale (2') du composé traité thermiquement à 390°C pendant 24h [273]

En ce qui concerne la protection contre les rayonnements ionisants, les travaux de Singh et *al*. [238] ont montré que les verres du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO sont de bons candidats pour ce type d'application grâce à leur valeur élevée de coefficient d'atténuation de masse. Ibrahim et *al*. [339] ont investigué les propriétés de protection contre les rayonnements γ et

Licence CC BY-NC-ND 4.0

neutroniques de différentes compositions du système ternaire : (50-$\frac{x}{2}$)TeO_2-(50-$\frac{x}{2}$)B_2O_3-xBaO avec x qui varie entre 15 et 35%mol. Cette étude montre qu'une teneur plus élevée en BaO permet d'améliorer la protection contre les rayons γ grâce à l'augmentation de la densité du verre. En ce qui concerne les neutrons, il n'y a pas de différence significative. Des mesures d'atténuation en fonction de l'énergie des photons sont réalisées sur chaque composition (Figure IV-2). Le coefficient d'atténuation de masse présente une tendance monotone : quand l'énergie augmente, les valeurs de coefficient d'atténuation des photons diminuent de façon exponentielle, ce qui suggère que les verres agissent comme des écrans efficaces pour des rayonnements de faible énergie.

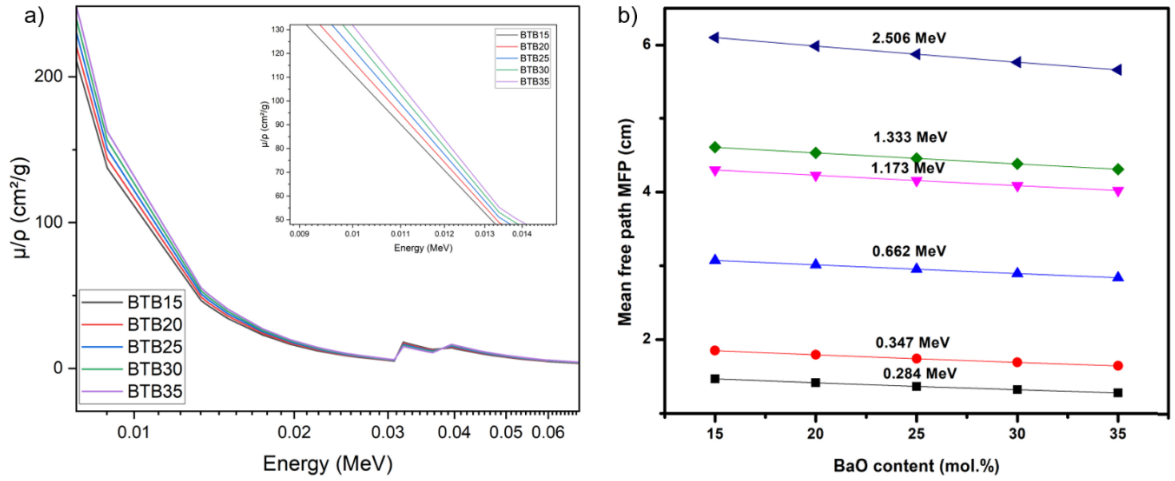


Figure IV-2 : (a) Coefficient d'atténuation de masse et (b) variation du libre parcours moyen pour les compositions BTB15 (42,5TeO_2-42,5B_2O_3-15BaO), BTB20 (40TeO_2-40B_2O_3-20BaO), BTB25 (37,5TeO_2-37,5B_2O_3-25BaO), BTB30 (35TeO_2-35B_2O_3-30BaO) et BTB35 (32,5TeO_2-32,5B_2O_3-35BaO) [339]

Parmi les compositions étudiées, le verre 32,5TeO_2-32,5B_2O_3-35BaO (BTB35) s'est révélé être le meilleur candidat pour les applications de protection contre les rayonnements γ car il présente le libre parcours moyen le plus faible (atténuation la plus forte). Cette composition montre notamment des résultats supérieurs à des matériaux déjà commercialisés ayant des performances de protection contre les radiations connues (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Comparatif des libres parcours moyens pour le verre BTB35 et des matériaux commerciaux présentant des propriétés de protection contre les radiations à 662 keV [339]

Matériaux	Libre parcours moyen (cm)
BTB35	2,839 [339]
Béton ordinaire	5,5957 [340]
Verre RS 253	5,263 [341]
Verre RS 253 G18	5,263 [341]
Verre RS 323 G19	3,571 [341]
Verre RS 360	3,125 [341]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

IV.1.2. Bref état de l'art sur les systèmes ternaires TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3 en vue d'évaluer leur capacité d'écrantage des radiations ionisantes.

Un bref état de l'art est également présenté sur les systèmes ternaires TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3 dont les compositions respectives $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ feront l'objet d'une étude future visant à caractériser leur capacité d'atténuation pour des applications de protection contre les radiations ionisantes. Ces mesures se feront à terme en collaboration avec l'équipe du Pr. Robson Ferrari Muniz du Laboratoire de Recherche sur les Matériaux Vitreux (LRMV), à l'Université de Maringá, au Brésil. À noter que dans ce mémoire, nous ne présenterons que les premiers résultats de cette étude, à savoir les données relatives à la synthèse et aux caractérisations thermiques réalisées. En effet, les échantillons vitreux élaborés, qui doivent servir à réaliser les premiers tests d'atténuation, n'ont été envoyés que récemment au Brésil. Nous présenterons enfin très brièvement les mesures d'atténuation envisagées.

IV.1.2.1. Système ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3

De la même manière que pour le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO, le système ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 (Figure IV-3) étudié par M. Cholin [16] est composé de deux oxydes formateurs de réseau, TeO_2 et B_2O_3, et d'un oxyde modificateur de réseau Bi_2O_3 connu pour favoriser la cristallisation volumique [342,343].

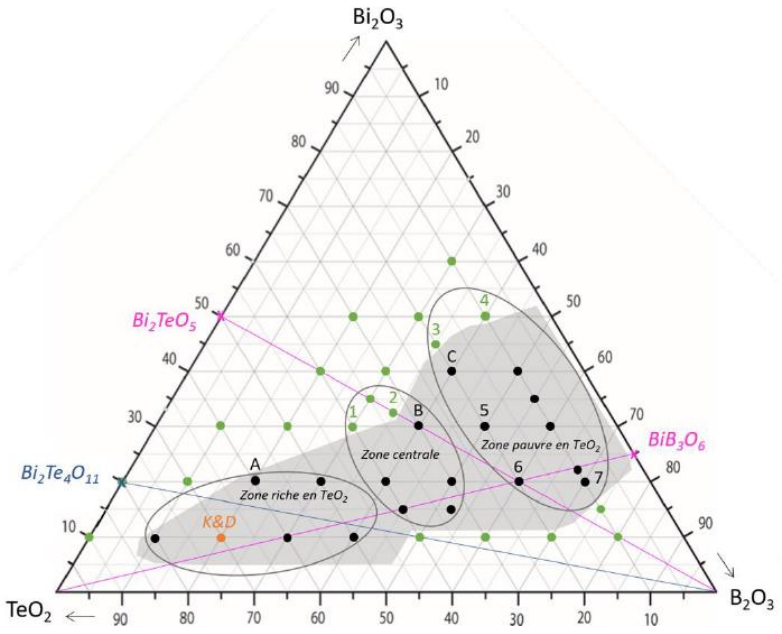


Figure IV-3 : Diagramme ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 (%mol.) étudié par M. Cholin. Les verres sont élaborés par la méthode de la fusion-trempe avec une fusion à 850°C et une trempe à l'air. L'étendue du domaine vitreux correspond à la zone grisée [16]

Ici on s'intéresse plus particulièrement aux propriétés de protection contre les irradiations γ et neutroniques [344]. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 est un candidat intéressant car il présente un indice de réfraction et une densité élevés [345–347]. De telles propriétés ont déjà été mesurées dans le système binaire Bi_2O_3-B_2O_3 et plus précisément pour la composition $60Bi_2O_3$-$40B_2O_3$ [347,348]. Les spectres d'absorption UV-Visible et infrarouge de ce verre ont été mesurés avant et après irradiation γ. Sous irradiation γ, les spectres montrent un faible changement dans l'intensité des bandes observées grâce au comportement de blindage de Bi_2O_3 face à un rayonnement ionisant. En ce qui concerne le système ternaire TeO_2-B_2O_3-

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Bi_2O_3, les propriétés de protection contre les radiations ont été étudiées par Al-Buriahi et *al*. [344] en 2022 pour les compositions (90-x)TeO_2-10B_2O_3-xBi_2O_3 avec x = 40, 50, 60, 70 et 80%mol. Ces propriétés ont d'abord été examinées en mesurant le coefficient d'atténuation de masse en fonction de l'énergie des photons E_p pour chaque verre (Figure IV-4a). Les valeurs de coefficient d'atténuation de masse les plus élevées ont été observées pour E_p = 0,015 MeV. Lorsque l'énergie des photons augmentent, les valeurs de coefficient d'atténuation diminuent pour atteindre les valeurs les plus basses à E_p = 15 MeV. Les valeurs du libre parcours moyen pour chaque composition et pour des matériaux ayant des propriétés de protection contre les radiations et déjà commercialisés sont présentées Figure IV-4b. On constate que le libre parcours moyen des verres est inférieur à celui des bétons traditionnels et des verres commerciaux. De plus, cette étude a montré que les compositions du système ternaire peuvent être des candidats valables (économiques et sans plomb) pour des applications de protection contre les radiations γ. Il est également important de souligner que les verres peuvent être facilement mis en forme et qu'il est possible d'élaborer des objets de « *grande dimension* ». Par exemple, dans des travaux antérieurs au sein de l'IRCER, il a été possible de fabriquer des verres, puis des céramiques polycristallines transparentes par cristallisation totale et congruente à partir du verre parent, avec un diamètre supérieur à 6 cm (cf. Figure I-29, page 61) [191].

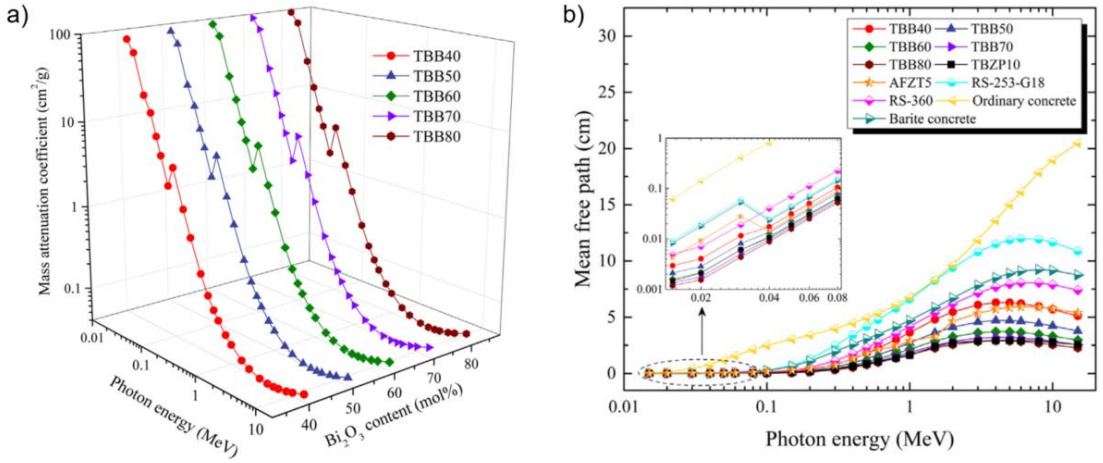


Figure IV-4 : (a) Coefficient d'atténuation de masse (μ/ρ) en fonction de l'énergie des photons E_p et de la composition chimique. (b) Libre parcours moyen des verres du système ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et des matériaux commerciaux présentant des propriétés de protection contre les radiations en fonction de l'énergie des photons. Les verres TTB40, TTB50, TTB60, TTB70 et TTB80 ont pour composition respective 50TeO_2-10B_2O_3-40Bi_2O_3, 40TeO_2-10B_2O_3-50Bi_2O_3, 30TeO_2-10B_2O_3-60Bi_2O_3, 20TeO_2-10B_2O_3-70Bi_2O_3 et 10TeO_2-10B_2O_3-40Bi_2O_3 [344]

Dans notre étude, on s'intéresse plus particulièrement à la composition 20TeO_2-50B_2O_3-30Bi_2O_3 (notée 5 sur la Figure IV-3). Les justifications quant à ce choix seront fournies dans le Section IV.4.2 (page 241) de ce chapitre, où nous présenterons uniquement les premières informations relatives à la synthèse et aux caractérisations thermiques.

IV.1.2.2. Système ternaire TeO_2-Nb_2O_3-Bi_2O_3

Dans le cadre de cette problématique d'évaluation des capacités d'atténuation des rayonnements ionisants, le deuxième système ternaire retenu est TeO_2-Nb_2O_3-Bi_2O_3 (TNB). Ce dernier a été étudié pour la première fois par Blanchandin et *al.* [349], et où les auteurs ont déterminé le domaine d'existence du verre (Figure IV-5a). Depuis, ce système a fait l'objet de nombreuses investigations au sein de l'IRCER, notamment au cours des thèses de A. Bertrand

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[22] et de M. Dolhen [189]. Dans ce système, il est possible d'induire une cristallisation volumique par traitement thermique afin d'obtenir des vitrocéramiques fortement transparentes, voire des céramiques transparentes pour des applications dans le domaine de la photonique [190,191,350,351]. Le pentoxyde de niobium Nb_2O_5 peut quant à lui être considéré comme un oxyde intermédiaire, avec un indice de réfraction linéaire élevé.

Des études précédentes ont par ailleurs montré que pour différentes compositions du système TNB, les traitements thermiques de cristallisation partielle induisent des sphérulites. Ces sphérulites, de même composition chimique que la matrice vitreuse mais présentant une structure différente, sont semblables à des inclusions ou à des gouttelettes [190,330] (Figure IV-5b-c). Il s'agit d'une phase cristalline atypique (qualifiée d'anti-verre par abus de langage) présentant un ordre sur le sous-réseau cationique et un désordre sur le sous-réseau anionique [190,352]. Cela se traduit par la présence de pics de Bragg dans un diagramme de diffraction des rayons X (synonyme donc d'ordre à longue distance), avec l'existence d'un spectre RAMAN identique à celui d'une phase vitreuse (modes de vibration très élargis). Dans la littérature, seules quelques structures pour la phase anti-verre ont été reportées [190,330,353,354]. Elles sont basées sur la structure fluorine CaF_2 avec des sites cationiques statiquement occupés et des sites anioniques présentant des lacunes [355].

Par ailleurs, dans le système TNB, les travaux de Wang et *al*. [356] ont montré que l'ajout de Bi_2O_3 permet d'augmenter la densité des verres. Cependant, la concentration en Bi_2O_3 ne doit pas excéder 10% mol. afin que le verre conserve une bonne stabilité thermique. Lorsque la concentration en Bi_2O_3 est constante, la densité du verre augmente avec l'augmentation en teneur de Nb_2O_5. Enfin, lorsque la concentration de Bi_2O_3 diminue et celle de Nb_2O_5 augmente, on observe une diminution de la densité à cause de la masse molaire très élevée de Bi_2O_3. Parmi les verres étudiés par Wang et *al*. [356], le verre de composition $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ possède en outre l'indice de réfraction le plus élevé avec n = 2,19.

Enfin, concernant les propriétés de protection contre les rayonnements ionisants, le système TNB n'a pour l'heure été mentionné dans aucune étude.

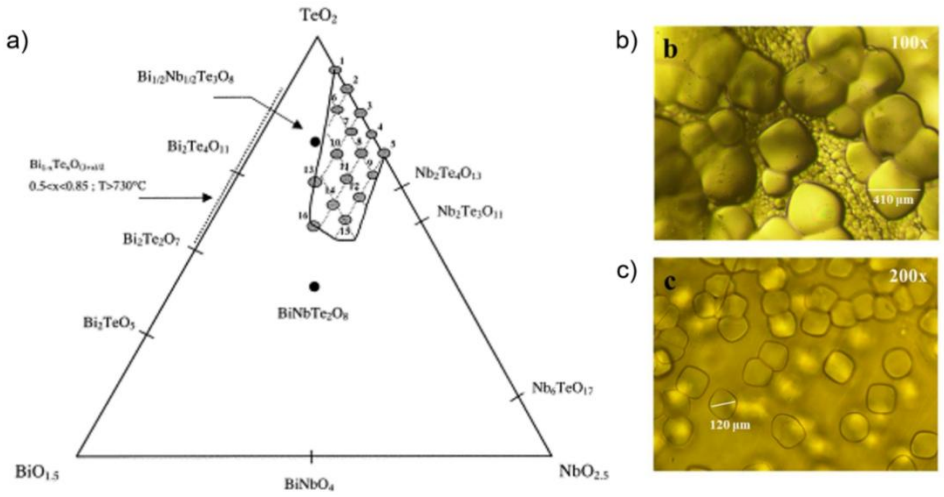


Figure IV-5 : (a) Phases cristallines et domaine vitreux pour le système ternaire TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3. Les verres sont élaborés par la méthode de la fusion-trempe avec une fusion à 800°C et une trempe à l'air [349,356]. (b) Micrographies des verres TNB pour les compositions (b) $90TeO_2$-$5Nb_2O_5$-$5Bi_2O_3$ et (c) $85TeO_2$-$7{,}5Nb_2O_5$-$7{,}5Bi_2O_3$ [330]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Nous nous intéressons donc uniquement à la composition $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ qui est la seule du système à ne pas présenter de sphérulites après trempe à l'air ou après un traitement thermique. La cristallisation contrôlée et totale du verre $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ permet d'obtenir dans un premier temps une structure cristalline de type anti-verre translucide de composition $Bi_{0,8}Nb_{0,8}Te_{2,4}O_8$ (BNT), puis à plus haute température une céramique transparente de même composition (Figure IV-6) [190]. Comme pour la composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$, dans le temps imparti de la thèse, seules les informations relatives à la synthèse et aux caractérisations thermiques seront présentées.

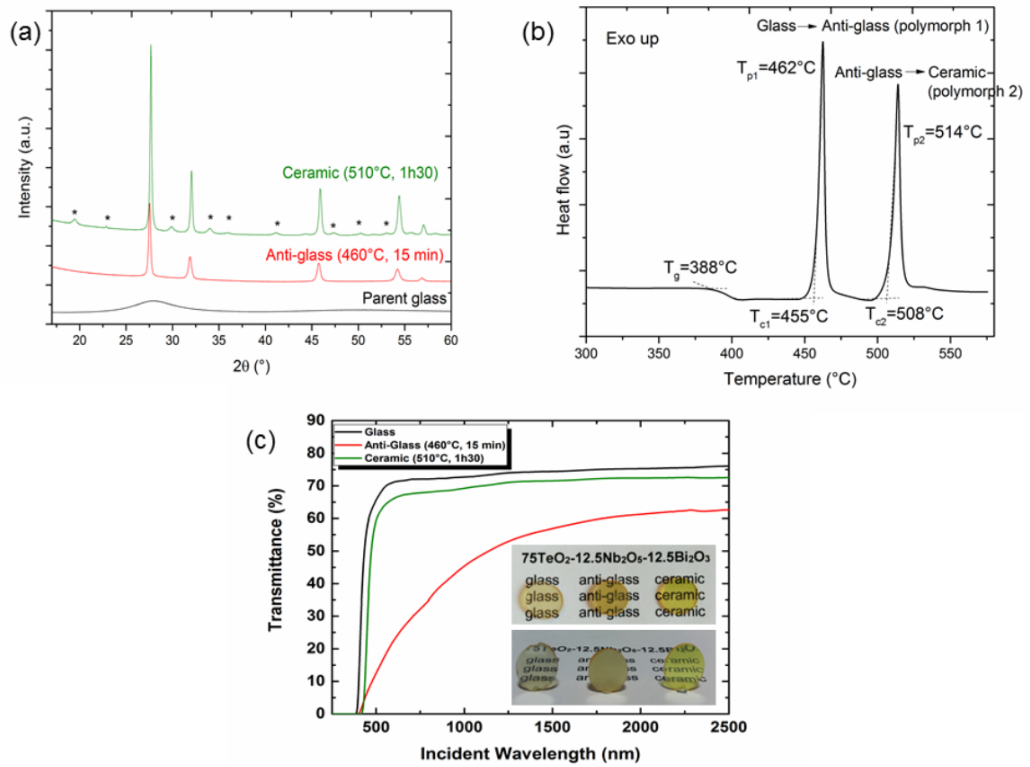


Figure IV-6 : (a) Diffractogrammes des rayons X du verre parent, de l'anti-verre (obtenu après un traitement thermique à 460°C pendant 15 min) et de la céramique (obtenu après un traitement thermique à 510°C pendant 1h30). (b) Courbe DSC du verre de composition $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$. (c) Courbes de transmission optique du verre parent, de l'anti-verre et de la céramique (épaisseur des échantillons = 1,55 mm). Photographies des échantillons posés et perpendiculaires à un texte [190]

IV.2. Détermination du domaine vitreux du système TeO_2-B_2O_3-BaO

Le travail expérimental démarre ici avec la détermination du domaine vitreux du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO. Chaque composition a été synthétisée à partir du dioxyde de tellure TeO_2 (Todini, 99,9%), de l'acide borique H_3BO_3 (STREM Chemicals, 99,99%) et du carbonate de baryum $BaCO_3$ (Alfar Aesar, 99,95%). B_2O_3 et BaO sont respectivement formés à partir de H_3BO_3 avec un dégagement de H_2O et à partir de $BaCO_3$ avec un dégagement de CO_2. Les précurseurs sont pesés en proportions stœchiométriques pour obtenir un verre de 3 g et homogénéisés par broyage manuel dans un mortier en agate. La fusion est réalisée dans un creuset en platine pendant 30 minutes au sein d'un four électrique où la température du mélange est portée à 900°C. Le creuset est agité toutes les 15 minutes afin de faciliter l'homogénéisation du mélange et éliminer au maximum les bulles d'air liées au dégagement de H_2O et de CO_2. Le liquide surfondu est refroidi directement dans le creuset sur une plaque

Licence CC BY-NC-ND 4.0

chauffante. La trempe est réalisée sur une plaque en laiton, préchauffée à 300°C, afin d'éviter une fracturation des verres au sein du creuset. Cette température de préchauffe est également suffisamment basse pour éviter la dévitrification partielle des verres. Il est important de préciser que certains verres ont également été coulés lors de ces travaux. En effet, lors du refroidissement, il est observé une fracturation des verres au sein du creuset, ce qu'on n'observe pas lorsque le verre est coulé directement sur la plaque en laiton. Les différentes étapes de synthèse pour élaborer un verre sont présentées Figure IV-7.



Figure IV-7 : Étapes de synthèse des verres : homogénéisation des poudres dans un mortier en agate, fusion des poudres en creuset de platine dans un four électrique, trempe du liquide surfondu sur une plaque chauffante et photo d'un verre non coulé

Toutes les compositions synthétisées sont caractérisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) afin de connaître les valeurs de température de transition vitreuse T_g et de première cristallisation T_c (lorsque celle-ci est accessible). Les verres sont caractérisés sous forme de poudre et de matériau massif avec une masse comprise entre 5 et 10 mg afin de connaître le type de cristallisation préférentielle (volumique si les deux courbes se recouvrent ou surfacique si la courbe relative à l'échantillon pulvérulent indique une température T_c abaissée). Les mesures sont réalisées sous air avec l'appareil TA instrument AQ20 de 30°C jusqu'à 550°C ou 575°C (utilisation de creusets en aluminium), avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. La température de transition vitreuse T_g est une information importante afin de réaliser le recuit des verres. Dans cette étude, les verres sont recuits dans un four électrique à une température de consigne $T = T_g$ – 20°C pendant un palier de 6h, avec des rampes de montée et de descente en température qui durent chacune 3h. Cette étape permet de libérer les contraintes mécaniques résiduelles emmagasinées par le verre lors de l'étape de trempe.

Les différentes compositions sont également caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). Pour cette étude, les analyses sont réalisées avec le même diffractomètre que celui employé pour les études des Chapitres II et III. Pour rappel, l'appareil utilisé est un diffractomètre D4 Advance Bruker avec un montage Bragg-Brentano de type θ-θ (l'échantillon est fixe). L'analyse est réalisée sur une plage allant de 10° à 70° en 2θ et avec un pas de 0,02°/s.

L'élaboration des différentes compositions ainsi que leurs caractérisations ont permis d'établir le diagramme ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO (Figure IV-8a). Le domaine vitreux ainsi que la zone de démixtion chimique ont pu être délimités. La zone de démixtion est déterminée dans un premier temps sur la base d'un critère visuel et notamment sur l'observation d'inhomogénéités visibles à l'œil. Dans un second temps, la démixtion doit être confirmée par des observations en microscopie optique, puis en microscope électronique (en transmission et à balayage). Les compositions aboutissant à un verre sont représentées par des points gris foncé tandis que les compositions cristallisées sont représentées par des points blancs. Les verres élaborés ont des couleurs variant du jaune au marron foncé, en passant par des teintes orangées, en

Licence CC BY-NC-ND 4.0

fonction de leur composition. Enfin, il est important de préciser que la détermination des différents domaines au sein de notre diagramme ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO semble assez similaire à celle présentée par Kozhukharov et *al*. [272] en 1983 (Figure IV-8b).

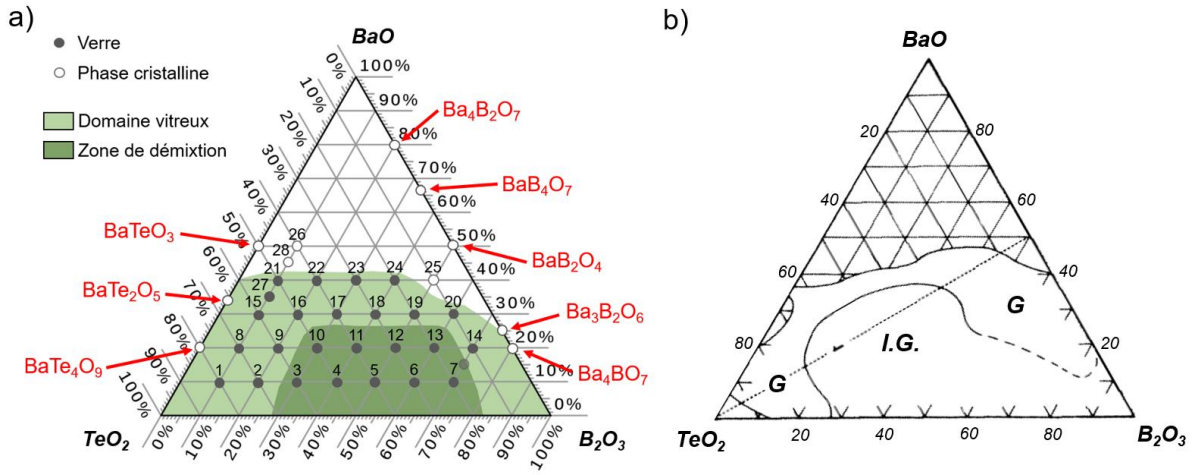
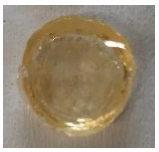


Figure IV-8 : (a) Diagramme du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO (%mol) avec le domaine vitreux défini en vert clair et la zone de démixtion en verre foncé. (b) Diagramme ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO (%mol) déterminé par Kozhukharov et *al*. [272]. Les zones G et I.G. correspondent respectivement au domaine vitreux (G : glass) et à la zone de démixtion (I.G. : immiscibility glass)

Le Tableau IV-2 regroupe les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c du système TeO_2-B_2O_3-BaO pour les compositions se trouvant dans le domaine vitreux. Pour certaines compositions, les données sont manquantes car les courbes obtenues sont difficilement exploitables ou bien le(s) pic(s) de cristallisation n'est (ne sont) pas observable(s) dans la plage de température explorée. La température de transition vitreuse T_g augmente clairement avec la quantité de B_2O_3 dans la composition due à une plus grande enthalpie des liaisons B-O (804 kJ.mol^{-1}) par rapport à celle des liaisons Te-O (376 kJ.mol^{-1}) [357].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau IV-2 : Températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c pour les différentes compositions testées dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO

N°	TeO_2 (%mol)	B_2O_3 (%mol)	BaO (%mol)	T_g (°C)	T_c (°C)	Photographie
1	80	10	10	340	462	
2	70	20	10	360	485	
3	60	30	10	370	-	
4	50	40	10	388	539	
5	40	50	10	390	550 >	
6	30	60	10	410	-	
7	20	70	10	415	-	
8	70	10	20	360	-	
9	60	20	20	385	-	

Licence CC BY-NC-ND 4.0

10	50	30	20	411	-	
11	40	40	20	437	-	
12	30	50	20	460	-	
13	20	60	20	485	-	
14	10	70	20	515	-	
15	60	10	30	377	460	
16	50	20	30	410	550	
17	40	30	30	446	-	
18	30	40	30	486	-	
19	20	50	30	522	-	

Licence CC BY-NC-ND 4.0

20	10	60	30	-	-	
21	50	10	40	400	485	
22	40	20	40	435	-	
23	30	30	40	485	-	
24	20	40	40	530	-	
25	10	50	40	-	-	
26	40	10	50	-	-	
27	55	10	35	385	492	
28	45	10	45	-	-	-

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Les compositions 25 ($10TeO_2$-$50B_2O_3$-40BaO) et 28 ($45TeO_2$-$10B_2O_3$-45BaO), qui ne conduisent pas à l'obtention d'un verre, sont caractérisées par DRX afin d'identifier la nature des phases cristallines présentes. Les diagrammes de diffraction sont présentés Figure IV-9. La phase cristalline de la composition 25 correspond à un mélange des phases borates de baryum α-BaB_2O_4 (PDF 04-010-2583) et β-BaB_2O_4 (PDF 00-038-0722) [334]. En effet, la mesure optique réalisée sur cet échantillon avec un laser YAG:Nd^{3+} montre un « *point vert* » qui correspond à la conversion non linéaire de l'onde fondamental à 1064 nm en onde harmonique à 532 nm (voir photographie en insert de la Figure IV-9a). Il est à noter que les phases α-BaB_2O_4 et β-BaB_2O_4, qu'on retrouve plus souvent dans les systèmes binaire B_2O_3-BaO [254,260,261,358] et ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO [273] ne présentent pas les mêmes propriétés optiques. Au contraire de la phase β-BaB_2O_4 qui présente des propriétés de génération de la seconde harmonique, α-BaB_2O_4 ne possède pas de propriétés d'optique non linéaire en raison de son caractère centrosymétrique. Cette phase possède en outre une grande biréfringence sur une large gamme de transparence allant de 190 à 3500 nm, sa stabilité chimique et thermique ainsi que ses bonnes propriétés optiques font de cette phase un excellent candidat pour l'optique linéaire (cf. Section I.3.3.3, page 74). La phase α-BaB_2O_4 peut être notamment utilisée en tant que polariseurs et séparateurs de faisceaux dans l'UV [264].

En ce qui concerne la composition 28, la phase cristalline correspond à $BaTeO_3$ (PDF 04-013-8726) qui possède des propriétés diélectriques intéressantes, comme de faibles pertes diélectriques de l'ordre de $3{,}8.10^{-4}$ mesurées dans le domaine électromagnétique des micro-ondes, à une fréquence de 13 GHz [359].

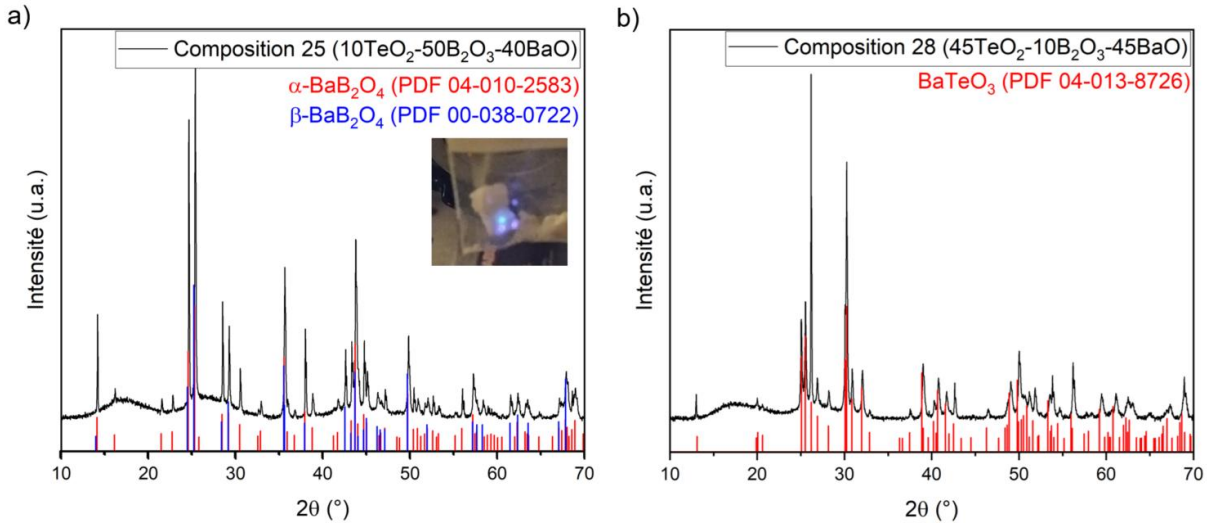


Figure IV-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des compositions 25 ($10TeO_2$-$50B_2O_3$-40BaO) (a) et 28 ($45TeO_2$-$10B_2O_3$-45BaO) (b)

Bien que la composition 26 ($40TeO_2$-$10B_2O_3$-50BaO) soit également en dehors du domaine vitreux, l'échantillon synthétisé est très difficile à broyer. Il n'a pas été possible de récupérer le massif car celui-ci a dévitrifié dans le creuset en platine.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

IV.3. Caractérisations des compositions d'intérêts dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO

Cette partie se concentre sur trois compositions d'intérêt se situant dans la zone de démixtion dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO telles que les compositions $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (verre n°3), $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (verre n°4) et $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO (verre n°5). L'objectif de cette étude préliminaire est d'appréhender le phénomène de séparation de phases se déroulant au sein de ce diagramme ternaire. L'idée directrice serait alors d'utiliser ces micro- ou nanostructures démixées comme gabarit pour élaborer par la suite des vitrocéramiques, idéalement transparentes, par traitement thermique.

Une étude est également menée sur la composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO (verre n°21) qui se trouve en dehors de la zone de démixtion. Dans le système ternaire, ce verre étant proche des compositions n°26 et n°28, la cristallisation contrôlée pourrait nous permettre de faire apparaître la phase $BaTeO_3$ et obtenir des vitrocéramiques possédant des propriétés diélectriques d'intérêt (cf. commentaires ci-dessus).

Enfin, il est important de rappeler ici que l'étude du domaine vitreux a été menée sans couler le mélange en fusion (trempe thermique effectuée directement en creuset Pt). Néanmoins, les verres étant un peu trop fragiles, ils se cassent lorsqu'on tente de les démouler ensuite à température ambiante. Il a donc été décidé pour l'étude de ces compositions d'intérêt de couler les verres, dans le but d'obtenir des pièces massives manipulables.

IV.3.1. Première composition d'intérêt (verre n°3) : $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO

La première composition d'intérêt est $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (verre n°3) qui a la particularité de présenter des inhomogénéités à l'échelle macroscopique (visibles à l'œil). Cette étude préliminaire vise ainsi à mettre en évidence une éventuelle séparation de phases, notamment *via* des observations au microscope électronique en transmission.

Après la synthèse par la méthode de fusion-solidification, les verres peuvent arborer des teintes différentes : jaune ou marron foncé. La Figure IV-10 montre les photos de deux verres (avec la même composition) élaborés à 900°C mais avec des teintes différentes. Dans le cas du verre marron, la fusion dure 30 min (avec deux homogénéisations toutes les 15 minutes) tandis que pour le verre jaune, la fusion dure 1h (avec trois homogénéisations toutes les 20 minutes). La coloration différente de ces verres pourrait ainsi être corrélée à l'existence d'une séparation de phases qui se manifesterait à différentes échelles et/ou qui présenterait des extensions spatiales différentes et induirait alors des effets de diffusion de la lumière se manifestant différemment. La diffusion résulte en effet de la différence d'indice de réfraction entre les phases séparées de compositions chimiques différentes. Il a en effet été constaté par Tomioka et *al*. [360] que le type de démixtion peut influencer la couleur du verre. Ils ont travaillé notamment sur deux compositions ($69{,}6SiO_2$-$4{,}8Al_2O_3$-14,4CaO-2,2MgO-6ZnO-$2{,}7K_2O$-$0{,}3Na_2O$ et $75{,}1SiO_2$-$4{,}8Al_2O_3$-10CaO-1,5MgO-4,3ZnO-$3{,}9K_2O$-$0{,}4Na_2O$) qui présentent respectivement une séparation de phases spinodale et nucléation/croissance. La première composition présente une séparation de phases où les phases imbriquées les unes dans les autres sont plus larges ce qui provoque une coloration blanchâtre [360]. En revanche, la deuxième composition présente une séparation de phases plus petite donnant un verre avec une couleur bleutée [360]. Dans le cas de la séparation de phases de type nucléation/croissance, la taille des phases varie entre 10 et 25 nm tandis que dans le cas de la séparation de phases de type spinodale, la taille des phases varie entre 80 et 500 nm. De

Licence CC BY-NC-ND 4.0

plus, il est constaté, d'après les photographies montrées Figure IV-10, que les verres présentent des inhomogénéités visibles à l'œil.

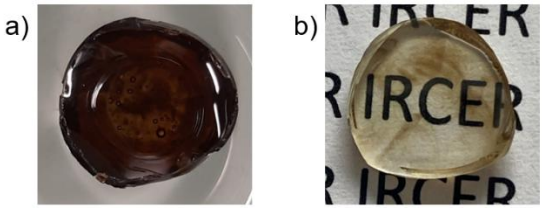


Figure IV-10 : Photographies de verres ayant la même composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO avec une couleur différente : (a) marron foncé pour le verre de gauche et (b) jaune pour le verre de droite. Ces verres sont obtenus par la même méthode de fusion-solidification avec une fusion à 900°C. Dans le cas du verre marron, la fusion dure 30 min et pour le verre jaune 1h

IV.3.1.1. Caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses DSC réalisées sur le massif et la poudre du verre n°3 (Figure IV-11a) montre une température de transition vitreuse T_g = 370°C. Un phénomène de cristallisation est également observé sur chaque courbe. Dans le cas de l'échantillon pulvérulent, la température de cristallisation $T_{c,poudre}$ est égale à 463°C tandis que pour l'échantillon massif $T_{c,massif}$ est égale à 495°C. Le décalage observé pour T_c traduit alors une cristallisation préférentielle surfacique. Une analyse DRX est réalisée sur les échantillons massif et pulvérulent (Figure IV-11b), ce qui permet de vérifier leur caractère amorphe. Le phénomène de séparation de phases ne semble donc pas associé à une quelconque cristallisation.

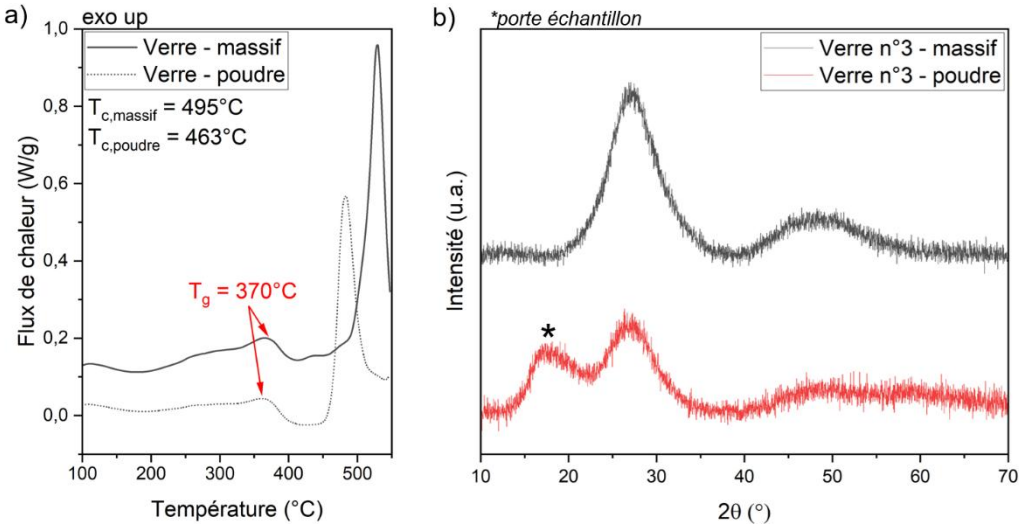


Figure IV-11 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. Le symbole (*) repère la contribution du porte-échantillon

Comme nous nous intéressons à l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques, les premiers essais de cristallisation *via* un traitement thermique à 430°C ($T_{c,poudre}$–30°C) et à 440°C ($T_{c,poudre}$–20°C) pendant 1h (rampe de 5°C/min) sont réalisés pour déterminer la ou les phases cristallines susceptible d'apparaître. Avant traitement thermique, les échantillons sont transparents et inhomogènes tandis qu'après, les échantillons s'opacifient et les diagrammes de DRX enregistrés sur échantillons massifs (avec un polissage grossier de la surface avec un papier abrasif SiC P800) montrent qu'ils demeurent amorphes (Figure IV-12).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

L'opacification observée n'est donc pas expliquée par la cristallisation partielle de l'échantillon. L'évolution de la microstructure associée à la séparation de phases serait plutôt à invoquer : il s'agit là de perspectives à étudier au-delà de cette thèse, comme nous le verrons plus loin. Les travaux de Zhang et *al*. [336] sur le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO ont montré qu'il est possible d'obtenir, pour cette composition, la cristallisation de la phase α-TeO_2 pour un traitement thermique à 482°C pendant 4h. Un traitement thermique à 480°C pendant 1h est alors réalisé sur le verre initialement marron, et le matériau obtenu s'opacifie et devient blanc. L'analyse DRX montre un début de cristallisation, avec des pics de Bragg (indiqués par des flèches noires sur la Figure IV-12) qui correspondent à la phase α-TeO_2 (PDF 04-007-2021). L'opacification serait alors à relier avant tout au début de cristallisation.

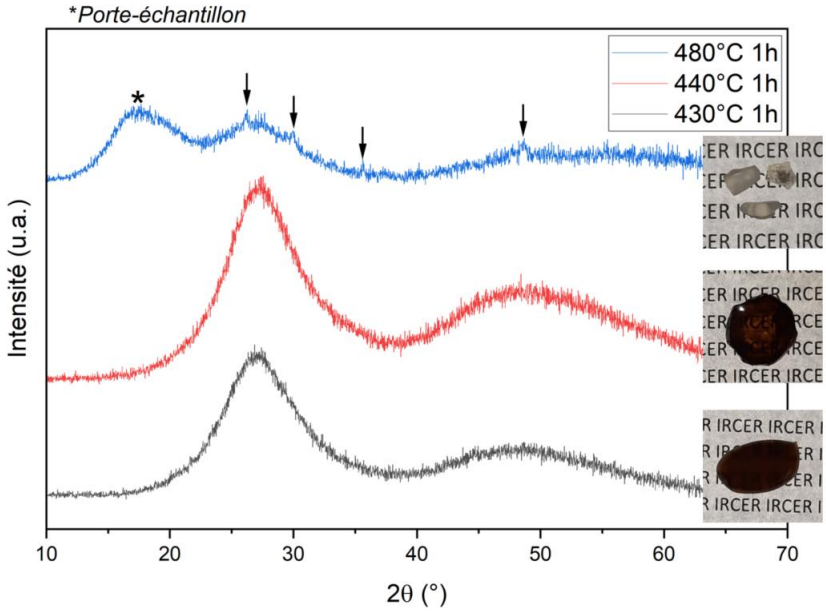


Figure IV-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X et photographies des compositions 60TeO_2-30B_2O_3-10BaO traitées thermiquement à 430°C, à 440°C et à 480°C pendant 1h, après un polissage grossier de la surface

IV.3.1.2. Spectroscopie RAMAN

Les mesures de spectroscopie micro-RAMAN sont réalisées en utilisant le spectrophotomètre InVia Reflex Renishaw Raman (cf. Section II.2.3.1.2.5, page 118), sur des échantillons massifs qui ont préalablement été polis miroirs. Les acquisitions spectrales sont effectuées avec un objectif x20 et une longueur d'onde d'excitation de 532 nm avec une puissance laser de 4 mW sur l'échantillon. La Figure IV-13 présente le spectre RAMAN moyenné à partir de 4 spectres collectés à la surface pour le verre de composition 60TeO_2-30B_2O_3-10BaO. Le spectre obtenu est similaire à ce qu'on peut trouver dans la littérature concernant les verres borotellurites [16,361]. Les bandes larges observables sur le spectre sont caractéristiques d'une phase amorphe, ce qui coïncide avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X. La bande large se situant entre 350 et 570 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Te-O symétriques et asymétriques dans les ponts Te-O-Te. Les bandes se situant à environ 650 et 750 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Te-O_{eq} dans les unités structurales TeO_4 et au mode d'élongation de Te-O dans les unités structurales TeO_3. Vers 900 cm^{-1}, la bande observée serait probablement à relier à la contribution vibrationnelle du 3ème oxyde intermédiaire BaO. Nous pensons donc ici que cette vibration est à relier à la liaison Ba-O, de manière similaire à ce qui a pu être observé par Zaki *et al*. [362],

Licence CC BY-NC-ND 4.0

dans le cas des verres tellurites issus du système ternaire TeO_2-TiO_2-WO_3. Dans cette gamme précise de nombres d'onde, les auteurs avaient alors attribué une telle bande à la vibration W-O. Au-delà de ce nombre d'onde, les liaisons B-O des groupements BO_3 et BO_4 sont en revanche trop difficiles à mettre en évidence, à cause notamment des intensités RAMAN très élevées des liaisons Te-O [363].

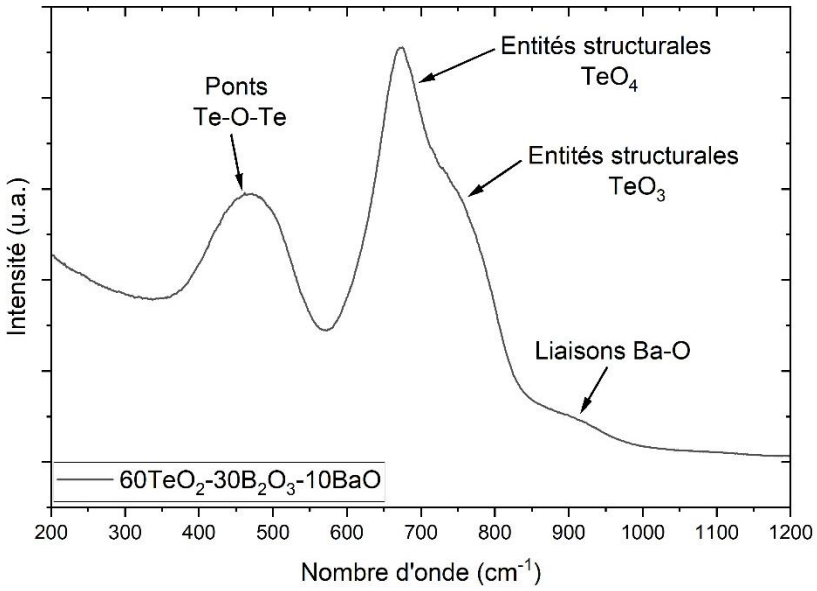


Figure IV-13 : Spectre RAMAN moyenné à partir de 4 spectres collectés à la surface du verre sous forme de massif de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (verre n°3). Les mesures sont réalisées à 532 nm avec une puissance laser de 4 mW et un objectif x20

IV.3.1.3. Observations microscopiques

Afin d'étudier la microstructure et le phénomène de séparation de phases, le verre est observé dans un premier temps au microscope électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé est le MEB-Env Quanta 450 (cf. Section II.2.3.1.2.3, page 114). La Figure IV-14 présente les micrographies MEB de la première composition d'intérêt : $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. À ces échelles, nous pouvons donc constater que la surface du verre semble ainsi assez homogène.

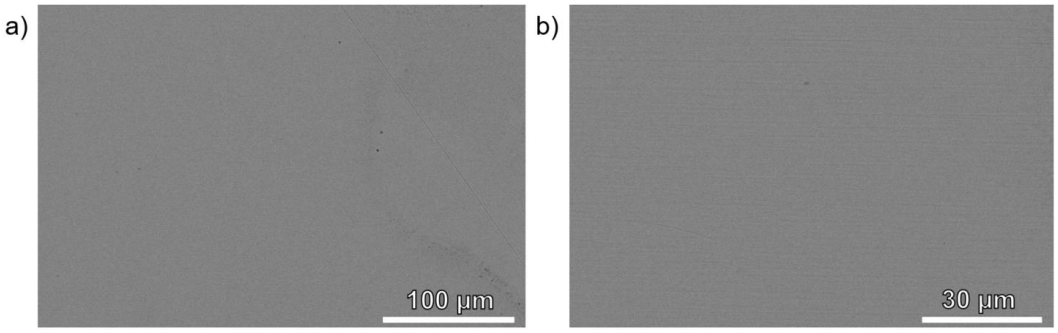


Figure IV-14 : Micrographies MEB de la surface du verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. Les grandissements sont respectivement x350 (a) et x1000 (b)

Dans un second temps, le verre est observé en microscopie électronique en transmission (MET). L'appareil utilisé est le microscope TEM Jeol 2100F avec une tension de 200 kV (cf. Section II.2.3.1.2.3, page 114). Pour les observations, l'échantillon est préparé sous forme d'une lame mince découpée à l'aide du MEB-FIB Crossbeam 550 de ZEISS. Le mode STEM (faisceau d'électrons focalisé) est également utilisé afin d'étudier la microstructure. Son

Licence CC BY-NC-ND 4.0

principe de fonctionnement combine les aspects du MEB (balayage du faisceau d'électrons) et du MET (transmission d'électrons à travers l'échantillon observé). Il existe donc plusieurs modes pour des observations microscopiques en configuration MET et STEM :

- Le mode Bright Field (BF), ou observation en champ clair, qui est souvent utilisé pour observer les contrastes de masse ou d'épaisseur dans un échantillon. L'image est formée à partir des électrons qui traversent directement l'échantillon sans être fortement déviés. Les éléments électroniquement lourds apparaissent avec un contraste plus foncé.
- Le mode Dark Field (DF), ou observation en champ sombre, utilisé pour mettre en évidence des défauts cristallins ou des inclusions spécifiques dans l'échantillon. Au contraire du mode BF, les éléments électroniquement lourds apparaissent avec un contraste plus clair.
- Enfin, le mode HAADF (High-Angle Annular Dark Field) qui produit des images à haute résolution sensibles au contraste de numéro atomique. Les éléments électroniquement plus lourds apparaissent avec un contraste plus clair. Il est à noter que ce mode est utilisé uniquement en configuration STEM.

Lors de nos études, seuls les modes BF et DF seront utilisés en configurations MET et STEM. Il est important de noter que l'observation de nos échantillons est difficile à cause de la tension d'accélération trop élevée (200 kV) du faisceau d'électrons. En effet, les échantillons fluent ou cristallisent au bout de quelques dizaines de secondes, voire parfois quelques secondes, d'observation sous le faisceau. Il n'est donc pas possible, avec cet appareil, de réaliser une analyse chimique correcte par EDS. Nous travaillons en outre avec un porte-échantillon froid (un petit réservoir rempli d'azote liquide est connecté *via* une tresse en cuivre au porte-échantillon). L'utilisation de ce porte-échantillon permet de minimiser la réactivité sous le faisceau et se révèle cruciale si nous voulons parvenir à obtenir des informations fiables (images, clichés de diffraction).

Par ailleurs, comme pour la yafsoanite, des clichés de diffraction électronique en sélection d'aire (SAED) sont également réalisés afin de confirmer, dans ce cas-ci, la nature amorphe de l'échantillon (on observe un anneau diffus sans tâches de diffraction). Le cliché de diffraction électronique pour le verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO est par ailleurs présenté Figure IV-15a et atteste de son caractère amorphe.

Les micrographies réalisées confirment clairement l'existence d'une séparation de phases qui se décrit par la présence de petits nodules sphériques distribués de manière homogène au sein de la matrice amorphe avec une taille inférieure à 10 nanomètres. Il est difficile d'estimer avec certitude la taille de ces entités car ils ont tendance à grossir sous le faisceau d'électrons lorsqu'un grandissement trop important est employé. Les observations en modes MET-BF et STEM-BF montrent que les nodules sont en contraste sombre sur un fond plus clair, ce qui indique qu'ils correspondent à des éléments plus lourds électroniquement que la matrice environnante (Figure IV-15). Outre la taille des entités, la séparation de phases se déroulant dans ce verre est très similaire à ce que l'on peut observer dans les systèmes binaires TeO_2-B_2O_3 [179] et B_2O_3-BaO [258].

Licence CC BY-NC-ND 4.0

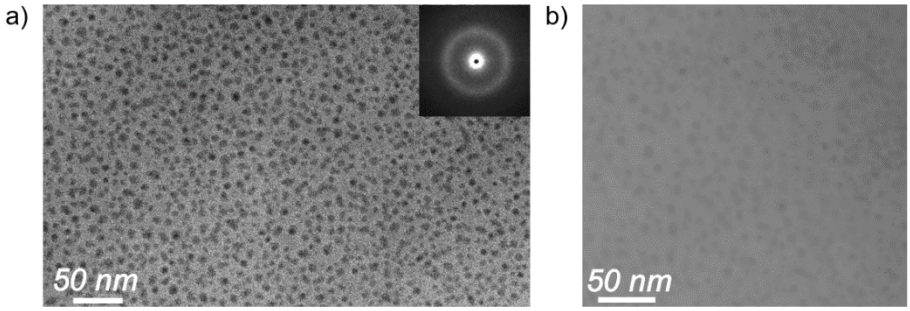


Figure IV-15 : (a) Micrographie MET en mode BF (x60 000) du verre $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO et son cliché de diffraction électronique (SAED) associé. (b) Micrographie STEM-BF (x500 000) montrant une distribution homogène des nodules

IV.3.1.4. Transmission optique du verre

Afin d'évaluer l'impact que peut avoir une telle séparation de phases à l'échelle nanoscopique sur la propriété de transmission optique du verre, des mesures dans l'UV-visible et le proche infrarouge sont réalisées sur l'échantillon massif. Celui-ci est poli optiquement avec des papiers SiC (avec les grains 800, 2500 et 4000), puis une finition est réalisée grâce à une suspension d'alumine à 1 µm. Les mesures dans l'UV-visible sont effectuées sur le spectrophotomètre Cary 5000 de la marque Agilent. Les acquisitions sont réalisées sur une surface circulaire de diamètre 3,5 mm sur une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 3300 nm. Concernant les mesures dans le proche et moyen infrarouge, elles sont réalisées sur le spectromètre NICOLET iS10 qui est équipé d'un accessoire Smart OMNITransmission. Les acquisitions sont également réalisées sur la même surface circulaire que précédemment sur une gamme allant de 400 à 7000 nm (avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1}).

La courbe de transmission obtenue pour le verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO est présentée Figure IV-16. Le profil de transmission du verre est typique de verres suffisamment homogènes avec une diffusion limitée dans le visible. Ainsi, la séparation de phases se produisant à ces échelles nanométriques ne semble avoir que peu d'impact sur le niveau global de transmission optique. La coupure due aux transitions électroniques interbandes intervient à 350 nm et la valeur de transmission optique maximale est de l'ordre de 76% à partir de 1130 nm et jusqu'à 2100 nm. La bande d'absorption visible entre 2800 et 3300 nm correspond au groupement -OH attribué à l'eau absorbée lors du refroidissement et de la formation du verre. Dans le cas des verres borotellurites, comparativement aux verres tellurites, la longueur d'onde de coupure multiphonons est fortement abaissée et se trouve vers 3 µm du fait de la présence des groupements borates connus pour absorber dans cette gamme spectrale. La transmission maximale T_{max} = 76%, ce qui est assez similaire à ce qu'on peut trouver dans la littérature [273]. A partir de la transmission maximale, il est possible de déterminer l'indice de réfraction n de ce verre grâce à l'Équation (I.5). Pour cette composition, l'indice de réfraction est égal à 2,15.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

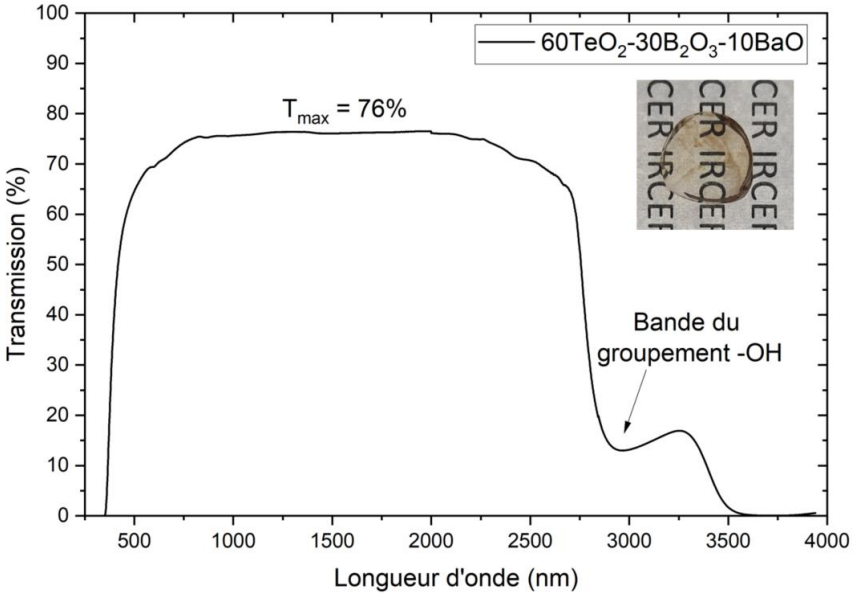


Figure IV-16 : Transmission optique du verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. L'épaisseur du massif est égale à 1,4 mm

IV.3.2. Deuxième composition d'intérêt (verre n°4) : $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO

La composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (verre n°4) est une autre composition d'intérêt qui a aussi la particularité de présenter une inhomogénéité visuelle à l'échelle macroscopique. De la même manière que pour le verre n°3, nos travaux vont consister à mettre en évidence la démixtion chimique à travers cette étude préliminaire.

A l'instar de la composition précédente, les verres arborent différentes teintes et apparaissent inhomogènes à l'échelle macroscopique (Figure IV-17). Ces variations pourraient donc être là encore reliées à l'extension spatiale des zones de séparation de phases [360] : c'est ce que nous allons tenter de vérifier.



Figure IV-17 : Photographies de verres ayant la même composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO avec des teintes différentes, ainsi que des aspects visuels révélant plus ou moins d'inhomogénéités

IV.3.2.1. Caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction des rayons X (DRX)

Dans un premier temps, le verre est caractérisé par DSC sur poudre et massif (Figure IV-18). Pour les deux courbes, la température de transition vitreuse T_g intervient pour une valeur égale à 388°C. Par rapport à la première composition d'intérêt (verre n°3), l'augmentation de la température T_g est corrélée avec l'augmentation de la quantité de B_2O_3 dans la composition due à une plus grande enthalpie des liaisons B-O par rapport à celle des liaisons Te-O [357]. Un pic de cristallisation est clairement observé dans le cas de la poudre ($T_{c,poudre}$ = 479°C). En revanche, pour l'échantillon massif, le signal DSC ne permet pas de mettre en évidence précisément la valeur de $T_{c,massif}$. Néanmoins, il semblerait que la cristallisation dans le massif

Licence CC BY-NC-ND 4.0

intervienne pour une température située vers 540°C environ. Le décalage entre les pics de cristallisation indique que cette dernière est préférentiellement surfacique (cas identique à celui du verre n°3). La Figure IV-18b présente les diagrammes de diffraction enregistrés sur la composition n°4 à l'état pulvérulent et sous forme massive : les données DRX attestent ainsi du caractère amorphe des échantillons trempés.

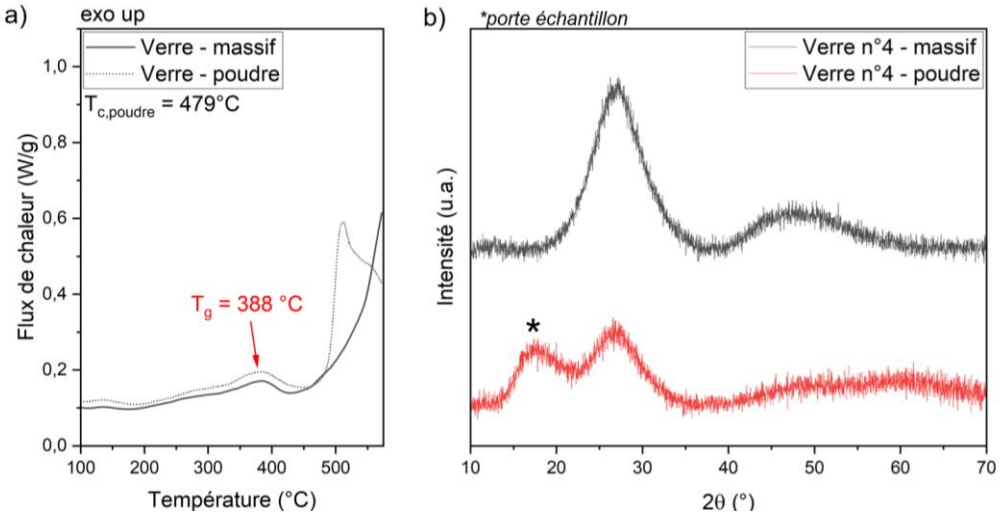


Figure IV-18 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-$10BaO$

Des essais de cristallisation partielle sur deux échantillons différents sont menés à 420°C ($T_{c,poudre}$-30°C) et à 485°C pendant 1h avec une rampe de 5°C/min. Les échantillons sont tous opaques après traitement thermique et l'analyse DRX réalisée sur les matériaux massifs (préalablement surfacés) montre des pics de cristallisation (Figure IV-19).

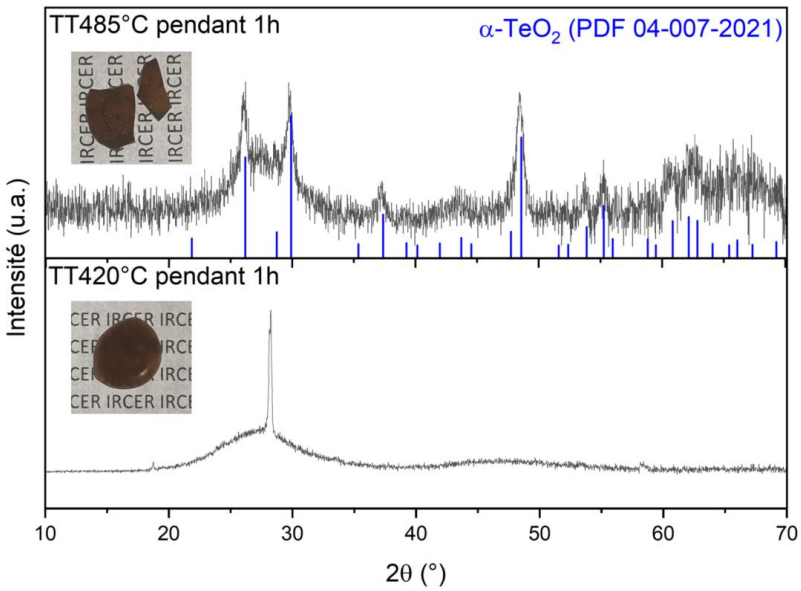


Figure IV-19 : Diagrammes de diffraction des compositions $50TeO_2$-$40B_2O_3$-$10BaO$ traitées thermiquement à 420°C et 485°C pendant 1h et photographies des échantillons après traitement thermique

Dans le cas du traitement thermique à 420°C, il est difficile d'indexer correctement la phase qui apparaît du fait du peu de pics de Bragg. En revanche, pour cette température de

Licence CC BY-NC-ND 4.0

traitement plus basse, il est possible de noter une texturation (nette surintensité du pic de Bragg vers 2θ ~ 28,2°).

Dans le cas du traitement thermique à 485°C, la phase cristalline correspond au polymorphe α-TeO_2 (PDF 04-007-2021) qui peut cristalliser pour les compositions 80TeO_2-10B_2O_3-10BaO, 70TeO_2-20B_2O_3-10BaO et 60TeO_2-30B_2O_3-10BaO (verre n°3) après un traitement de 4h selon la littérature [336]. Le phénomène de texturation a cette fois-ci totalement disparu pour ce traitement à plus haute température.

IV.3.2.2. Microscope optique et spectroscopie RAMAN

Les images optiques obtenues sur le microscope du spectromètre RAMAN permettent de révéler le caractère fortement inhomogène associé à cette composition (Figure IV-20). En effet, il est possible d'observer très nettement deux types de zones :

- une zone dite « *hétérogène* », où le phénomène de séparation de phases se manifesterait, avec des plaques de plusieurs dizaines de micromètres, séparées par ce qui est qualifié de bordures,
- et une zone qualifiée de « *homogène* », où ces plaques ne sont pas ou peu observées.

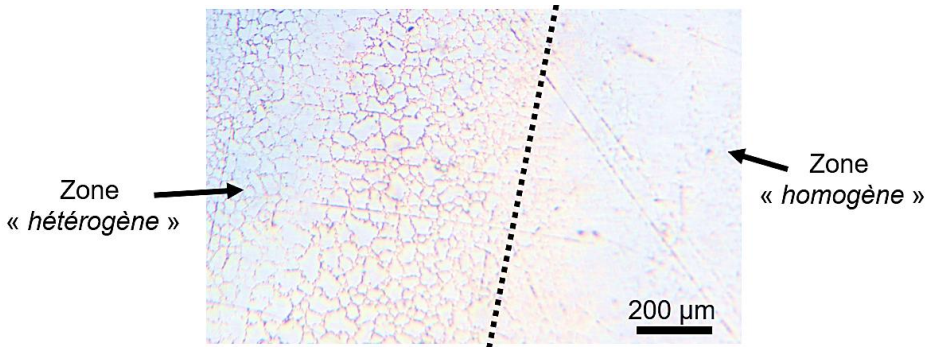


Figure IV-20 : Micrographie optique des zones « *homogène* » et « *hétérogène* » du verre n°4 (50TeO_2-40B_2O_3-10BaO) sous forme de massif

Les mesures RAMAN sont effectuées sur ces deux zones avec le même spectromètre et les mêmes conditions que pour la composition 60TeO_2-30B_2O_3-10BaO. La Figure IV-21 présente les spectres acquis pour les zones « *homogène* » et « *hétérogène* ». En comparant avec la littérature, et de manière très simplifiées, les bandes observables sont caractéristiques des verres borotellurites [364,365] avec :

- une bande large entre 350 et 570 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de Te-O dans les ponts Te-O-Te ;
- une bande à environ 650 cm^{-1} correspondante aux vibrations d'élongation des liaisons Te-O_{eq} dans les unités structurales TeO_4 ;
- une bande à environ 750 cm^{-1} pour le mode d'élongation de Te-O dans les unités structurales TeO_3 ;
- et pour finir, les bandes des liaisons Ba-O qui se situent aux alentours de 900 cm^{-1}.

Comme pour la composition précédente, les bandes larges des spectres sont caractéristiques d'une phase amorphe ce qui coïncide avec les résultats obtenus en DRX. De plus, il est à noter que les spectres RAMAN des parties « *homogène* » et « *hétérogène* » sont similaires ce qui indique que le phénomène de séparation de phases, visible au microscope optique, a peu d'influence sur les vibrations des liaisons et des unités structurales du verre. En revanche, il est observé une différence d'intensité normalisée entre les zones « *homogène* » et

Licence CC BY-NC-ND 4.0

« *hétérogène* ». Cela suggère probablement que la zone « *hétérogène* » diffuse davantage le signal excitateur et que la réponse RAMAN collectée est elle-même davantage diffusée. En d'autres termes, on collecte moins de photons, ce qui fait que le signal est plus faible. À l'opposé, quand on se positionne sur la zone « *homogène* », il y a beaucoup moins de diffusion et le signal RAMAN apparaît donc globalement plus intense.

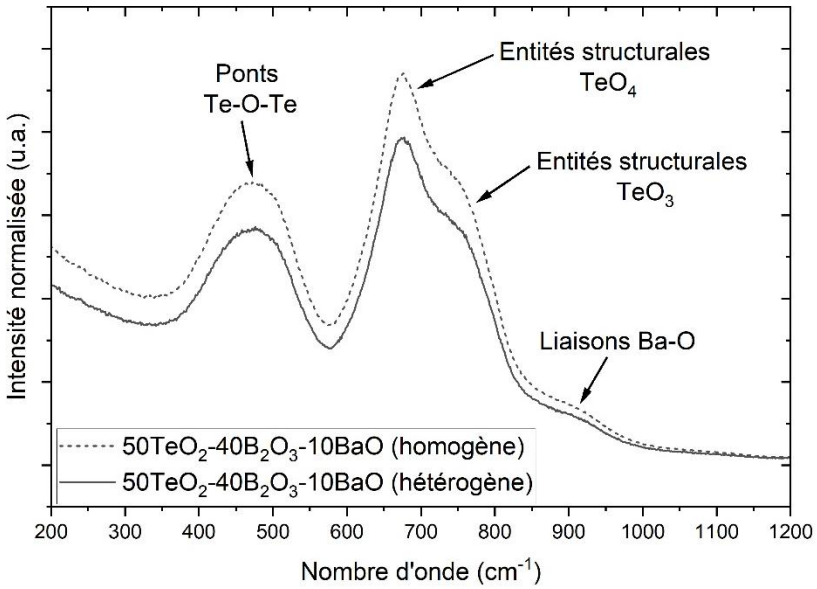


Figure IV-21 : Spectres RAMAN moyennés à partir de 3 spectres collectés à la surface des zones « *homogène* » et « *hétérogène* » du verre n°4 ($50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO) sous forme de massif. Les acquisitions spectrales sont réalisées à 532 nm avec un objectif x20

Deux cartographies RAMAN sont également réalisées sur les zones « *homogène* » et « *hétérogène* » pour mettre en évidence les hétérogénéités locales (de l'ordre du µm²) à la surface de l'échantillon qui pourraient induire des changements de propriétés chimiques et structurales. Les conditions des acquisitions spectrales sont répertoriées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Conditions d'acquisition spectrale pour réaliser la cartographie des zones « *homogène* » et « *hétérogène* » du verre $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO

Nombre d'acquisitions	28224
Taille de la cartographie	100 µm x 100 µm
Pas	0,60 µm
Longueur d'onde d'excitation	532 nm
Réseau de dispersion	2400 traits/mm
Temps d'exposition	5 s
Puissance du laser à l'échantillon	3 mW
Objectif	x100
Ouverture numérique	0,85

Licence CC BY-NC-ND 4.0

L'ensemble du jeu de données a été analysé par approche multivariée en utilisant l'analyse en composantes principales du logiciel QUASAR [366]. Les deux jeux de données sont concaténés de manière à être analysés simultanément et donc à pouvoir être comparés. Le seul prétraitement qui a été réalisé est une troncature des données de 368 à 998 cm^{-1}. Le diagramme d'éboulis après calcul en composantes principales montre que 95% de la variance du jeu de données est exprimée en 3 composantes qui sont présentées Figure IV-22.

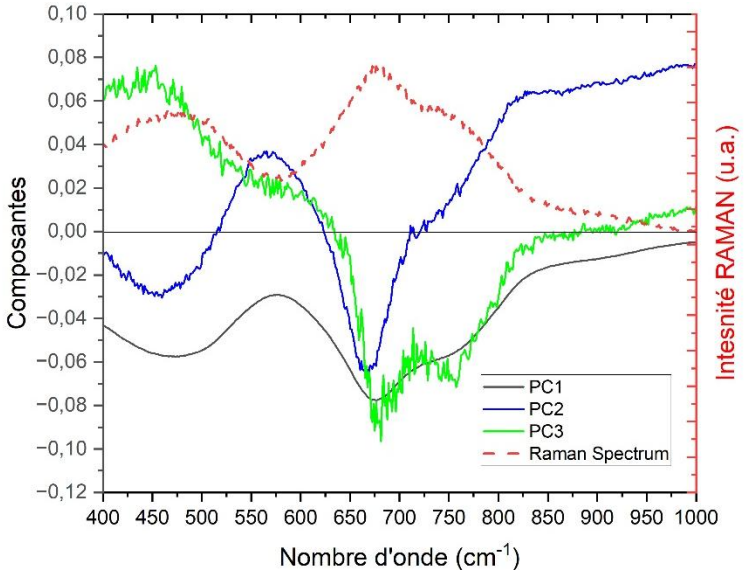


Figure IV-22 : Loadings du poids des variables initiales (en nombre d'onde) pour les 3 premières composantes du jeu de données concaténées

La composante 1 (PC1 ; 94%) rend compte des fluctuations d'intensité dues à la qualité de préparation des échantillons et aux éventuelles fluctuations d'intensité laser lors de l'acquisition. La composante 2 (PC2 ; 0,2%) quant à elle rend compte de la correction de ligne de base puisque nous avions choisi de ne pas faire ce type de prétraitement. En revanche la composante 3 (PC3 ; 0,04%) montre une anti-corrélation entre deux gammes de longueurs d'onde dont le point d'inflexion se situe aux environs de 640 cm^{-1}. Si maintenant on trace la carte factorielle ou carte des scores dans le plan PC2 en fonction de PC3, on obtient la Figure IV-23.

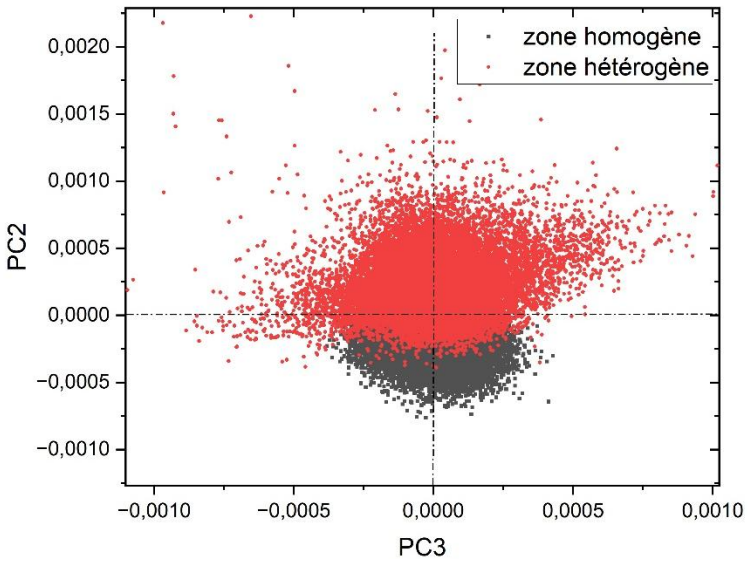


Figure IV-23 : Carte des scores du jeu de données concaténés projetés dans le plan PC2-PC3

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Cette carte met en évidence que la composante 2 (PC2) permet la discrimination globale entre les deux zones « *homogène* » et « *hétérogène* » de l'échantillon, ce qui signifie que la ligne de base moyenne des deux zones est différente. Ceci est probablement dû aux effets de diffusion de la lumière qui sont différents de manière globale. Ceci conforte nos premières conclusions issues de l'analyse de la Figure IV-21. Bien que les spectres soient d'allure similaire dans chaque zone, leur différence d'intensité normalisée trouve son origine dans une diffusion optique d'amplitude différente, associée à la présence ou à l'absence d'inhomogénéités.

En revanche la composante 3 (PC3) voit un étalement des données caractéristiques de l'échantillon dans la zone hétérogène. La Figure IV-24 montre la reconstruction des cartographies Raman sur cette composante 3 (PC3), c'est-à-dire la répartition spatiale du poids de chacun des spectres dans cette composante. L'échelle de couleur représente donc ce poids statistique.

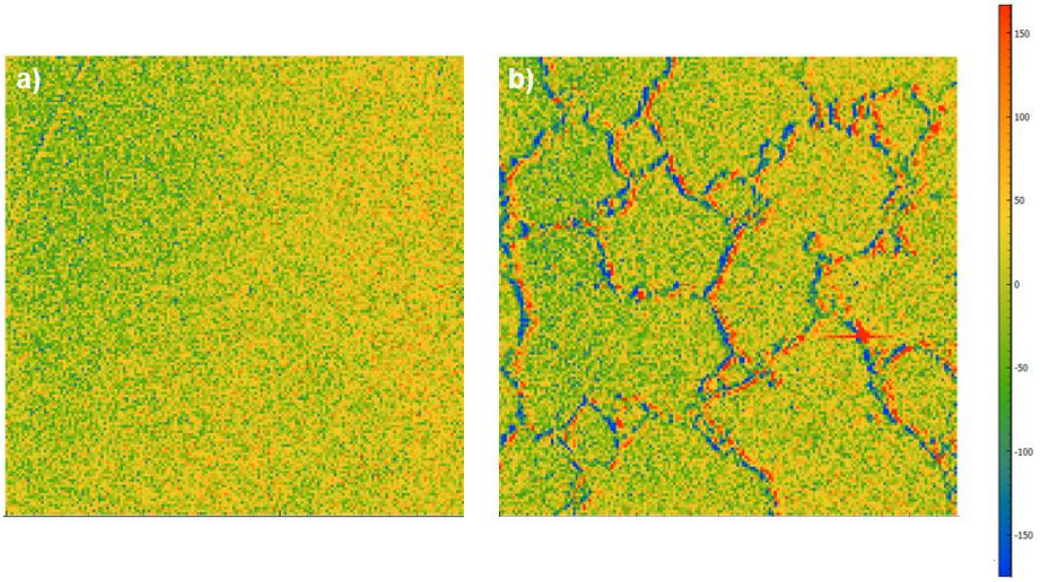


Figure IV-24 : Cartographie RAMAN reconstruites sur le poids de la composante 3 (PC3) dans chacun des spectres : la cartographie de gauche correspond à la zone « *homogène* » (a) et la cartographie de droite à la zone « *hétérogène* » (b)

On note alors que la partie vitreuse ressort dans les mêmes contrastes de couleurs dans les deux zones de l'échantillon (homogène et hétérogène) ce qui témoigne d'une homogénéité structurale de la partie vitreuse. Là encore, ce point corrobore nos premières conclusions basées sur l'analyse de la Figure IV-21, et qui affirmaient que les compositions chimiques des deux types de zones devaient être proches.

En revanche les « *bordures* » de la zone « *hétérogène* » (morphologie que l'on retrouve bien sur l'image optique) ressortent avec un contraste de couleur différent comme le montre la Figure IV-24b. En effet les bordures sont composées de deux couleurs opposées chaude (rouge) et froide (bleue). Si l'on regarde l'échelle de couleur et la carte des scores, ces deux extrêmes correspond aux « *ailettes* » du jeu de données. Les zones chaudes correspondent donc à une plus grande intensité des nombres d'onde inférieurs à 640 cm^{-1} tandis que les zones froides correspondent à l'inverse à une plus grande intensité des nombres d'onde supérieur à 640 cm^{-1}. Ces variations sont anti-corrélées comme le montre le loading de la composante 3 (PC3) et l'illustre la Figure IV-25. Ce volet de nos études est toujours en cours d'investigation.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

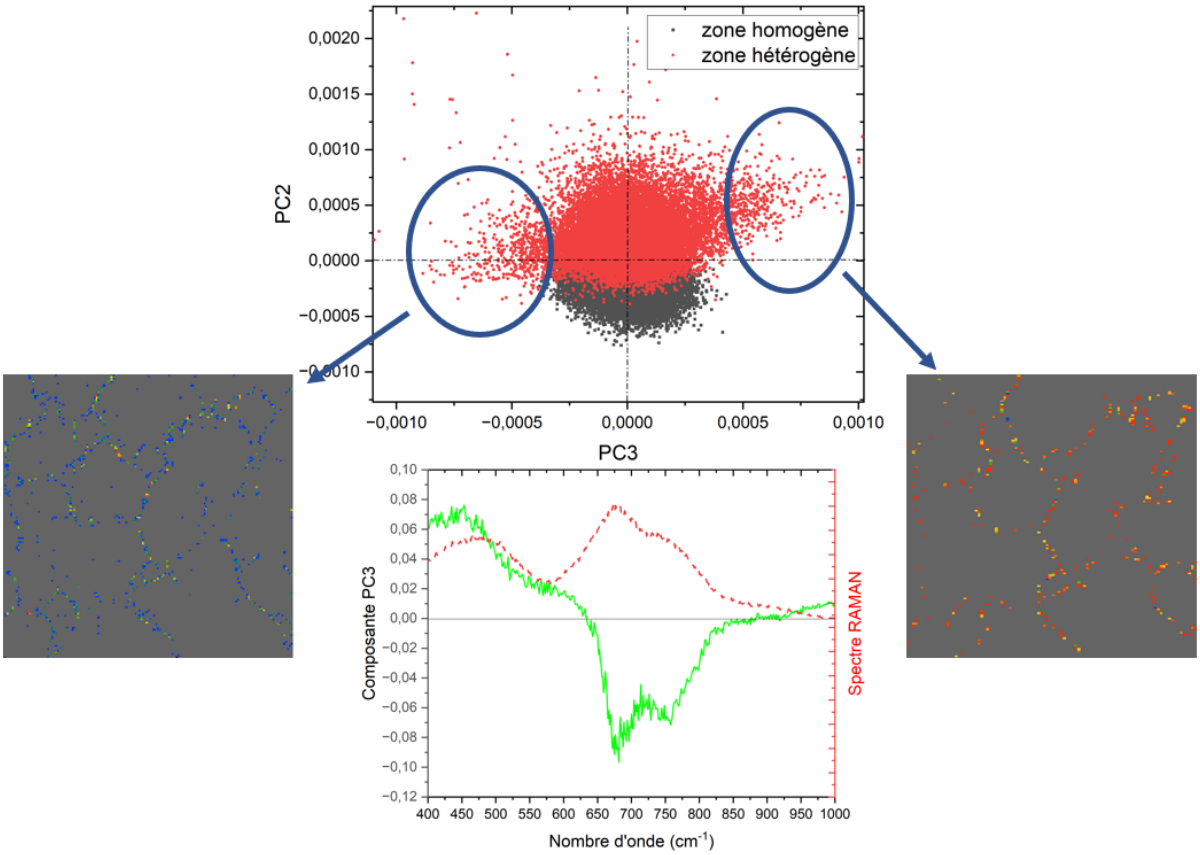


Figure IV-25 : Mise en évidence spatiale des modifications structurales de la zone hétérogène

IV.3.2.3. Observations par microscopie électronique

La Figure IV-26 présente les micrographies MEB de la surface du verre de composition $50TeO_2$-$340B_2O_3$-10BaO. Au contraire de la composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO qui présente une surface homogène, il est ici possible d'observer des plaques de différentes tailles, séparées par des bordures comme cela a déjà été observé au microscope optique (cf. Figure IV-20, page 226). Ces plaques pourraient correspondre à un phénomène de séparation de phases se déroulant à une échelle multi-micronique. Ces images sont acquises en utilisant un détecteur sensible aux électrons rétrodiffusés. Les contrastes observés sur ces images reflètent donc une différence de densité électronique moyenne. Les plaques qui apparaissent ainsi plus claires peuvent être considérées comme étant plus lourdes électroniquement que les bordures qui apparaissent plus sombres. Une hypothèse pourrait donc être que la séparation de phases se manifesterait à ces échelles, avec des bordures qui seraient plus riches en oxyde de bore et des plaques qui seraient quant à elles plus riches en oxyde de tellure. Bien évidemment, pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il nous reste encore à acquérir des cartographies EDS, ce qui nous permettra de visualiser la répartition spatiale des éléments Te et Ba au sein de ces plaques et bordures. Il est, en revanche, impossible par EDS de détecter correctement la valeur de la concentration en élément B. Toutefois, si de fortes variations de la concentration de ce dernier existent réellement, il sera possible de les visualiser assez nettement.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

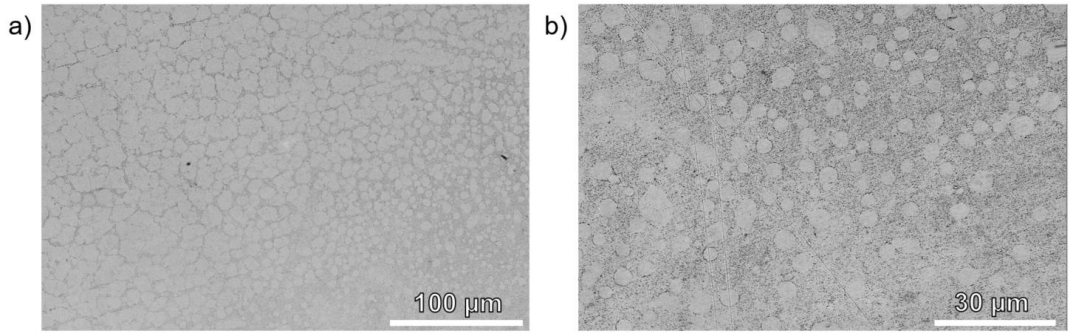


Figure IV-26 : Micrographies MEB de la surface du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (zone « *hétérogène* ») acquises à partir des électrons rétrodiffusés. Les grandissements sont respectivement x350 (a) et x1000 (b)

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il est nécessaire de conduire des analyses spectrales EDS plus quantitatives. Il faut toutefois souligner que la détection de l'élément B est incorrecte *via* cette technique (élément trop léger), et que cela conduit à fausser les valeurs numériques des pourcentages atomiques des éléments détectés. Nous nous contenterons donc de simplement commenter les variations relatives de composition (Tableau IV-4).

Ainsi, après une nouvelle étape de polissage de l'échantillon et dans une autre zone « *hétérogène* » de ce dernier (où les hétérogénéités mises en évidence prennent d'ailleurs des formes différentes), nous avons conduit une analyse spectrale EDS afin de mieux identifier l'origine des contrastes observés en Figure IV-26. L'image de la zone sondée est montrée en Figure IV-27a.

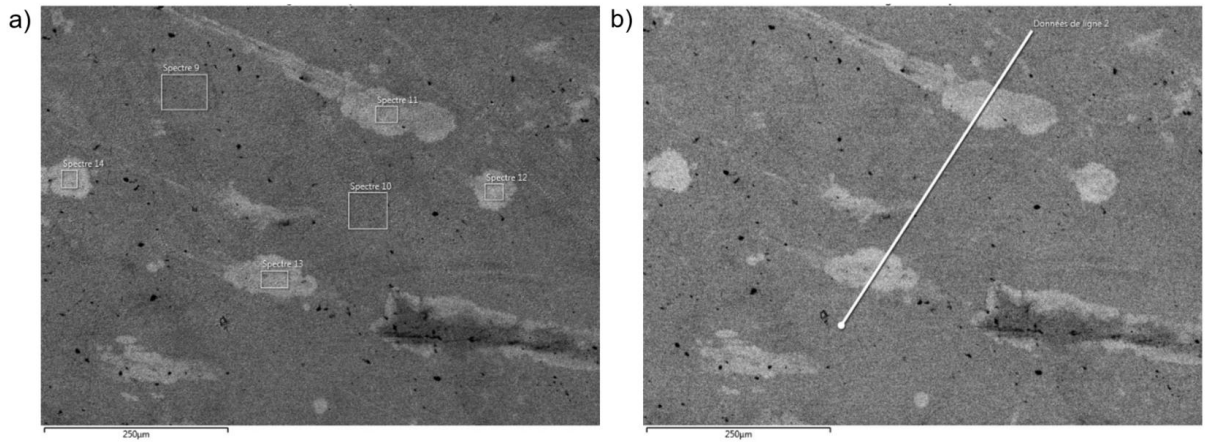


Figure IV-27 : (a) Micrographie MEB de la surface du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (acquise à partir des électrons rétrodiffusés dans une autre zone « *hétérogène* »). (b) Ligne de profil de concentrations tracée afin de mettre en exergue les hétérogénéités locales de composition. La ligne fait une longueur d'un peu moins de 480 µm, avec des points acquis presque tous les 0,5 µm.

Deux zones ont été analysées et les valeurs correspondantes moyennées pour accéder à la composition de la matrice. Quant à la composition des « *nodules* », pour y accéder, quatre zones ont été analysées et les valeurs correspondantes moyennées. Les résultats sont tous regroupés dans le Tableau IV-4).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau IV-4 : Analyses chimiques EDS des éléments chimiques O, B, Te et Ba conduites sur le verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO, dans une autre zone « *hétérogène* ». **À noter que les valeurs numériques des pourcentages atomiques (*) sont totalement incorrectes, du fait de l'impossibilité de détecter correctement le bore.** Seules les variations relatives (exprimées par rapport à la composition de la matrice) sont à considérer, et encore, avec circonspection.

Élément	Oxygène	Bore	Tellure	Baryum
Matrice : pourcentage atomique (%)	63,75 (*)	18,40 (*)	14,75 (*)	3,00 (*)
« *Nodules* » : pourcentage atomique (%)	64,85 (*)	16,10 (*)	15,70 (*)	3,30 (*)
Variation relative (%)	1,7	-12,5	6,4	10,0

Dans la zone investiguée, une ligne de profils de concentration a été tracée afin de mettre également en exergue les hétérogénéités locales de composition chimique. Cette ligne est représentée en Figure IV-27b. Les résultats des mesures pour les quatre éléments analysés sont quant à eux regroupés sur la Figure IV-28. Il est important de souligne que les valeurs numériques représentées ont été toutes normalisées par rapport à la valeur moyenne de la ligne, dans le but de mieux faire ressortir les variations relatives de composition chimique.

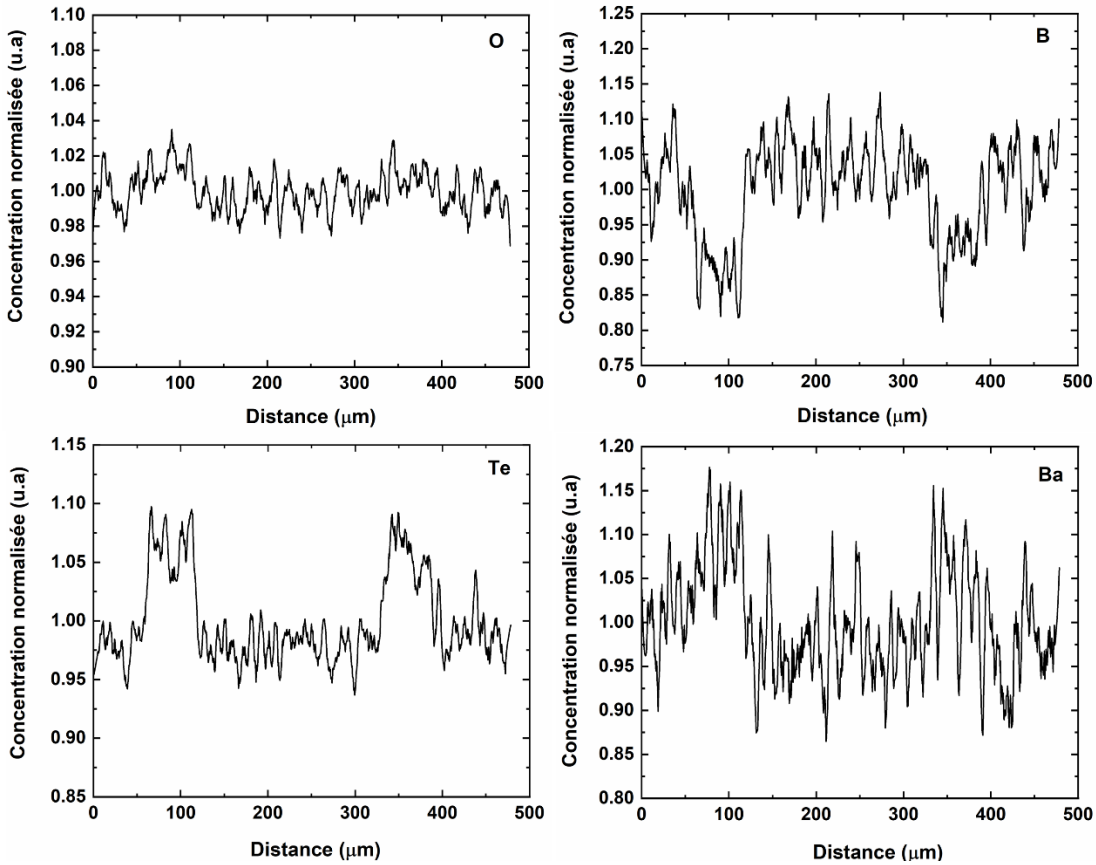


Figure IV-28 : Extraction des profils de concentration pour les quatre éléments chimiques O, B, Te et Ba. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne afin de faire ressortir là encore les variations relatives de composition chimique. Les données ont également été lissées.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Avec cette ligne de profil, on constate strictement les mêmes tendances que celles observées avec les analyses spectrales précédentes, c'est-à-dire principalement un enrichissement en Te et Ba (malgré un signal plus bruité), ainsi qu'un appauvrissement en B des hétérogénéités ou « *nodules* » (la teneur en élément O n'étant que peu modifiée). Enfin, il faut souligner que ces variations locales de composition chimique sont parfaitement en accord avec les contrastes observés par imagerie en électrons rétrodiffusés, à savoir que les hétérogénéités apparaissant plus claires, elles sont en moyenne électroniquement plus lourdes.

Par ailleurs, le cliché de diffraction électronique (en insert (a) de la Figure IV-29) pour le verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO est caractéristique de ce l'on peut trouver pour les matériaux amorphes et coïncide avec les résultats de diffraction des rayons X et RAMAN.

La Figure IV-29 présente les micrographies MET du verre où l'on peut observer de petits nodules distribués de manière homogène au sein de la matrice amorphe. Néanmoins, la taille de ces entités d'environ 5 nm est bien inférieure à ce que l'on a pu observer pour la composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO, en Figure IV-15. Il semblerait que la taille des particules varie donc en fonction de la quantité de TeO_2 comme il a déjà été observé dans la littérature concernant le système binaire TeO_2-B_2O_3 où la taille des particules augmente avec la quantité de TeO_2 [179]. Cependant, comme précédemment, nous avons constaté qu'au cours de son observation, l'échantillon évoluait sous le faisceau électronique et ce malgré l'utilisation du porte-échantillon froid. Il en résulte une grande incertitude quant à la détermination de la taille des nodules observés. Il sera nécessaire d'acquérir des images MET avec une tension moins élevée afin de confirmer ou non l'influence de la quantité de TeO_2 sur la taille des entités. L'instabilité de ce verre sous le faisceau d'électrons ne permet pas l'acquisition d'images en mode STEM.

Ces observations par microscopie électronique permettent néanmoins de confirmer la présence intrinsèque de petits nodules nanométriques, et ce, même au sein de la zone dite « *homogène* » du verre. On en déduit donc que la séparation de phases est présente sur la totalité de l'échantillon avec une manifestation qui se produit à différentes échelles spatiales avec des hétérogénéités de compositions aux échelles multi-microniques dans le cas de la zone dite « *hétérogène* » et une séparation de phases à l'échelle nanométrique dans le cas de la zone dite « *homogène* ».

Enfin, les petits nodules apparaissent sombres sur un champ plus clair, ce qui atteste qu'ils correspondent à des éléments plus lourds électroniquement que la matrice environnante, comme c'était aussi le cas pour le verre n°3.

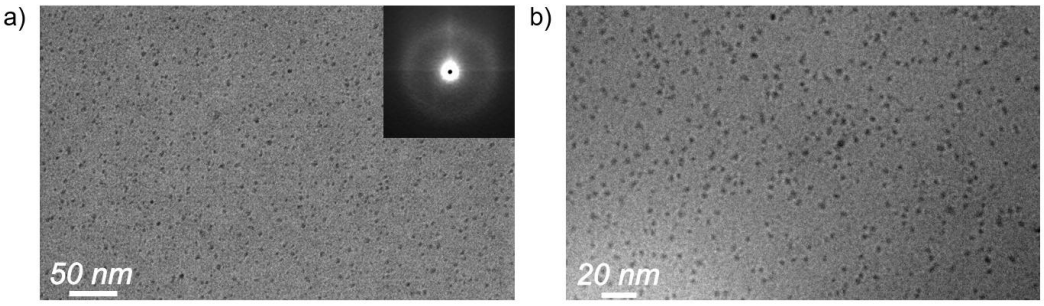


Figure IV-29 : Micrographies MET en mode BF avec des grandissements x50 000 (a) et x100 000 (b) du verre $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO montrant une distribution homogène des nodules. À noter que les lames FIB ont été prélevées dans la zone dite « *homogène* »

Licence CC BY-NC-ND 4.0

IV.3.2.4. Transmission optique du verre

La courbe de transmission optique obtenue pour le verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO est présentée Figure IV-30.

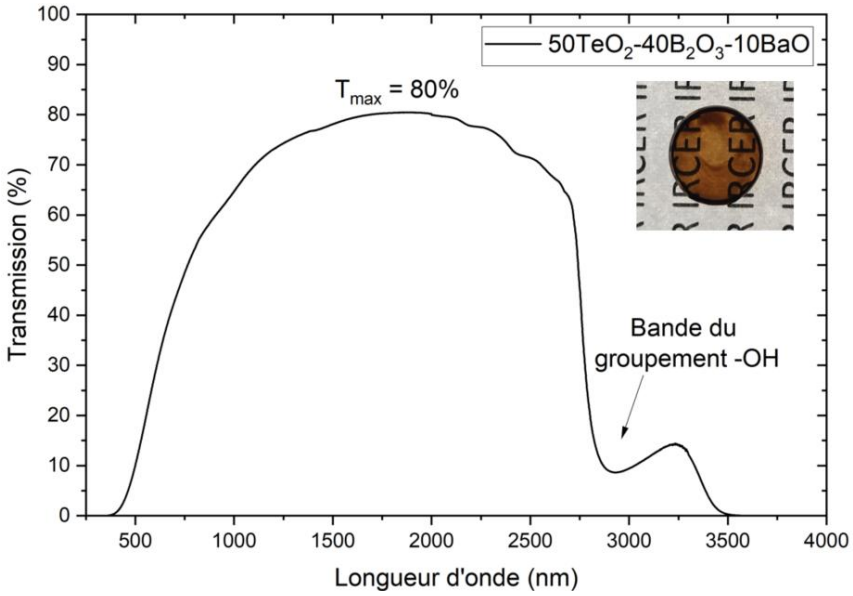


Figure IV-30 : Transmission optique du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO, pour une épaisseur égale à 1,3 mm

Le profil de transmission de ce verre est caractéristique des verres hétérogènes présentant une diffusion de la lumière : les effets de celle-ci sont nettement plus prononcés aux courtes longueurs d'onde. Ceci est parfaitement en accord avec la microstructure révélée par microscopies optique (Figure IV-20) et électronique (Figure IV-26). Une séparation de phases (dont la nature chimique demeure à caractériser précisément) à ces échelles multi-microniques contribue fortement à la diffusion de la lumière dans le visible, comme cela a été discuté en préambule à propos des différentes teintes obtenues dans le cas de diverses coulées. En revanche, la démixtion chimique se produisant aux échelles nanoscopiques (Figure IV-29) ne contribuera que peu à cette diffusion de la lumière.

Par ailleurs, la valeur de transmission optique maximale est égale à 80% sur une plage étroite de longueur d'onde allant de ~ 1700 nm à 2000 nm. Du fait de l'inhomogénéité du verre, d'une mesure à l'autre (en sélectionnant une zone ou bien une autre de l'échantillon), les valeurs de transmission optique sont quelque peu variables. La courbe représentée en Figure IV-30 reste toutefois représentative.

Comme pour la composition précédente, l'indice de réfraction est calculé à partir de la transmission maximale (Équation (I.5)) et il est égal à 1,98. La diminution de l'indice de réfraction n peut s'expliquer par la diminution de la quantité de TeO_2, et par conséquent, de l'augmentation de B_2O_3 dans la composition. De la même manière que pour le verre n°3, on observe également la bande d'absorption du groupement -OH entre 2800 et 3300 nm. Cette bande est principalement due au piégeage de molécules d'eau lors du refroidissement du mélange trempé et de la formation du verre.

Enfin, si l'on compare cette courbe de transmission avec celle du verre n°3 de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO, on observe une différence dans la valeur de la coupure associée aux transitions électroniques interbandes. Pour $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO, celle-ci intervient en effet, pour une longueur d'onde égale à 350 nm tandis qu'ici, elle intervient dès 450 nm. Cette

Licence CC BY-NC-ND 4.0

différence de valeur s'explique aisément en invoquant des effets de diffusion optique, du fait de l'hétérogénéité du verre clairement visible en microscopie optique (Figure IV-20a). La coupure multiphonons semble par ailleurs avoir lieu à une longueur d'onde un peu plus courte que pour le verre n°3, simplement parce que le verre n°4 contient une proportion plus importante de B_2O_3 dans sa composition chimique.

IV.3.3. Autres compositions d'intérêt

Deux autres compositions d'intérêt sont également étudiées dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO : le verre n°5 ($40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO) qui se trouve toujours positionné dans la zone de séparation de phases comme les verres n°3 et n°4, mais avec une teneur encore plus importante en oxyde de bore, et le verre n°21 ($50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO) qui se situe dans le domaine vitreux mais en dehors de la zone de démixtion. Les travaux menés sur ces deux verres ne constituent au final que les prémices d'une étude future plus poussée et orientée vers l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques grâce à une cristallisation partielle contrôlée.

IV.3.3.1. Troisième composition d'intérêt (verre n°5) : $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO

La troisième composition d'intérêt correspond au verre n°5 : $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO. Le verre obtenu semble inhomogène et présente une teinte marronne après la synthèse par la méthode de fusion-solidification. Au contraire des compositions n°3 et n°4, il n'a jamais été observé de changement de couleur au cours des différents essais.

L'analyse DSC du verre n°5 est réalisée sur le massif et la poudre (Figure IV-31a). La température de transition vitreuse T_g est égale à 390°C. Le début d'un phénomène de cristallisation est observé pour la poudre au-delà de 500°C. Là encore, la comparaison des données DSC collectées sur un éclat massif avec celles collectées sur la poudre issue de l'échantillon suggère une cristallisation préférentielle surfacique (pic de cristallisation visible dans le cas de la poudre et absent dans le cas de l'éclat massif). L'analyse DRX réalisée sur échantillons massif et pulvérulent (Figure IV-31b) confirme par ailleurs leur caractère amorphe.

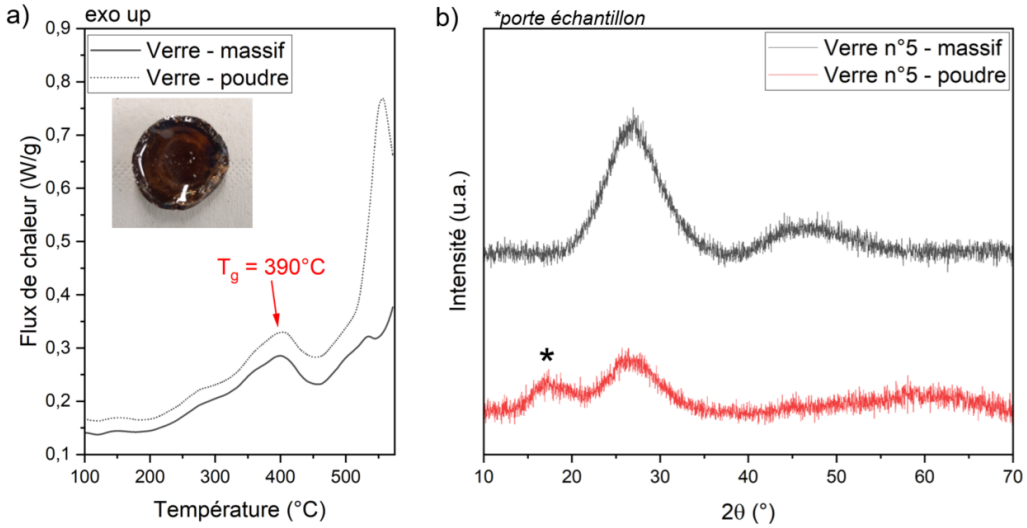


Figure IV-31 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO

Des essais de cristallisation ont été ensuite réalisés sur cette composition à 485°C pendant 1h et 2h avec une rampe de 5°C/min afin de déterminer la ou les phases cristallines susceptibles d'apparaître. Les diagrammes de diffraction des échantillons massifs sont

Licence CC BY-NC-ND 4.0

présentés Figure IV-32 et montrent la présence de plusieurs pics de Bragg, traduisant un phénomène de cristallisation. Néanmoins, pour l'heure, une seule phase cristalline a été identifiée (de nombreux pics de Bragg demeurent malheureusement non identifiés) et elle correspond à la phase paratellurite α-TeO_2 (PDF 04-007-2021) qu'on a déjà pu observer dans le verre n°4 après un traitement thermique à 485°C pendant 1h. En revanche, la comparaison des diagrammes de diffraction des massifs avec ceux des poudres (Figure IV-32) montre que la phase α-TeO_2 ainsi que la phase non identifiée se développent uniquement à la surface des échantillons massifs.

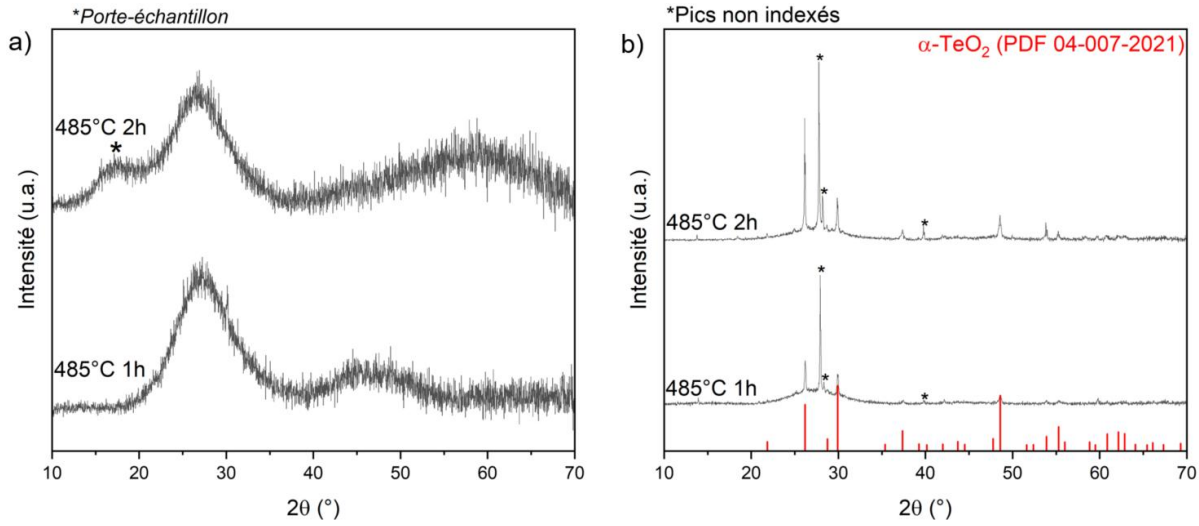


Figure IV-32 : Diagrammes de diffraction sur poudre (a) et sur massif (b) des verres de composition $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO traitées thermiquement à 485°C pendant 1h et 2h

Notons que contrairement aux compositions précédentes, où les verres s'opacifiaient après traitement thermique, les échantillons restent, dans le cas présent, transparents comme le montrent les photographies Figure IV-33. Ceci est encourageant pour la suite de l'étude car cela laisse entrevoir la possibilité d'élaborer des vitrocéramiques transparentes. Il est toutefois fort probable que la transparence des échantillons vitrocéramiques soit davantage due à la cristallisation surfacique, ce qui implique que le cœur demeure vitreux.

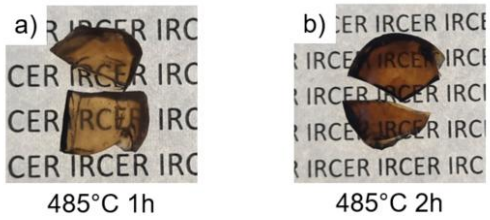


Figure IV-33 : Photographies des échantillons vitrocéramiques de composition $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO traités thermiquement à 485°C pendant 1h (a) et 2h (b)

Des observations au MET ont été réalisées sur le verre n°5. Les clichés de diffraction électronique, présentés sur la Figure IV-34, confirme le caractère amorphe déjà repéré par diffraction des rayons X. De petites entités, distribuées de manière homogène au sein de la matrice, sont observables et présentent des tailles variées comprises entre 10 et 30 nm environ. La détermination exacte de leur taille reste problématique du fait de l'évolution de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Les observations avec le mode STEM-DF (Figure IV-34c-d) montrent que les nodules sont en contraste sombre ce qui indique qu'ils correspondent à des éléments moins lourds électroniquement par rapport à la matrice

Licence CC BY-NC-ND 4.0

environnante. Là encore, pour cette troisième composition d'intérêt, il est possible de mettre en évidence une démixtion chimique. L'échelle spatiale à laquelle se produit cette séparation de phases est en accord avec le fait que les photographies (Figure IV-30) révèlent des échantillons transparents. Enfin, on constate que par rapport aux verres n°3 et n°4 de compositions respectives $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO et $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (cf. Figure IV-31, page 235 et Figure IV-32, page 236), les contrastes se sont inversés. Ceci laisse donc supposer que nous avons basculé de « *l'autre côté* » du dôme d'immiscibilité (cf. Section I.2.3.2.2, page 55).

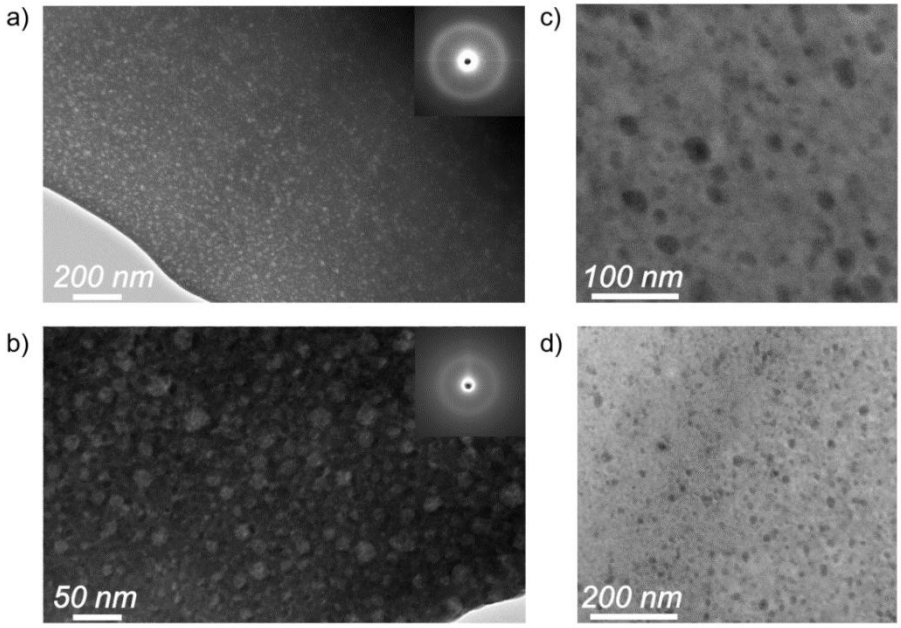


Figure IV-34 : Micrographies MET en mode BF avec des grandissements x12 000 (a) et x40 000 (b) du verre $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO et leur cliché de diffraction électronique (SAED) associé. (c, d) Micrographie STEM-DF avec un grandissement x200 000 montrant une distribution homogène des nodules apparaissant plus sombres que la matrice environnante.

IV.3.3.2. Quatrième composition d'intérêt (verre n°21) : $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO

La quatrième et dernière composition d'intérêt correspond au verre n°21 ($50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO), qui se situe en bordure du domaine vitreux et en dehors de la zone de démixtion. Comme pour les autres compositions, le verre est caractérisé dans un premier temps par DSC sur poudre et massif (Figure IV-35a) ce qui permet d'obtenir les valeurs des températures de transition vitreuse T_g (T_g = 400°C) et de cristallisation T_c ($T_{c,poudre}$ = 460°C, $T_{c,massif}$ = 480°C). De plus, on remarque que les pics de cristallisation de la poudre et du massif sont proches. Le caractère volumique de la cristallisation semble donc renforcé pour cette composition. Néanmoins, le faible décalage indique que la cristallisation demeure préférentiellement surfacique, comme c'est le cas pour toutes les compositions précédemment investiguées. Les échantillons pulvérulent et massif sont finalement caractérisés par DRX (Figure IV-35b). Les diagrammes de diffraction montrent les caractéristiques typiques d'un verre.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

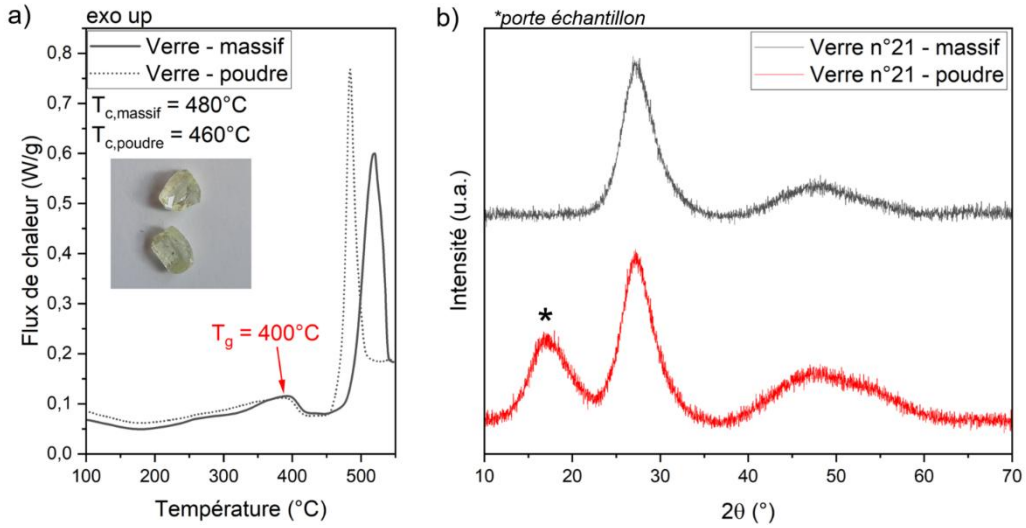


Figure IV-35 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-$40BaO$

De manière classique, l'élaboration d'une vitrocéramique s'effectue en deux étapes où la première correspond à la nucléation (germination/formation de *nuclei*) et la seconde à la croissance des *nuclei* lors du traitement thermique à une température plus élevée, proche de la température de cristallisation T_c. Afin de déterminer les paramètres optimaux (température et durée) du traitement thermique et notamment de l'étape de nucléation, on utilise la méthode de Kissinger [367] à travers une étude conduite par DSC. Les analyses sont réalisées sur des éclats d'échantillons massifs issus du même verre parent, avec des masses équivalentes. Dans un premier temps, plusieurs essais avec des isothermes de 30 min sont conduits à différentes températures comprises entre 390 et 420°C avec des paliers successifs de 5°C (T_g = 400°C). Ici, la rampe de montée en température est de 10°C/min et les essais se déroulent sous air. Néanmoins, dans notre cas, l'étude de nucléation conduite sur la composition n°21 n'a révélé aucun décalage du maximum du pic de cristallisation T_p : ceci signifie donc que nous ne sommes pas parvenus à créer des germes cristallins au sein du volume du matériau.

Quelques essais de cristallisation ont toutefois été réalisés dans un four électrique afin de déterminer la ou les phases cristallines qui peuvent apparaître *via* un traitement thermique unique de nucléation/croissance. Le verre est traité thermiquement à 465°C ($T_{c,massif}$-15°C) pendant 1h, 2h et 3h avec une rampe de 5°C/min. Après traitement thermique, les échantillons obtenus sont tous opaques. Les diagrammes de diffraction enregistrés sur des échantillons massif et pulvérulent sont présentés Figure IV-36. Pour chaque essai, la phase cristalline obtenue semble correspondre à la phase $Ba_3Te_4O_{11}$ (PDF 04-011-3221). La structure de cette phase a été définie par Hottentot et Loopstra [368] comme étant triclinique et appartenant au groupe d'espace $P\bar{1}$. $Ba_3Te_4O_{11}$ a été mentionnée dans les travaux de Hathot et *al*. [369] portant sur l'étude structurale et les propriétés optiques de vitrocéramiques borotellurites avec une composition $25TeO_2$-$(50\text{-}x)B_2O_3$-$25BaO$-xDy_2O_3. Cependant, il n'y a pas plus d'informations concernant cette phase. Il est important de noter que pour le verre de composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-$40BaO$, du fait de sa localisation dans le diagramme ternaire en Figure IV-36, on s'attendrait plutôt à cristalliser la phase $BaTeO_3$. L'indexation des pics de Bragg n'étant pas simple et la phase $BaTeO_3$ étant chimiquement assez proche de $Ba_3Te_4O_{11}$, il faudra continuer les investigations sur ces échantillons afin de confirmer ou d'infirmer la formation de cette phase $Ba_3Te_4O_{11}$. Les pics observés sur les diagrammes des massifs et

Licence CC BY-NC-ND 4.0

situés à 36° et entre 57 et 67° ne sont pas identifiés pour le moment (Figure IV-36a). Il en est de même pour les pics situés à 26° et 30° sur les diagrammes des poudres (Figure IV-36b).

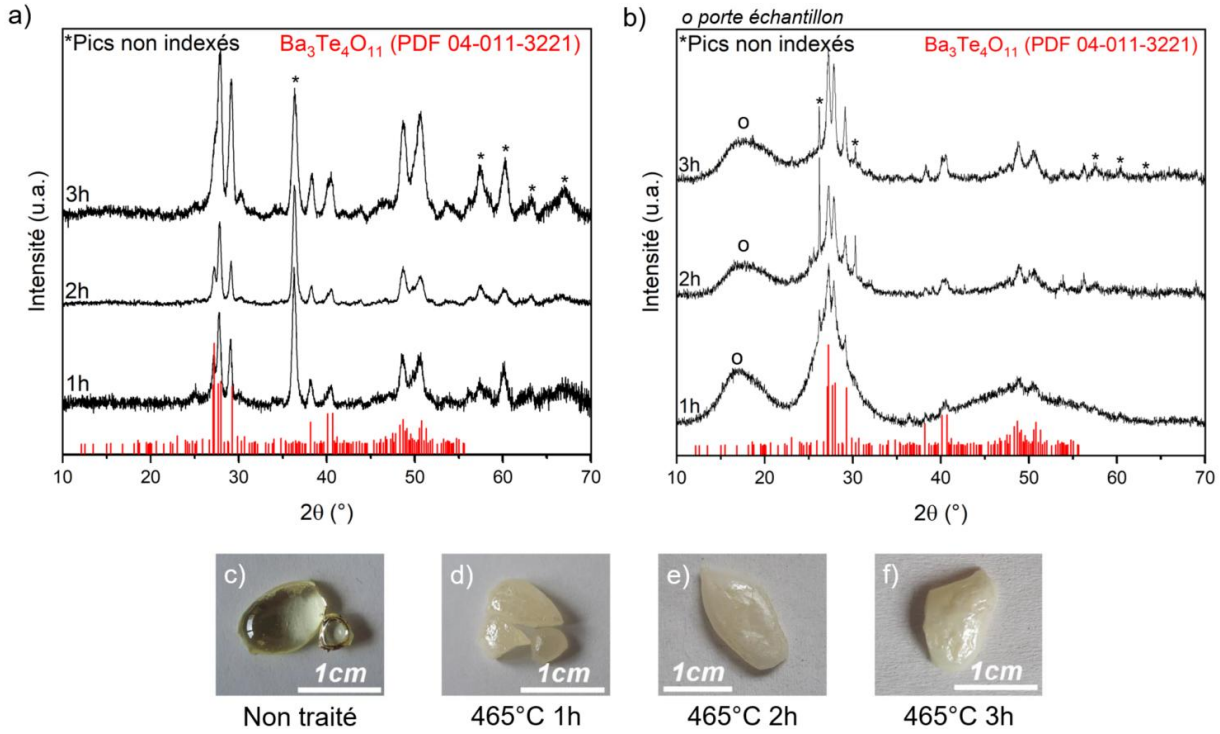


Figure IV-36 : Diagrammes de diffraction sur poudre (a) et sur massif (b) et photographies des verres de composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO sans traitement (c) et avec un traitement à 465°C pendant 1h (d), 2h (e) et 3h (f)

IV.4. Premiers pas vers l'évaluation des capacités d'atténuation de rayonnements ionisants pour des compositions des systèmes ternaires TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3

Dans cette dernière partie, nous présentons les premiers résultats d'une étude portant sur l'évaluation des capacités d'atténuation de rayonnements ionisants (notamment les radiations γ) [234] des compositions vitreuses $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ respectivement investiguées par M. Cholin [16] et A. Bertrand [22].

En premier lieu, le choix de la composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ est justifié, et nos motivations sont présentées. Dans un second temps, les données de synthèse et les caractérisations thermiques relatives aux compositions étudiées sont fournies. Enfin, nous porterons notre attention sur les mesures à conduire afin de caractériser et évaluer la capacité d'atténuation de ces verres. Comme mentionné précédemment, tout ceci sera réalisé en collaboration avec le Pr. Robson Ferrari Muniz de l'Université de Maringá au Brésil.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

IV.4.1. « *Innovations* » recherchées et justification du choix de la composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$

L'article de Review de Patra et *al*. [234] est édifiante et permet de constater que de très nombreuses compositions vitreuses tellurites et borotellurites ont été testées dans le but de déterminer leurs capacités d'atténuation des rayonnements ionisants. Nous pouvons ainsi nous positionner et formuler maintenant les aspects innovants que nous visons. En effet, à l'heure actuelle :

(i) Il n'existe aucun article qui évalue l'impact d'une séparation de phases se produisant à des échelles nanométriques sur l'atténuation des rayonnements et nous souhaitons donc le quantifier dans le futur.
La composition vitreuse $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$, étudiée par M. Cholin pendant sa thèse [16], a été retenue car sous l'effet d'un traitement thermique de 24h à 500°C sous air, un phénomène de séparation de phases a été mis en évidence par microscopie électronique en transmission, sans rencontrer pour autant de cristallisation partielle. Des nodules amorphes dont la taille varie entre 5 et 10 nm sont en effet distribués de manière homogène dans la matrice vitreuse (Figure IV-37a). Les observations en mode STEM-HAADF montrent que les nodules apparaissent en contraste clair, ce qui correspond donc à des éléments électroniquement lourds, et la matrice en un contraste sombre (Figure IV-37b). D'après les observations faites sur des compositions similaires dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 [370,371], la matrice vitreuse serait riche en oxyde de bore et les nodules seraient quant à eux plus riches en oxyde de tellure. Quant à l'oxyde de bismuth, il se répartirait de façon plus homogène dans tout l'échantillon.
Enfin, sans aucun traitement thermique, le verre parent s'avère parfaitement homogène (Figure IV-37c), et c'est pourquoi cette composition nous apparaît idéale afin d'évaluer l'impact que peut avoir une telle nanostructuration sur l'atténuation de rayonnements ionisants, et ce, en comparaison aux mesures « *références* » réalisées justement sur le verre parent.

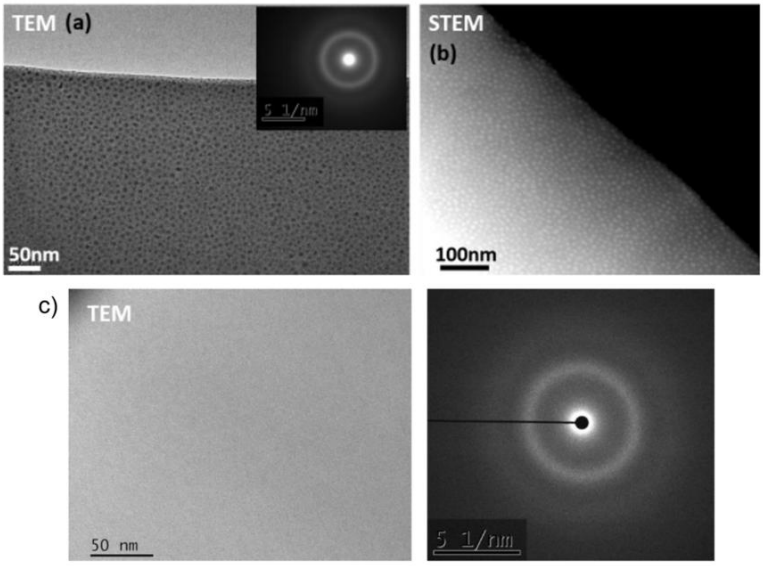


Figure IV-37 : (a) Micrographie MET du verre de composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ présentant une séparation de phases, après traitement thermique de 24h à 500°C. (b) Micrographique électronique en mode STEM-HAADF du même verre. (c) Micrographie MET du verre parent de même composition, et ne présentant aucune séparation de phases [16]

Licence CC BY-NC-ND 4.0

(ii) Seul l'article de Mhareb et *al*. [372] sur les verres et vitrocéramiques borotellurites évalue l'impact de l'irradiation γ sur les propriétés structurales et optiques, ainsi que sur la durabilité des matériaux. En outre, leurs vitrocéramiques sont opaques, ce qui peut éventuellement constituer un aspect limitant en vue d'applications [372]. Ainsi, il n'existe à ce jour aucun article étudiant l'impact de la cristallisation partielle sur l'atténuation des rayonnements ionisants.

(iii) Nous avons l'antériorité de la fabrication de la première céramique transparente tellurite [42], et donc nous souhaitons explorer l'impact de la céramisation totale sur l'atténuation des rayonnements ionisants. Le choix s'est donc naturellement porté sur la composition $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$.

IV.4.2. Données de synthèse et caractérisations thermiques relatives aux compositions vitreuses retenues

Les verres de composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ sont synthétisées par la méthode de la fusion-trempe. Les précurseurs utilisés le dioxyde de tellure TeO_2 (Todini, 99,9%), l'acide borique H_3BO_3 (STREM Chemicals, 99,99%), l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (Sigma Aldrich, 99,99%) et le pentoxyde de niobium Nb_2O_5 (Sigma Aldrich, 99,99%). Comme dans le cas de la synthèse de verres au sein du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO, l'oxyde de bore B_2O_3 provient de la déhydratation de H_3BO_3. Les précurseurs sont pesés en proportions stœchiométriques et homogénéisées par broyage dans un mortier en agate. La fusion est réalisée dans un creuset en platine pendant 1h30 au sein d'un four électrique à 850°C. Il est à noter que les verres synthétisés ont une masse variant de 20 à 30 g environ alors que les synthèses habituellement réalisées correspondent à des masses finales de verre de 3 g. Ceci implique nécessairement d'appliquer une durée de fusion plus longue afin de fondre les précurseurs et de bien homogénéiser le mélange. Le creuset en platine est agité toutes les 30 minutes. Le liquide surfondu est coulé dans un moule en laiton sur une plaque chauffante préchauffée à 300°C. Finalement, pour chaque composition, deux verres sont synthétisés (Tableau IV-5).

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau IV-5 : Dimensions et photographies des verres de composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$

Verres	Diamètre	Épaisseur	Photographie
$20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$	Ø = 25 mm	5,7 mm	
	Ø = 16 mm	3,0 mm	
$75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$	Ø = 25 mm	4,8 mm	
	Ø = 16 mm	2,8 cm	

Les courbes DSC des verres massifs et sous forme de poudres pour les verres de composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ sont présentées Figure IV-38.

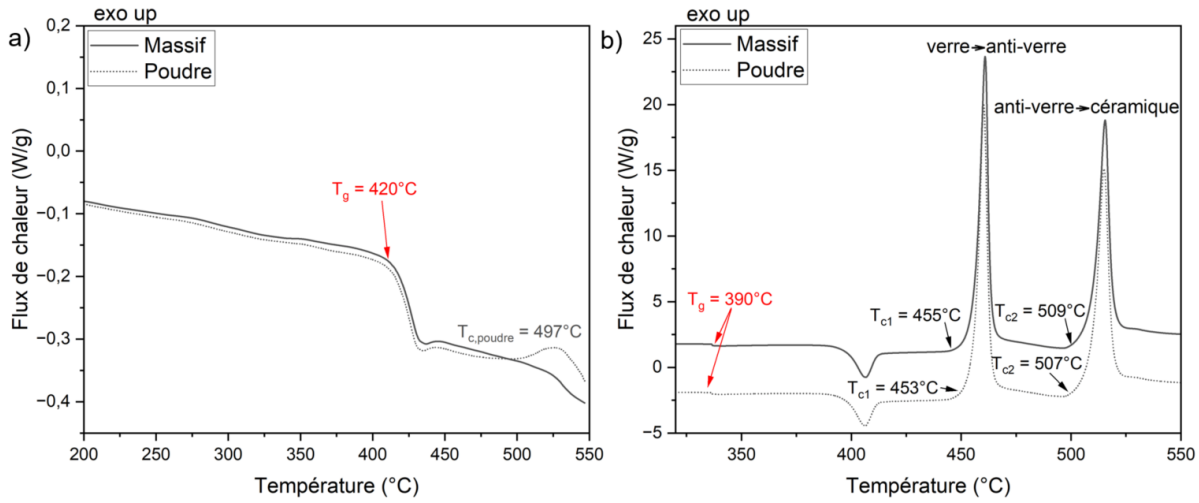


Figure IV-38 : Courbes DSC réalisées sur poudre et sur massif des verres de composition (a) $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et (b) $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ [190]

Dans le cas de la composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$, la température de transition vitreuse est égale à 420°C et il est possible d'observer un petit pic de cristallisation sur poudre pour

Licence CC BY-NC-ND 4.0

une température $T_{c,poudre}$ = 497°C. L'analyse DSC de cette composition suggère donc une cristallisation surfacique, et pourtant suite à un traitement thermique de 24h à 500°C sous air, aucune cristallisation n'avait été détectée et l'échantillon était demeuré parfaitement transparent (Figure IV-39) [16].

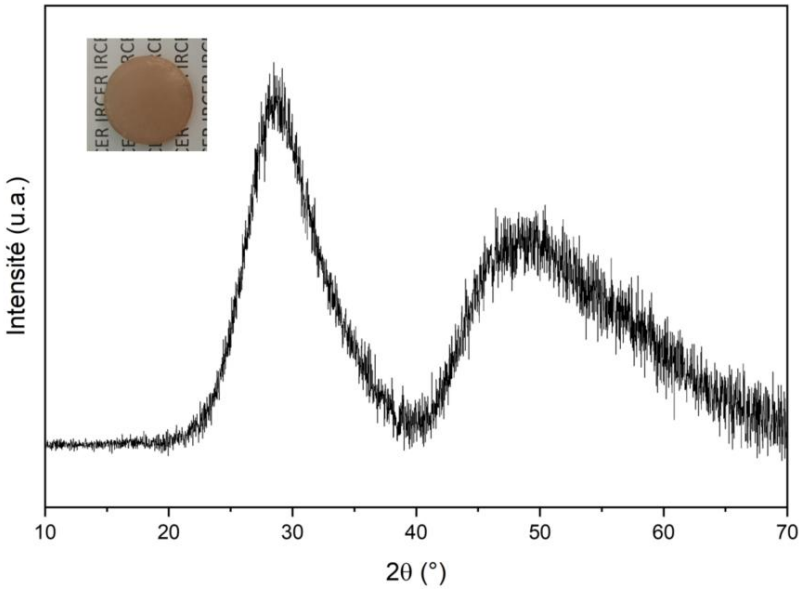


Figure IV-39 : Diagramme de diffraction des rayons X et photographie de la compositions 20TeO_2-50B_2O_3-30Bi_2O_3 traitée thermiquement à 500°C pendant 24h

Dans le cadre de la thèse, nous avons tenté de reproduire le même traitement thermique, ainsi qu'un autre traitement thermique à température plus basse (470°C) sur les pièces vitreuses de dimensions plus importantes sans, toutefois, parvenir à conserver la transparence de l'échantillon final. Il est à noter que cette perte de transparence peut être liée à une possible démixtion chimique (cf. Figure IV-37a-b, page 240) [16]. C'est pourquoi, nous avons pour l'heure mis de côté la question du traitement thermique (qu'il faudra résoudre) pour nous concentrer sur les premières mesures qui seront réalisées uniquement sur les verres parents.

Dans le cas de la composition 75TeO_2-12,5Nb_2O_5-12,5Bi_2O_3, les courbes du verre sous forme de massif et sous forme pulvérulente sont similaires, ce qui indique que la cristallisation est volumique. Le verre présente une température de transition vitreuse environ égale à 390°C et deux pics de cristallisation : le premier à 455°C et le deuxième à 510°C. La Figure IV-38 est extraite de [190], mais il convient de noter que nous avons mesuré strictement les mêmes DSC.

IV.4.3. Caractérisations envisagées pour évaluer la capacité d'atténuation des rayonnements ionisants de nos verres

La Figure IV-40 montre la représentation schématique du dispositif expérimental qui sera utilisé pour les mesures d'atténuation contre les rayonnements ionisants. Le dispositif se compose d'une source radioactive émettant des rayons γ (américium Am-241 ou cobalt Co-57) et d'un détecteur à scintillation NaI(Tl) qui mesure le rayonnement transmis. Pour améliorer le rapport signal/bruit, la source est logée dans une structure blindée en plomb qui permet de confiner l'émission de rayonnement dans un trajet collimaté et dirigé vers le détecteur. Afin de protéger les opérateurs, mais aussi de réduire davantage les rayonnements diffusés et réaliser des mesures d'atténuation avec précision, des blindages (de 5 mm d'épaisseur) ont été également été placés entre la source et le détecteur. Le verre étudié (et représenté par un

Licence CC BY-NC-ND 4.0

disque vert sur le schéma de la Figure IV-40) est positionné entre la source radioactive et le détecteur à scintillation. La mesure consiste à enregistrer le nombre de coups par seconde en fonction de l'épaisseur du blindage au plomb, ce qui permet une analyse détaillée du comportement d'atténuation. Au préalable, le dispositif est calibré en mesurant l'intensité de la source de rayonnement sans aucun blindage afin d'établir une base de référence pour les calculs ultérieurs [373].

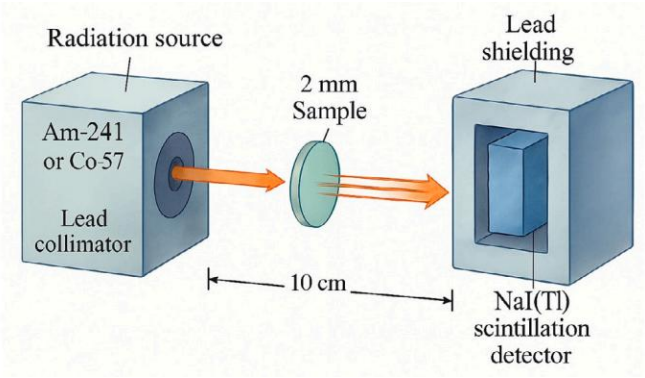


Figure IV-40 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de blindage contre les rayonnements ionisants [373]

IV.5. Conclusion sur l'étude du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO

Le domaine vitreux du diagramme ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO a tout d'abord été étudié en utilisant la méthode de fusion-trempe. Le domaine d'instabilité correspondant à une séparation de phases a également été mis en évidence. L'étude du système ternaire s'est par la suite focalisée sur quelques compositions d'intérêt avec plusieurs objectifs :

- celui d'étudier plus en détail le phénomène de démixtion chimique,
- et celui de déterminer la nature des phases cristallines pouvant apparaître après un traitement thermique, et ce, dans le but d'élaborer de nouvelles vitrocéramiques idéalement transparentes.

L'étude des compostions d'intérêt du système ternaire s'est principalement concentrée sur les verres de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (n°3) et $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (n°4) se situant dans la zone de démixtion. Les observations au MET ont permis de mettre en évidence le phénomène de séparation de phases, initialement présente dès la coulée du verre, *via* la présence de petits nodules distribués de manière homogène au sein de la matrice vitreuse. Néanmoins, la tension d'accélération des électrons étant trop élevée (200kV), le verre et les entités réagissent sous le faisceau d'électrons ce qui rend difficile l'étude de ces nodules. L'étude de la microstructure et l'analyse chimique doivent être poursuivies en utilisant un autre microscope MET qui opère avec une tension plus basse. Pour cela, nous prévoyons de travailler en collaboration avec Cécile Genevois du CEMHTI d'Orléans, où un microscope électronique en transmission ARM (Atomic Resolution Microscope) peut opérer sous une tension de 80 kV. Ce type de microscope ARM est, en outre, équipé d'un détecteur EELS (Electron Energy Loss Spectrocopy) qui pourrait nous permettre d'accéder à l'information cruciale de la répartition spatiale du bore. Par ailleurs, il est important de noter pour le verre n°4 que le phénomène de séparation de phases se produit à différentes échelles spatiales (nanoscopique et micro/macroscopique), et que ce dernier n'est pas similaire dans tout le volume. En effet, deux types de zones sont distinguables : une première zone « *hétérogène* »

Licence CC BY-NC-ND 4.0

où la démixtion est visible au microscope optique (et par conséquent au MEB) et une seconde zone « *homogène* » où elle est seulement visible au MET.

Le phénomène de séparation de phase a également été mis en évidence au MET dans le verre de composition $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO (n°5) avec la présence de nodules distribués de manière homogène. Un essai de traitement thermique à 480°C a permis d'obtenir un échantillon transparent avec la cristallisation toutefois surfacique de la phase α-TeO_2 et d'une (ou plusieurs) phase(s) inconnue(s). Il est nécessaire de continuer les investigations au sein de cette composition afin de mieux comprendre le phénomène de démixtion dans le verre avant et après traitement thermique.

Au contraire des autres compositions, le verre de composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO (n°21), localisée dans le diagramme en dehors de la zone de démixtion, ne semble pas présenter pas de phénomène de séparation de phases. Des essais de traitement thermique à 465°C (avec différentes durées de palier) ont permis de cristalliser ce qui pourrait ressembler à la phase $Ba_3Te_4O_{11}$ (proche chimiquement de $BaTeO_3$). Néanmoins, des investigations supplémentaires seront nécessaires afin de confirmer ou d'infirmer la formation de cette phase dont il est fait peu mention dans la littérature. Il serait aussi intéressant de caractériser les propriétés physiques (notamment diélectriques) de tels objets vitrocéramiques.

Enfin, une étude a été démarrée sur les compositions vitreuses $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ [16] et $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ [22] afin de caractériser à terme leur capacité d'atténuation pour des applications de protection contre les radiations ionisantes et notamment contre les radiations γ.

Davantage de perspectives liées à ces travaux seront dressées dans la conclusion de ce manuscrit.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans la poursuite des travaux menés au laboratoire IRCER concernant l'élaboration et la caractérisation de verres, vitrocéramiques et céramiques à base d'oxyde de tellure pour des applications principalement dans le domaine de l'optique. La première partie des travaux s'est consacrée à la synthèse de nouvelles poudres et céramiques massives appartenant à la famille des grenats tellurates. La deuxième partie des travaux s'est concentrée sur l'élaboration et la caractérisation de nouvelles vitrocéramiques borotellurites à partir d'un mécanisme de séparation de phases. Les conclusions principales de ce travail de thèse sont développées ici, et quelques perspectives à ces travaux sont également présentées : ces dernières sont mises en évidence dans le texte par une police en italique.

Le **Chapitre II** s'est intéressé plus particulièrement à l'étude de la synthèse de poudres céramiques de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation inverse, à température ambiante. La co-précipitation inverse est une méthode simple, robuste et peu coûteuse qu'on peut qualifier de durable et respectueuse de l'environnement. De plus, afin de favoriser la formation de la phase visée, $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, nous avons montré qu'il était nécessaire de maintenir le pH du mélange réactionnel à une valeur égale à 9,0 par des ajouts d'ammoniaque NH_4OH réguliers. Dans tous les cas, le grenat tellurate de structure yafsoanite, malgré sa composition multi-élément et sa structure cristallographique complexe, est produit sous sa forme cristalline à température ambiante. Ceci constitue un des résultats remarquables de la thèse, car pour d'autres matériaux à structure grenat tels que le YAG par exemple, il est systématiquement nécessaire de procéder à une étape de calcination post-synthèse afin d'élaborer une poudre monophasée cristallisée.

Le grenat tellurate a, dans un premier temps, été synthétisé à partir d'une solution aqueuse cationique de nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$, introduits respectivement dans un rapport stœchiométrique (3:3:2), et d'une solution précipitante d'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3). L'utilisation de NH_4HCO_3 promeut la formation de la phase secondaire $CaCO_3$ qui se retrouve mélangée avec la phase prépondérante $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. Des étapes de calcination sous air au-delà de 800°C permettent toutefois de décomposer la calcite et d'obtenir la yafsoanite quasiment pure, avec seulement des traces infimes de la phase Ca_3TeO_6 [298].

En remplaçant NH_4HCO_3 par une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH, nous évitons la formation de ces phases secondaires est alors évitée et le grenat est obtenu avec un état de pureté satisfaisant. Le procédé permet de produire une poudre présentant des agglomérats homogènes de quelques micromètres, composés donc de particules primaires cristallines et nanométriques. Cependant, un « *flash* » de calcination à 725°C pendant 15 minutes est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse que sont les traces résiduelles de solvants, les molécules physisorbées et les espèces chimisorbées. Cette étape de calcination permet par la même occasion à la poudre d'être apte pour la mise en forme par frittage SPS. Les caractérisations réalisées sur la poudre calcinée montrent, en outre, que cette dernière est monophasée, et qu'elle présente une très bonne qualité cristalline ainsi qu'une répartition granulométrique submicronique.

Il convient, par ailleurs, de mentionner que le rendement réactionnel du procédé est très bon, puisqu'il dépasse 85%, et que le procédé est suffisamment robuste pour autoriser une montée en échelle partielle et une production de 15 g de poudre par synthèse.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Nous avons également montré que l'emploi de précurseurs inorganiques de type chlorure ou acétate n'était pas envisageable car le grenat est alors obtenu avec des phases secondaires telles que la dagenaisite Zn_3TeO_6 et/ou la phase $CaTe_2O_5$. La voie nitrate demeure donc la voie privilégiée permettant d'obtenir une poudre pure.

Enfin, rappelons que l'étude protométrique de la neutralisation des précurseurs a permis de préciser la nature de certaines réactions mises en jeu lors de la formation de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, et qu'elle a notamment révélé l'existence d'une synergie singulière en solution aqueuse entre les cations Ca^{2+}, Zn^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$.

Ainsi, en termes de diverses perspectives sur ce chapitre, afin de mieux comprendre les éventuels mécanismes de condensation se déroulant au sein de la solution cationique, il est envisagé de réaliser des mesures de spectroscopie RAMAN in situ sur les solutions suivantes :

- *trois solutions différentes correspondant aux cas où l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ est seul, où le précurseur de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ est seul et enfin où le précurseur de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$,*
- *deux solutions différentes préparées avec un mélange $Te(OH)_6$ et $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, puis avec un mélange $Te(OH)_6$ et $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$,*
- *enfin, la solution cationique employée pour les synthèses, et qui contient donc simultanément les trois précurseurs.*

Il reste encore à élucider pleinement la nature de la perte de masse observable au-delà d'une température de 800°C sur la courbe d'analyse thermique ATG-ATD (cf. Figure II-36). Si un important travail a déjà été mené sur l'optimisation des paramètres de synthèse tels que le durée de maturation et la concentration de la solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH, il convient d'investiguer dans le détail l'influence d'autres paramètres tels que le taux d'humidité de la salle, l'ancienneté des précurseurs utilisés et la procédure d'agitation (vitesse notamment) de la suspension lors de la synthèse et de la maturation.

Enfin, d'autres essais ont été réalisés au sein du laboratoire IRCER afin d'obtenir un autre grenat tellurate de composition $Na_3Al_3Te_2O_{12}$ (cf. Annexe B) ou encore une phase diélectrique pérovskite double de tellurate de zinc et d'alcalino-terreux de formule générale M_2ZnTeO_6 (avec M = Sr, Ca) par co-précipitation inverse. En ce qui concerne le grenat tellurate $Na_3Al_3Te_2O_{12}$, les premiers essais, réalisés à partir des solutions tampons préparées avec de l'acide 2-(N-morpholino)ethanosulfonique (MES) ou NH_4NO_3/NH_4OH, ne permettent pas d'obtenir la phase visée et seule la phase Al_2TeO_6 est formée. Il est envisagé d'utiliser la soude NaOH en tant que solution précipitante pour tenter ainsi d'incorporer le sodium dans le réseau et obtenir la phase $Na_3Al_3Te_2O_{12}$. Dans le cas de la pérovskite double de tellurate de zinc et d'alcalino-terreux, les premiers essais montrent que la phase Sr_2ZnTeO_6 est obtenue avec des phases secondaires, dont notamment la dagenaisite Zn_3TeO_6. Il est envisagé de travailler sur l'optimisation des conditions de synthèse et de la même manière que pour $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, réaliser une étude protométrique pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Le **Chapitre III** explore plusieurs aspects technologiques concernant la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, tels que le dopage sur le site du calcium par des ions de terres rares Ce^{3+}, la substitution sur le site du zinc avec des métaux de transitions (Co^{2+}, Ni^{2+} et Cu^{2+}) et la mise en forme de la poudre en mode 2D par Aerosol Deposition Method (ADM) et en mode 3D par frittage SPS.

Tout d'abord, la yafsoanite a été dopée, sur le site du calcium, avec des ions de terres rares Ce^{3+} (Na^+ est utilisé pour la compensation de charge) qui présentent une émission de lumière

Licence CC BY-NC-ND 4.0

dans le jaune sous une excitation proche UV. L'objectif est d'obtenir un luminophore émettant dans le jaune pour des applications d'émission de lumière blanche. Pour obtenir la phase $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$, deux stratégies de dopage ont été testées. La première stratégie consiste à doper le grenat dès sa formation en intégrant le précurseur $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ à la solution cationique qui est ensuite co-précipitée. La seconde stratégie consiste à synthétiser par co-précipitation un grenat déficitaire puis de le mélanger avec du cérium métallique Ce^0 afin de provoquer le dopage par réaction à l'état solide. Quel que soit le précurseur utilisé, la phase visée est obtenue avec des phases secondaires correspondant à l'oxyde de zinc ZnO et au dioxyde de cérium CeO_2. Néanmoins, le dopage avec Ce^0 permet de limiter la quantité de CeO_2 présente dans la poudre. *Afin d'éliminer la quantité de CeO_2 dans la poudre dopée à partir $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, il peut être envisagé de diminuer drastiquement la durée de maturation de la suspension, qui se déroule habituellement à température ambiante pendant 24h et éviter une éventuelle oxydation de Ce^{4+}. De la même manière que pour la poudre brute, une étude en vue de déterminer la durée de maturation idéale devra donc être menée.*

En ce qui concerne les propriétés optiques de luminescence, les bandes d'émission et d'excitation sont respectivement proches de 520 nm et de 375 nm. Nos résultats montrent que la lumière émise se situe bien aux longueurs d'onde du jaune-vert, ce qui est proche de l'objectif que nous nous étions fixés pour cette thèse avec le dopage par les ions Ce^{3+}. De plus, nos résultats semblent assez nettement indiquer que l'efficacité de luminescence est supérieure pour les échantillons dopés à partir du précurseur de nitrate de cérium hydraté. Dans le cas du Ce^0, la bande du spectre d'excitation apparaît d'ailleurs plus large, ce qui suggère également que le phénomène de photoluminescence n'est pas optimal pour cette poudre. En outre, la présence de la phase ZnO, qui présente également la propriété d'émission de lumière dans le vert, contribue probablement elle aussi à la luminescence globale observée.

Un important travail reste à mettre en place afin d'obtenir des poudres dopées Ce^{3+} monophasées (sans présence de CeO_2 ni de ZnO) susceptibles de posséder des propriétés d'émission de lumière performantes (forte efficacité quantique). L'utilisation d'autres ions comme dopants tels que Bi^{3+} (r_{Bi3+} = 117 pm), Eu^{2+} (r_{Eu2+} = 125 pm) et Eu^{3+} (r_{Eu3+} = 107 pm) qui présentent respectivement des propriétés de luminescence dans le jaune [15,374]*, dans le bleu* [375] *et dans le rouge* [11]*, pourrait aussi être envisagée.*

Dans ce chapitre, des essais de substitution sur le site du zinc par du cobalt Co^{2+} ont également été menés. Les résultats ont montré qu'il était tout à fait possible d'obtenir les phases $Ca_3Zn_{3-x}Co_xTe_2O_{12}$ (avec x = 2, 1, 0,75, 0,6, 0,5 et 0,3) et, par conséquent des poudres de différentes teintes bleues en utilisant la co-précipitation inverse. Le seul essai mentionné jusqu'ici dans la référence de Kasper [10] pour obtenir la phase $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ était réalisé par réaction à l'état solide. Dans nos travaux, toutes les compositions synthétisées présentent la phase secondaire $CoZn_2TeO_6$ sauf pour la composition $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ qui est monophasée lorsque la poudre est calcinée sous vide partiel. Les essais réalisés avec le nickel Ni^{2+} et la cuivre Cu^{2+} pour élaborer les compositions $Ca_3Zn_{2,7}Ni_{0,3}Te_2O_{12}$ et $Ca_3Zn_{2,7}Cu_{0,3}Te_2O_{12}$ ont également permis d'obtenir de nouveaux pigments colorés. Il est à noter que ces poudres possèdent très peu de phases secondaires et *il serait donc intéressant de les calciner sous vide partiel pour vérifier qu'il est bien possible d'obtenir des poudres monophasées avec des teintes différentes, à l'instar de ce qui a été observé pour la composition $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$. De plus, dans l'objectif d'obtenir des pigments inorganiques non toxiques avec une large variété de couleurs, il serait intéressant de faire des essais de substitution avec d'autres métaux de transition tels que l'ion Fe^{2+} (r_{Fe2+} = 64 pm) ou l'ion Mn^{2+} (r_{Mn2+} = 66 pm). Ces essais pourraient alors permettre d'obtenir des poudres colorées*

Licence CC BY-NC-ND 4.0

orangées ou violettes [376]*, voire rouges (couleur très recherchée pour des applications de niche dans le luxe).*

Enfin, l'étude s'est consacrée à la mise en forme de la poudre par Aerosol Deposition Method (ADM) et par frittage SPS. En ce qui concerne la mise en forme par ADM, les résultats ont montré qu'il est tout à fait possible de déposer la poudre brute à température ambiante sans dégrader la cristallinité de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, ni détériorer le substrat en verre. *L'objectif, par la suite, sera d'améliorer l'uniformité et l'adhérence des dépôts. Des tests de dépôt en utilisant cette fois de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes pourraient être également intéressants. De plus, il serait pertinent de mettre en place un équipement (tamis, buse, tuyaux pour relier la table vibrante à la chambre de dépôt) spécifique aux tests concernant $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ afin d'éviter toute pollution du dépôt.*

Dans le cas de la mise en forme par frittage SPS, il a été possible d'aboutir à une céramique translucide, présentant un taux de densification égale à 98,1% et une transmission optique de 80,5%, relativement proche de la transmission optique théorique égale à 84,8%. Il est néanmoins nécessaire de travailler davantage sur les conditions de synthèse et sur les conditions du frittage SPS afin de garantir des frittages reproductibles et escompter tendre vers l'élaboration systématique de céramiques translucides. *Il est envisagé d'investiguer l'influence du séchage de la poudre qui se fait habituellement à l'aide d'une étuve classique ou d'une étuve climatique. Le séchage par lyophilisation (freeze-drying process) pourrait se révéler particulièrement intéressant. Cette technique consiste à pulvériser la suspension après co-précipitation sous forme de gouttelettes dans l'azote liquide, puis à sécher les granules gelés par lyophilisation pour obtenir une poudre avec une répartition homogène des grains. Il sera enfin nécessaire de travailler sur les conditions de frittage pour arriver à terme à obtenir une céramique transparente.*

Enfin, le **Chapitre IV** s'intéresse à l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques borotellurites appartenant au système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO et présentant un domaine de séparation de phases. Dans un premier temps, en procédant par fusion-trempe, le diagramme ternaire a été investigué afin de déterminer l'étendue du domaine vitreux ainsi que celle du domaine de séparation de phases. Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, la fusion est réalisée dans un creuset en platine à l'aide d'un four électrique au sein duquel la température du mélange est portée à 900°C pendant 30 minutes. Une agitation du creuset, toutes les 15 minutes, permet de faciliter l'homogénéisation du mélange et d'éviter au maximum les bulles d'air causés par le dégagement de H_2O et surtout de CO_2.

Ce chapitre s'est ensuite porté sur l'étude de quatre compositions d'intérêt : $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (verre n°3), $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (verre n°4), $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO (verre n°5) et $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO (verre n°21), dont les trois premières se positionnent à l'intérieur du dôme d'immiscibilité responsable la séparation de phases. Les résultats ont montré que la maîtrise du procédé de fusion-trempe n'est pas totale car les échantillons élaborés ne sont pas reproductibles. En effet, les verres arborent différentes teintes et apparaissent inhomogènes à l'échelle macroscopique. De plus, nous avons montré que la séparation de phases était observable à différentes échelles. Elle est parfois presque visible à l'œil pour les échantillons inhomogènes et souvent observable au moyen d'un microscope optique (comme pour le verre n°4) ainsi que par MET. Cette dernière technique d'observation a permis de montrer que la séparation de phases intervenait sous la forme de la distribution homogène de nodules au sein d'une matrice vitreuse. Nous avons également pu constater que, du fait de la tension d'accélération trop élevée, il était difficile d'acquérir des images MET ou de réaliser

Licence CC BY-NC-ND 4.0

une analyse chimique locale par sonde EDS des verres car ces derniers réagissaient sous le faisceau d'électrons. En ce qui concerne le verre n°21, qui se situe en dehors du domaine de séparation de phases, l'objectif était de cristalliser une ou plusieurs phases présentant des propriétés diélectriques. L'indexation des pics de Bragg a montré que la phase cristallisée correspondait à $Ba_3Te_4O_{11}$ chimiquement assez proche de $BaTeO_3$.

En termes de perspectives associées à ce chapitre, nous pouvons proposer en premier lieu de travailler sur le procédé de fusion-trempe dans le but de garantir la reproductibilité de l'aspect visuel des échantillons élaborés. Afin d'éliminer totalement les bulles qu'on peut parfois encore observer dans les verres malgré le soin apporté lors de l'homogénéisation du mélange en fusion, il peut être envisagé d'effectuer un traitement en deux étapes : (1) le mélange des précurseurs sous forme pulvérulente sera chauffé jusqu'à un palier à une température inférieure à la température de fusion, par exemple à 600°C, afin de permettre à la vapeur d'eau et au gaz CO_2 de se dégager progressivement, puis (2) l'étape de fusion sera alors réalisée.

Nous savons que les verres borotellurites sont thermodynamiquement instables lorsqu'ils sont irradiés par le faisceau d'électrons du MET (tension d'accélération égale à 200 kV) ce qui rend l'étude concernant la séparation de phases difficile. Afin de pouvoir réaliser des analyses chimiques locales par sonde EDS et ainsi de mieux caractériser la microstructure des verres, il est préconisé d'utiliser un microscope MET opérant à une tension d'accélération nettement plus faible : nous prévoyons donc de réaliser cette étude en collaboration avec le CEMHTI à Orléans qui possède un microscope fonctionnant sous une tension d'accélération de 80 kV. Un important travail devra être mené par la suite afin d'investiguer le phénomène de séparation de phases se produisant dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO.

Par ailleurs, nous rappelons que l'idée directrice de ces travaux est d'utiliser la micro/nanostructure gabarit du verre démixé pour pouvoir ensuite élaborer des vitrocéramiques, à l'aide d'un traitement thermique de cristallisation partielle. Ces dernières se caractériseraient alors par la présence d'une (ou de) phase(s) cristalline(s) possédant des propriétés physiques d'intérêt (par exemple des propriétés diélectriques améliorées ou encore des propriétés optiques non linéaires de 2nd ordre). Sur ce volet, l'objectif ultime serait de se focaliser sur les propriétés optiques et de chercher à obtenir des vitrocéramiques transparentes.

Enfin, à la fin de ce chapitre, une étude en lien avec les systèmes ternaires TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3 a été débutée dans le but d'évaluer l'écrantage aux radiations ionisantes de matériaux (boro)tellurites. Pour de telles applications d'écrantage, des compositions élaborées au sein du ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO, et notamment des compositions issues de la zone de démixtion chimique, s'avéreraient également pertinentes.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Annexes

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Annexes

Annexe A. Nucléation

La Figure A-1 illustre graphiquement l'évolution de l'enthalpie libre du système dans le cas d'une nucléation homogène lors du passage de l'état initial métastable à l'état final et l'évolution du travail de formation de germes W, de la tension superficielle de l'interface solide-liquide et de l'enthalpie libre volumique ΔG_v en fonction de la taille r des germes (cf. Section I.2.1.3.1, page 43).

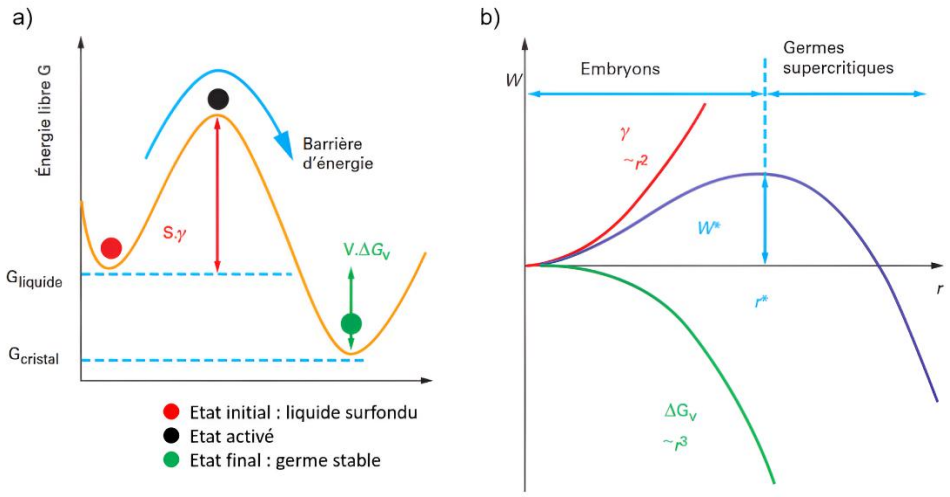


Figure A-1 : (a) Représentation schématique illustrant le passage de l'état initial métastable (liquide surfondu) à l'état final de germe stable dans le cas d'une nucléation homogène. (b) Évolution du travail de formation W, de la tension superficielle de l'interface solide-liquide γ et de l'enthalpie libre volumique ΔG_v en fonction de la taille r des germes dans le cas d'une nucléation homogène [172]

Le travail de formation W permet d'exprimer l'énergie nécessaire à la formation d'un germe comme ci-après :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \tag{A.1}$$

où γ est la tension superficielle de l'interface solide-liquide. Dans cette expression, le terme $4\pi r^2 \gamma$ correspond à la variation d'enthalpie libre due à la formation d'une interface entre les deux phases (opération indispensable afin de paramétrer l'apparition d'un germe et modéliser la nucléation) et le terme $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ à la variation de l'enthalpie libre due au passage des molécules d'une phase à l'autre. Ce dernier terme est favorable à la nucléation. L'évolution de chaque terme ainsi que du travail de formation W est illustrée Figure A-1b.

Pour croître, les germes ou *nuclei* doivent atteindre une certaine taille critique r^*. Si la taille du germe est inférieure à r^*, ce dernier est instable et un faible changement peut le conduire à sa dissolution dans le liquide surfondu. La dérivée première $\frac{dW}{dr} = 0$ permet de déterminer les expressions du rayon critique ainsi que le travail de formation maximum W^* nécessaire à l'apparition d'un germe sphérique :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \; et \; W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v} \tag{A.2}$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

La nucléation hétérogène induit une diminution de l'énergie de surface et de ce fait une diminution du travail de formation W. Les germes vont se former sur des sites préférentiels tels que les interfaces, les surfaces ou les impuretés présentes dans le verre. Elle peut également être initiée par des agents nucléants ou par immiscibilité. La cristallisation peut être soit volumique soit surfacique [85]. La barrière énergétique à franchir est abaissée et il est plus facile d'obtenir des germes stables (Figure A-2).

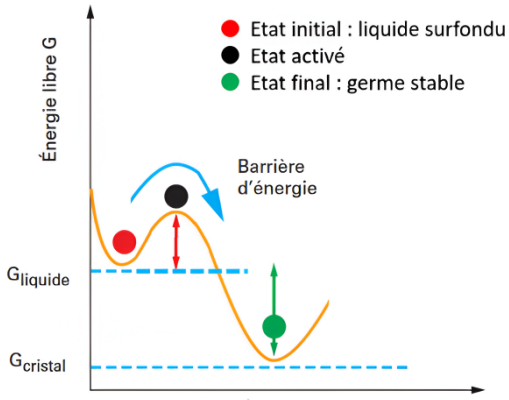


Figure A-2 : Représentation schématique illustrant le passage de l'état initial métastable (liquide surfondu) à l'état final de germe stable dans le cas d'une nucléation hétérogène [172]

Contrairement au modèle de la nucléation homogène dans lequel les germes sont considérés sphériques, le modèle de la nucléation hétérogène se propose de considérer les germes comme des calottes sphériques où θ est l'angle de contact formé entre le germe et le catalyseur (cf. Figure I-16, page 45). Il est nécessaire de prendre en compte deux autres termes d'énergie de surface correspondant à l'interface catalyseur-germe et catalyseur liquide en plus de celle de l'interface solide-liquide. Le travail de formation W pour une nucléation hétérogène dépend désormais de l'angle de contact, défini par le facteur multiplicatif Φ compris entre 0 et 1.

$$W_{hétérogène} = W_{homogène} \times \Phi \; avec \; \Phi = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \qquad (A.3)$$

où $W_{hétérogène}$ et $W_{homogène}$ sont respectivement les travaux de formation dans le cas de nucléation hétérogène et homogène et Φ l'angle formé entre le germe et le catalyseur.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Annexe B. Synthèse d'un autre grenat tellurate : $Na_3Al_3Te_2O_{12}$

En parallèle des synthèses de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ en utilisant les voies chlorure et acétate, des essais préliminaires pour synthétiser un autre grenat tellurate de composition $Na_3Al_3Te_2O_{12}$ par la méthode de la co-précipitation inverse sont réalisés.

La solution cationique est préparée à partir de nitrate d'aluminium nonahydraté $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (Thermo Fischer Scientific, 99,999%), de nitrate de sodium $NaNO_3$ (Sigma Aldrich, 99,0%) et d'acide orthotellurique $Te(OH)_6$. Les concentrations choisies pour les cations Al^{3+}, Na^+ et Te^{6+} sont respectivement égales à 0,75 mol.L^{-1}, 0,75 mol.L^{-1} et 0,5 mol.L^{-1}. Les précurseurs cationiques sont dissous dans 20,0 mL d'eau osmosée. Le mélange est, par la suite, agité et homogénéisé à température ambiante. La solution tampon utilisée est un mélange de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et d'ammoniaque NH_4OH. La synthèse est réalisée pour une valeur de pH optimisé égale à 9,0. À la fin de la synthèse, la poudre brute obtenue est blanche. Celle-ci est par la suite calcinée à 725°C pendant 15 minutes. Les poudres brute et calcinée sont analysées en DRX (Figure A-3a). Les résultats montrent que la poudre obtenue est amorphe et qu'il est nécessaire de la calciner afin de faire apparaître les pics de cristallisation. Par ailleurs, les pics ne correspondent pas à la phase visée $Na_3Al_3Te_2O_{12}$ mais à la phase Al_2TeO_6 (PDF 00-015-0689).

Il est important de noter que le minimum de solubilité de l'aluminium en solution aqueuse est obtenu pour une valeur de pH égale à 5,1 [210]. La poudre est alors synthétisée une nouvelle fois pour une valeur de pH optimisé égale à 6,5. Dans ce cas-ci la solution tampon est préparée à partir de l'acide 2-(N-morpholino)ethanosulfonique (MES) (Sigma Aldrich, 99,5%). La caractérisation des poudres brute et calcinée en DRX montre les mêmes résultats que précédemment (Figure A-3b). La poudre brute est amorphe et il est nécessaire de calciner la poudre afin d'observer les pics de cristallisation qui correspondent également à la phase Al_2TeO_6 (PDF 00-015-0689). Il est à noter que les pics de cristallisation de la poudre calcinée synthétisée à un pH = 6,5 (Figure A-3b) sont mieux définis.

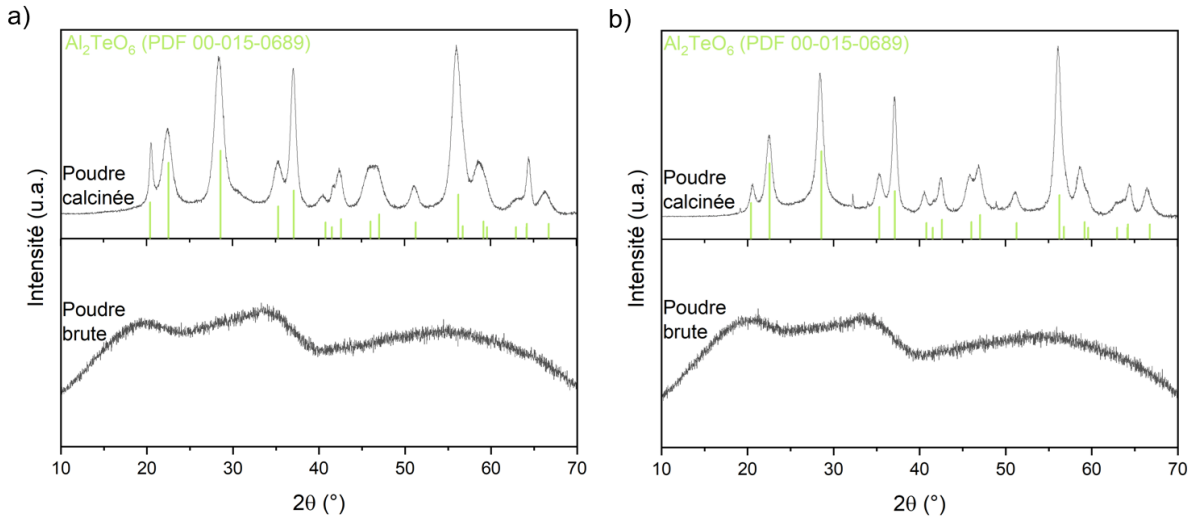


Figure A-3 : Diffractogrammes des rayons X des poudres brutes et calcinées à 725°C pendant 15 minutes synthétisées à un pH = 9,0 (a) et un pH = 6,5 (b)

Pour conclure, des essais de synthèse de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par voie liquide en utilisant les voies chlorure et acétate ont été réalisés. Les résultats montrent que la phase visée est obtenue avec des phases secondaires qui sont la dagenaisite Zn_3TeO_6 pour les voies chlorure et acétate et la phase $CaTe_2O_5$ seulement pour la voie acétate. Enfin, un autre grenat tellurate

Licence CC BY-NC-ND 4.0

de composition $Na_3Al_3Te_2O_{12}$ a été synthétisé par la méthode de la co-précipitation inverse à des valeurs de pH optimisé égales à 9,0 (avec la solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH) et 6,5 (avec l'acide 2-(N-morpholino)ethanosulfonique (MES)). Les résultats montrent que les poudres synthétisées nécessitent une étape de calcination afin d'être cristallisées et la phase visée $Na_3Al_3Te_2O_{12}$ n'est pas formée. En effet, les pics de cristallisations correspondent à la phase Al_2TeO_6.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Annexe C. Calcul de la simulation de la neutralisation dans le cas de l'acide orthotellurique

Afin d'analyser le comportement de l'acide orthotellurique (extrapolable à tout autre soluté) en solution aqueuse, une simulation de la neutralisation peut être réalisée. Pour obtenir le tracé des courbes simulées de suivi pH-métrique et de spéciation des différentes espèces, il est nécessaire de prendre en compte les constantes thermodynamiques de chacun des équilibres (cf. Section II.2.1, page 85) à l'œuvre ainsi que l'expression de la loi d'action des masses, de la conservation de la matière et de l'électroneutralité du mélange réactionnel.

Conservation de la matière et dilution :

$$C_0\left(\frac{V_0}{V_0+V}\right) = [Te(OH)_6]_{eq} + [TeO(OH)_5^-]_{eq} + [TeO_2(OH)_4^{2-}]_{eq} \quad (A.4)$$

où C_0 (C_0 = 0,10 mol.L^{-1}) et V_0 (V_0 = 30,0 mL) sont respectivement la concentration et le volume de la solution aqueuse préparée avec de l'acide orthotellurique au début de la neutralisation.

Électroneutralité :

$$[Na^+]_{eq} + [H^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} + [TeO(OH)_5^-]_{eq} + [TeO_2(OH)_4^{2-}]_{eq} \quad (A.5)$$

Constantes d'acidité et K_e :

$$K_{a1} = \frac{[TeO(OH)_5^-]_{eq}[H^+]_{eq}}{[Te(OH)_6]_{eq}} = 10^{-7,7} \quad (A.6)$$

$$K_{a2} = \frac{[TeO_2(OH)_4^{2-}]_{eq}[H^+]_{eq}}{[TeO(OH)_5^-]_{eq}} = 10^{-11,0} \quad (A.7)$$

$$K_e = [HO^-]_{eq}[H^+]_{eq} = 10^{-14,0} \quad (A.8)$$

Lors de la neutralisation, la soude qui est se situe dans la burette graduée est ajoutée goutte à goutte dans la solution aqueuse. Il est à noter que la concentration de l'agent précipitant est égale à 1,0 mol.L^{-1}. Au point d'équivalence, il est possible d'écrire :

$$\frac{C_0V_0}{1} = \frac{CV_e}{1} \quad (A.9)$$

Il est également possible d'exprimer $[Na^+]_{eq}$ en fonction de la concentration C et du volume V de la soude ainsi que du volume V_0 de la solution aqueuse préparée avec Te(OH)$_6$:

$$[Na^+]_{eq} = \frac{CV}{V_0+V} \quad (A.10)$$

Il est à noter que pour faciliter la compréhension des calculs suivants, il sera posé $[H^+]_{eq} = h$. À partir de l'Équation (A.4), il est possible d'exprimer la conservation de la matière en fonction des constantes d'acidité (Équation (A.11)).

$$C_0\left(\frac{V_0}{V_0+V}\right) = [Te(OH)_6]_{eq}\left(1 + \frac{[TeO(OH)_5^-]_{eq}}{[Te(OH)_6]_{eq}} + \frac{[TeO_2(OH)_4^{2-}]_{eq}}{[Te(OH)_6]_{eq}}\right)$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

$$\leftrightarrow C_0\left(\frac{V_0}{V_0+V}\right) = [Te(OH)_6]_{eq}\left(1+\frac{K_{a1}}{h}+\frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}\right) \quad (A.11)$$

À partir de l'Équation (A.11), il est alors possible d'exprimer α_0, α_1 et α_2 qui correspondent respectivement au pourcentage à un pH donné des espèces $Te(OH)_6$, $TeO(OH)_5^-$ et $TeO_2(OH)_4^{2-}$.

$$\alpha_0 = \frac{[Te(OH)_6]_{eq}}{C_0\left(\frac{V_0}{V_0+V}\right)} \leftrightarrow \alpha_0 = \frac{1}{\left(1+\frac{K_{a1}}{h}+\frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}\right)} \quad (A.12)$$

$$\alpha_1 = \frac{[TeO(OH)_5^-]_{eq}}{C_0\left(\frac{V_0}{V_0+V}\right)} \leftrightarrow \alpha_1 = \frac{1}{\left(\frac{h}{K_{a1}}+1+\frac{K_{a2}}{h}\right)} \quad (A.13)$$

$$\alpha_2 = \frac{[TeO_2(OH)_4^{2-}]_{eq}}{C_0\left(\frac{V_0}{V_0+V}\right)} \leftrightarrow \alpha_2 = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}+\frac{h}{K_{a2}}+1\right)} \quad (A.14)$$

Enfin, il est possible d'exprimer l'Équation (A.5) en fonction de α_0, α_1 et α_2 et la constante K_e.

$$[Na^+]_{eq} + [H^+]_{eq} = \frac{K_e}{h} + \alpha_1\frac{C_0V_0}{V_0+V} + 2\alpha_2\frac{C_0V_0}{V_0+V}$$

$$\leftrightarrow CV + h(V_0+V) = \frac{K_e(V_0+V)}{h} + \alpha_1C_0V_0 + 2\alpha_2C_0V_0$$

$$\leftrightarrow CV + hV_0 + hV = \frac{K_eV_0}{h} + \frac{K_eV}{h} + (\alpha_1+2\alpha_2)CV_e$$

$$\leftrightarrow V\left(C+h-\frac{K_e}{h}\right) = V_0\left(\frac{K_e}{h}-h\right) + (\alpha_1+2\alpha_2)CV_e$$

$$\leftrightarrow V = \frac{1}{\left(C+h-\frac{K_e}{h}\right)}\left(V_0\left(\frac{K_e}{h}-h\right) + (\alpha_1+2\alpha_2)CV_e\right) \quad (A.15)$$

Le volume de soude V qu'il convient d'ajouter afin d'atteindre une valeur de pH donnée $(pH = -log(h))$ peut maintenant être calculé. L'obtention du jeu de données (V, pH) permet de tracer la courbe de neutralisation $pH = f(V)$ et par conséquent pour chaque valeur de pH (ou de h) et de volume V, de tracer les courbes de spéciation α_0, α_1 et α_2 selon les formules fournies.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Annexe D. Calculs pour obtenir la proportion et la fraction volumique de la calcite dans la poudre brute

L'analyse thermique ATG-ATD (cf. Figure II-22, page 112) présente trois zones distinctes. Dans cette annexe, on s'intéresse à la dernière zone, notée C, où il est observé une perte de masse évaluée à 1,4% qui correspond à la décomposition de la calcite $CaCO_3$ selon l'Équation (II.28). À partir de cette perte de masse et en considérant les masses molaires de CO_2 ($M(CO_2)$ = 44,01 g.mol^{-1}) et $CaCO_3$ ($M(CaCO_3)$ = 100,09 g.mol^{-1}), il est possible de déduire la proportion de la calcite dans la poudre brute.

a) Proportion de la calcite dans la poudre brute :

$$1{,}4 \times \frac{M(CaCO_3)}{M(CO_2)} = 1{,}4 \times \frac{100{,}09}{44{,}01} = 3{,}184\% \tag{A.16}$$

En tenant compte des densités relatives de la calcite $CaCO_3$ (ρ_{CaCO_3} = 2,71 g.cm^{-3}) et de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (ρ_{CZT} = 5,09 g.cm^{-3}), il est possible de déduire la fraction volumique de la calcite dans la poudre brute.

b) Fraction volumique de la calcite dans la poudre brute :

Soient x et y les fractions massiques de $CaCO_3$ et $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$. À partir de l'Équation (A.16), on peut déterminer les valeurs de x et y :

$$x = 0{,}03184 \tag{A.17}$$

$$y = 1 - x = 1 - 0{,}03184 = 0{,}96816 \tag{A.18}$$

On peut exprimer les fractions massiques de la calcite et de la yafsoanite en fonction de leur densité.

$$0{,}03184 = \frac{m_{CaCO_3}}{m_{totale}} = \frac{\rho_{CaCO_3} V_{CaCO_3}}{\rho_{CaCO_3} V_{CaCO_3} + \rho_{CZT} V_{CZT}} \tag{A.19}$$

$$0{,}96816 = \frac{m_{CZT}}{m_{totale}} = \frac{\rho_{CZT} V_{CZT}}{\rho_{CaCO_3} V_{CaCO_3} + \rho_{CZT} V_{CZT}} \tag{A.20}$$

$$\leftrightarrow \frac{V_{CaCO_3}}{V_{CZT}} = \frac{0{,}03184}{0{,}96816} \times \frac{\rho_{CZT}}{\rho_{CaCO_3}} = 6{,}17695 \times 10^{-2} \tag{A.21}$$

On sait que la somme de V_{CaCO_3} et V_{CZT} est égale à 1. Il est donc possible de déterminer la fraction volumique de calcite V_{CZT} dans la poudre.

$$V_{CZT} = 1 - V_{CaCO_3} \tag{A.22}$$

$$\leftrightarrow V_{CaCO_3} = 6{,}17695 \times 10^{-2} \times (1 - V_{CaCO_3})$$

$$\leftrightarrow 6{,}17695 \times 10^{-2} = V_{CaCO_3}(1 + 6{,}17695 \times 10^{-2})$$

$$\leftrightarrow V_{CaCO_3} = \frac{6{,}17695 \times 10^{-2}}{(1 + 6{,}17695 \times 10^{-2})} = 5{,}817 \times 10^{-2} = 5{,}8\% \tag{A.23}$$

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Production scientifique

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Production scientifique

Articles scientifiques

« *Synthesis of garnet tellurate powders by the coprecipitation: the case of yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$* »
Graziella Guy, Amandine Baillard, Dylan Jouglard, Anthony Ballestero, Ameni Gharzouni, Gaëlle Delaizir, Laurence Boyer, Yann Launay, Olivier Durand, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Jenny Jouin, Fabien Rémondière, Jean-René Duclère
Publié : Ceramics International, Volume 51, 33290-33300 (2025)

« *Coprecipitation of nanocrystalline $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ garnet tellurate powders: from the room temperature sustainable synthesis to the shaping of dense ceramics* »
Graziella Guy, Pierre Carles, Julie Cornette, Maggy Colas, Patrice Fondanèche, Gilles Guibaud, Etienne Laborde, Gaëlle Delaizir, Marion Gayot, Damien Passerieux, Olivier Tantot, Philippe Thomas, Jenny Jouin, Fabien Rémondière, Jean-René Duclère
En cours de rédaction

Communications orales

« ***Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation*** »

Graziella Guy, Amandine Baillard, Fabien Rémondière, Dylan Jouglard, Anthony Ballestero, Jenny Jouin, Ameni Gharzouni, Gaëlle Delaizir, Laurence Boyer, Olivier Durand, Patrice Fondanèche, Gilles Guibaud, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Jean-René Duclère

GFC Journées annuelles 2024, Saint-Etienne (France), 19-21 mars 2024

« ***New synthesis of tellurate ceramic powders at room temperature by the co-precipitation method*** »
Graziella Guy, Amandine Baillard, Fabien Rémondière, Dylan Jouglard, Anthony Ballestero, Jenny Jouin, Ameni Gharzouni, Gaëlle Delaizir, Laurence Boyer, Olivier Durand, Patrice Fondanèche, Gilles Guibaud, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Jean-René Duclère
Assemblée Générale IRCER, Limoges (France), 13 juin 2024

« ***Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation*** »

Graziella Guy, Amandine Baillard, Fabien Rémondière, Dylan Jouglard, Anthony Ballestero, Jenny Jouin, Ameni Gharzouni, Gaëlle Delaizir, Laurence Boyer, Olivier Durand, Patrice Fondanèche, Gilles Guibaud, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Jean-René Duclère

MaTV2L, Tours (France), 3-4 juillet 2024

Licence CC BY-NC-ND 4.0

« ***New synthesis of tellurate ceramic powders at room temperature by the co-precipitation method*** »
Graziella Guy, Amandine Baillard, Dylan Jouglard, Anthony Ballestero, Jenny Jouin, Ameni Gharzouni, Gaëlle Delaizir, Laurence Boyer, Olivier Durand, Patrice Fondanèche, Gilles Guibaud, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Fabien Rémondière, Jean-René Duclère
ECerS XIX, Dresde (Allemagne), 31 août-4septembre 2025

Présentations sous forme de posters

« ***Development of new barium borotellurite glasses and glass-ceramics*** »

Graziella Guy, Gaëlle Delaizir, Julie Cornette, Maggy Colas, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Jean-René Duclère

ECerS XVIII, Lyon (France), 2-6 juillet 2023

« ***Development of new barium borotellurite glasses and glass-ceramics*** »
Graziella Guy, Gaëlle Delaizir, Julie Cornette, Maggy Colas, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Jean-René Duclère
IWAC09, Limoges (France), 26-29 septembre 2023, *prix du meilleur poster*

« ***New synthesis of tellurate ceramic powders at room temperature by the co-precipitation method*** »
Graziella Guy, Amandine Baillard, Fabien Rémondière, Dylan Jouglard, Anthony Ballestero, Jenny Jouin, Ameni Gharzouni, Gaëlle Delaizir, Laurence Boyer, Olivier Durand, Patrice Fondanèche, Gilles Guibaud, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Jean-René Duclère
Journée IMPEO, Limoges (France), 30 mai 2024

« ***Development of new barium borotellurite glasses and glass-ceramics*** »
Graziella Guy, Gaëlle Delaizir, Vincent Couderc, Philippe Thomas, Fabien Rémondière, Jean-René Duclère
13th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Orléans (France), 24-27 septembre 2024

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Références bibliographiques

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Références bibliographiques

[1] M.-J. Hur, X.-F. Han, H.-G. Choi, K.-W. Yi, Crystal front shape control by use of an additional heater in a Czochralski sapphire single crystal growth system, J. Cryst. Growth 474 (2017) 24–30. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.078.

[2] V. Pishchik, L. A. Lytvynov, E. R. Dobrovinskaya, Sapphire: Material, Manufacturing, Applications, Springer US, Boston, MA, 2009. https://doi.org/10.1007/978-0-387-85695-7.

[3] G. Lakshminarayana, Y. Wang, J. Yoon, The role of co-dopant Ce^{3+} on the spectral properties of Dy^{3+} activated YAG single crystal for yellow green laser application, Opt. Mater. 150 (2024) 115252. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115252.

[4] S. Kostić, Z.Ž. Lazarević, V. Radojević, A. Milutinović, M. Romčević, N.Ž. Romčević, A. Valčić, Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals, Mater. Res. Bull. 63 (2015) 80–87. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033.

[5] C. Li, X. Li, Y. Wu, F. Zhang, H. Huang, Deformation mechanism and force modelling of the grinding of YAG single crystals, Int. J. Mach. Tools Manuf. 143 (2019) 23–37. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2019.05.003.

[6] L. B. Kong, Y. Z. Huang, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. L. Dong, D. Y. Tang, Transparent Ceramics, Springer International Publishing, Cham, 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18956-7.

[7] Z. Xia, A. Meijerink, Ce^{3+}-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 275–299. https://doi.org/10.1039/C6CS00551A.

[8] J. Ueda, S. Tanabe, (INVITED) Review of luminescent properties of Ce^{3+}-doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure, Opt. Mater.: X; 1 (2019) 100018. https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100018.

[9] D. Jarosch, J. Zemann, Yafsoanite: a garnet type calcium-tellurium(VI)-zinc oxide, Mineral. Petrol. 40 (1989) 111–116. https://doi.org/10.1007/BF01164321.

[10] H. M. Kasper, Preparation of $\{A_2^{3+}\}$ $[Te_2]$ (B_2^{3+})-garnets, Mater. Res. Bull. 3 (1968) 765–766. https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90045-7.

[11] S. Zhang, Y. Huang, L. Shi, X. Qiao, H. J. Seo, Synthesis, luminescence and crystallographic structure of Eu^{3+}-doped garnet-type yafsoanite $Ca_3Te_2(ZnO_4)_3$, Phys. B: Condens. Matter 404 (2009) 4136–4141. https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.07.179.

[12] F. Xie, J. Gu, D. Xu, Q. Xiong, J. Yang, X. Ou, D. Wen, A novel Eu^{3+} activated $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ tellurate red phosphor for white LEDs with high color stability and color purity, New J. Chem. 48 (2024) 9314–9321. https://doi.org/10.1039/D4NJ01281J.

[13] B. Deng, J. Chen, C.-S. Zhou, H. Liu, R. Luan, Photoluminescence properties of a Dy^{3+}, Na^{+}-activated yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ phosphor with excellent thermal stability, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 30 (2019) 17003–17010. https://doi.org/10.1007/s10854-019-02012-6.

[14] L. Zhang, S. Chen, S. Zhao, J. Guo, Q. Lv, H. Wang, B. Deng, G. Zhang, R. Yu, H. Geng, Thermal stability and luminescence of novel garnet-type yafsoanite $Ca_3Zn_3(TeO_6)_2$:Sm^{3+} phosphors for white LEDs, Ceram. Int. 47 (2021) 11887–11898. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.029.

[15] R. Cao, Z. Huang, B. Lan, L. Li, X. Yi, Z. Luo, C. Liao, J. Wang, Adjustable luminescence properties of Eu^{3+} and Bi^{3+} codoped $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ phosphor, Mater. Res. Bull. 152 (2022) 111851. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111851.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[16] M. Cholin, Vitrocéramiques de borotellurites de bismuth et céramiques d'oxydes de tellure type grenat pour des applications optiques, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2023.

[17] C. Eşin, I. Kabalcı, M.L. Öveçoğlu, G. Özen, Crystallization behaviour of (1−x)TeO_2–xBaO (x=0.10, 0.15 and 0.25 in molar ratio) glasses, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 1797–1800. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.075.

[18] Y. J. Cha, J. H. Kim, J.-H. Yoon, B. S. Lee, S. Choi, K. S. Hong, E. D. Jeong, T. Komatsu, H. G. Kim, Synthesis, electronic polarizability and β-BaB_2O_4 crystallization in BaO–B_2O_3–TeO_2 glasses, J. Non-Cryst. Solids 429 (2015) 143–147. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.010.

[19] A. K. Yakhkind, Tellurite Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 670–675. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13197.x.

[20] J. E. Stanworth, Tellurite Glasses, Nature 169 (1952) 581–582. https://doi.org/10.1038/169581b0.

[21] Y. Dimitriev, E. Kashchieva, Immiscibility in the TeO_2-B_2O_3 system, J. Mater. Sci. 10 (1975) 1419–1424. https://doi.org/10.1007/BF00540832.

[22] A. Bertrand, Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO_2 pour l'optique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2015.

[23] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, Ann. Phys. 322 (1905) 132–148. https://doi.org/10.1002/andp.19053220607.

[24] M. Planck, On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum, Verhandl. Dtsch. phys. Ges. 2 (1900) 237.

[25] A. Goldstein, A. Krell, Z. Burshtein, Transparent ceramics: materials, engineering, and applications, First edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2020.

[26] R. Boulesteix, A. Maitre, Céramiques transparentes - Caractéristiques générales et procédés de fabrication, Optique Photonique (2018). https://doi.org/10.51257/a-v1-e6418.

[27] R. Apetz, M. P. B. Van Bruggen, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 480–486. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x.

[28] N. Benameur, Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge, Université Lille 1, 2009.

[29] H. Scholze, Le verre : nature, structures et propriétés, 2nd ed., Institut du verre, 1980.

[30] J. Barton, C. Guillemet, Le verre: science et technologie, EDP sciences, Les Ulis, 2005.

[31] R. W. Boyd, Nonlinear optics, 3rd ed, Academic Press, Burlington, MA, 2008.

[32] R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck, Large second-order nonlinearity in poled fused silica, Opt. Lett. 16 (1991) 1732. https://doi.org/10.1364/OL.16.001732.

[33] C. Lasbrugnas, P. Thomas, O. Masson, J.C. Champarnaud-Mesjard, E. Fargin, V. Rodriguez, M. Lahaye, Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass, Opt. Mater. 31 (2009) 775–780. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.08.002.

[34] M. Soulis, J.-R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Dutreilh-Colas, P. Thomas, Second Harmonic Generation induced by optical poling in new TeO_2–Tl_2O–ZnO glasses, Materials Research Bulletin 45 (2010) 551–557. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.01.024.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[35] U. Österberg, W. Margulis, Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber, Opt. Lett. 11 (1986) 516. https://doi.org/10.1364/OL.11.000516.

[36] R. H. Stolen, H. W. K. Tom, Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers, Opt. Lett. 12 (1987) 585. https://doi.org/10.1364/OL.12.000585.

[37] H. B. Bebb, E. W. Williams, Chapter 4 Photoluminescence I: Theory, in: Semiconductors and Semimetals, Elsevier, 1972: pp. 181–320. https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)62345-5.

[38] B. Moine, Matériaux luminescents pour l'éclairage et le photovoltaïque, Optique Photonique (2014). https://doi.org/10.51257/a-v1-e6357.

[39] L. Smentek, Theoretical description of the spectroscopic properties of rare earth ions in crystals, Phys. Rep. 297 (1998) 155–237. https://doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00077-X.

[40] A. J. Freeman, R. E. Watson, Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions, Phys. Rev. 127 (1962) 2058–2075. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.2058.

[41] G. H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Interscience Publ, New York, 1968.

[42] Y.-C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, Inorganic Phosphor Materials for Lighting, Top. Curr. Chem. 374 (2016) 21. https://doi.org/10.1007/s41061-016-0023-5.

[43] G. Blasse, A. Bril, A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow emitting $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}, Applied Physics Letters 11 (1967) 53–55. https://doi.org/10.1063/1.1755025.

[44] S. Nakamura, Present performance of InGaN-based blue/green/yellow LEDs, in: E. F. Schubert (Ed.), San Jose, CA, 1997: pp. 26–35. https://doi.org/10.1117/12.271048.

[45] C. Yang, X. Zhang, J. Kang, C. Wei, P. Sang, S. Lin, B. Sun, J. Fan, B. Jiang, Y. Li, X. Chen, J. Xu, H. Chen, L. Zhang, Recent progress on garnet phosphor ceramics for high power solid-state lighting, J. Mater. Sci. Technol. 166 (2023) 1–20. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.04.038.

[46] T. Gao, J. Tian, Y. Liu, R. Liu, W. Zhuang, Garnet phosphors for white-light-emitting diodes: modification and calculation, Dalton Trans. 50 (2021) 3769–3781. https://doi.org/10.1039/D0DT04368K.

[47] C. Dujardin, Matériaux scintillateurs inorganiques, Optique Photonique (2017). https://doi.org/10.51257/a-v1-e6347.

[48] B. Viana, Matériaux scintillateurs pour rayons X et gamma, l'Actualité Chimique (2002) 107–110.

[49] C. Greskovich, S. Duclos, Ceramic Scintillators, Annu. Rev. Mater. Sci. 27 (1997) 69–88. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.69.

[50] B. Viana, Cristaux et céramiques transparentes comme matériaux scintillateurs pour l'imagerie médicale, in: UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X ; Applications et Développements Récents, EDP Sciences, Ile de Porquerolles, France, 2011: pp. 153–159. https://doi.org/10.1051/uvx/2011021.

[51] R. Hofstadter, The Detection of Gamma-Rays with Thallium-Activated Sodium Iodide Crystals, Phys. Rev. 75 (1949) 796–810. https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.796.

[52] R. H. Gillette, Calcium and Cadmium Tungstate as Scintillation Counter Crystals for Gamma-Ray Detection, Review of Scientific Instruments 21 (1950) 294–301. https://doi.org/10.1063/1.1745567.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[53] M. J. Weber, R. R. Monchamp, Luminescence of $Bi_4Ge_3O_{12}$: Spectral and decay properties, Journal of Applied Physics 44 (1973) 5495–5499. https://doi.org/10.1063/1.1662183.

[54] R Autrata, P Schauer, J Kuapil, J Kuapil, A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM, J. Phys. E: Sci. Instrum. 11 (1978) 707–708. https://doi.org/10.1088/0022-3735/11/7/028.

[55] D. Zhu, M. Nikl, W. Chewpraditkul, J. Li, Development and prospects of garnet ceramic scintillators: A review, J. Adv. Ceram. 11 (2022) 1825–1848. https://doi.org/10.1007/s40145-022-0660-9.

[56] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C.R. Stanek, J.A. Mares, K. Blazek, Development of LuAG-based scintillator crystals – A review, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 59 (2013) 47–72. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2013.02.001.

[57] M. Nikl, J. A. Mares, N. Solovieva, H.-L. Li, X.-J. Liu, L.-P. Huang, I. Fontana, M. Fasoli, A. Vedda, C. D'Ambrosio, Scintillation characteristics of $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce optical ceramics, Journal of Applied Physics 101 (2007) 033515. https://doi.org/10.1063/1.2433706.

[58] E. Zych, C. Brecher, A. J. Wojtowicz, H. Lingertat, Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials, J. Lumin. 75 (1997) 193–203. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00103-8.

[59] S. Liu, X. Feng, Y. Shi, L. Wu, J. Luo, W. Wang, Y. Pan, Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Ce^{3+}:$Lu_3Al_5O_{12}$ scintillator ceramics, Opt. Mater. 36 (2014) 1973–1977. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.01.017.

[60] G. Hull, J. J. Roberts, J. D. Kuntz, S. E. Fisher, R. D. Sanner, T. M. Tillotson, A. D. Drobshoff, S. A. Payne, N. J. Cherepy, Ce-doped single crystal and ceramic garnet for γ-ray detection, in: Ralph B. James, Arnold Burger, Larry A. Franks (Eds.), San Diego, CA, 2007: p. 670617. https://doi.org/10.1117/12.738961.

[61] C. Park, M. N. Ullah, C. Kim, S. Cho, J.-Y. Yeom, Investigation of Optical Properties of Ceramic Ce:GAGG by High Temperature Annealing, J. Korean Phys. Soc. 75 (2019) 962–967. https://doi.org/10.3938/jkps.75.962.

[62] C. Michail, P. Liaparinos, N. Kalyvas, I. Kandarakis, G. Fountos, I. Valais, Radiation Detectors and Sensors in Medical Imaging, Sensors 24 (2024) 6251. https://doi.org/10.3390/s24196251.

[63] Y. Al-Hadeethi, M. I. Sayyed, Y. S. Rammah, Fabrication, optical, structural and gamma radiation shielding characterizations of GeO_2-PbO-Al_2O_3–CaO glasses, Ceram. Int. 46 (2020) 2055–2062. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.185.

[64] A. Kumar, Gamma ray shielding properties of PbO-Li_2O-B_2O_3 glasses, Radiat. Phys. Chem. 136 (2017) 50–53. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.03.023.

[65] N. J. AbuAlRoos, N. Aida Baharul Amin, R. Zainon, Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: A review, Radiat. Phys. Chem. 165 (2019) 108439. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108439.

[66] H. O. Tekin, E. E. Altunsoy, E. Kavaz, M. I. Sayyed, O. Agar, M. Kamislioglu, Photon and neutron shielding performance of boron phosphate glasses for diagnostic radiology facilities, Results Phys. 12 (2019) 1457–1464. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.060.

[67] M Abplanalp, D Barošová, P Bridenbaugh, J Erhart, J Fousek, P Günter, J Nosek, M Šulc, Ferroelectric domain structures in PZN–8%PT single crystals studied by scanning

Licence CC BY-NC-ND 4.0

force microscopy, Solid State Communications 119 (2001) 7–12. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00201-0.

[68] W. Chen, Z.-G. Ye, Top seeded solution growth and characterization of piezo-/ferroelectric (1−x)Pb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3–x$PbTiO_3$ single crystals, J. Cryst. Growth 233 (2001) 503–511. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01596-2.

[69] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, G. Bonnefont, Les céramiques industrielles: propriétés, mise en forme et applications, Dunod, Paris, 2013.

[70] R. L. Coble, General Electric announces new type of ceramic material, Am. Ceram. Soc. Bull. 38 (1959) 507.

[71] R. L. Coble, Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts, Journal of Applied Physics 32 (1961) 793–799. https://doi.org/10.1063/1.1736108.

[72] R. L. Coble, Transparent Alumina and Method of Preparation, (1961) 3,026,210.

[73] Y. Liang, S. Xiang, X. Zhang, Fabrication of highly conducting undoped ZnO ceramics by flash sintering, J. Eur. Ceram. Soc. 44 (2024) 5989–5999. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.034.

[74] R. J. Bratton, Translucent Sintered $MgAl_2O_4$, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 283–286. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10901.x.

[75] A. Goldstein, Y. Yeshurun, M. Vulfson, H. Kravits, Fabrication of Transparent Polycrystalline $ZnAl_2O_4$ – A New Optical Bulk Ceramic, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 879–882. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05063.x.

[76] N. Guo, G. Zhu, H. Xu, X. Jiang, X. Zhang, J. Song, Y. Zhao, K. Jiang, Y. Zhang, Q. Wang, S. Long, T. Wei, A. Yu, Preparation of CaF_2 transparent ceramics by cold sintering, Ceram. Int. 48 (2022) 34184–34189. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.339.

[77] G. S. Snow, Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 91–96. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12365.x.

[78] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 225–228. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08389.x.

[79] S.-H. Lee, E. R. Kupp, A. J. Stevenson, J. M. Anderson, G. L. Messing, X. Li, E. C. Dickey, J. Q. Dumm, V. K. Simonaitis-Castillo, G. J. Quarles, Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1456–1463. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03029.x.

[80] L. Pan, B. Jiang, J. Fan, P. Zhang, X. Mao, L. Zhang, Co-precipitation synthesis of lutetium aluminum garnet (LuAG) powders: The influence of ethanol, Opt. Mater. 71 (2017) 50–55. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.020.

[81] J. D. Belnap, Sintering of ultrahard materials, in: Sintering of Advanced Materials, Elsevier, 2010: pp. 389–414. https://doi.org/10.1533/9781845699949.3.389.

[82] A. Ikesue, Y. L. Aung, V. Lupei, Ceramic Lasers, 1st ed., Cambridge University Press, 2013. https://doi.org/10.1017/CBO9780511978043.

[83] T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, O. Yamaguchi, Novel synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics, Solid State Commun. 119 (2001) 603–606. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00293-9.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[84] R. Chaim, R. Marder-Jaeckel, J.Z. Shen, Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering, Materials Science and Engineering: A 429 (2006) 74–78. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.072.

[85] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, J. W.P. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2681–2714. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074.

[86] The Glass Age | Glass Technology and Innovation | Corning, (n.d.). https://www.corning.com/worldwide/en/innovation/the-glass-age.html (accessed August 2, 2025).

[87] J. Zarzycki, Verres, Physique Chimie (1987). https://doi.org/10.51257/a-v1-a238.

[88] W. H. Zachariasen, THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841–3851. https://doi.org/10.1021/ja01349a006.

[89] R. Zallen, Models of amorphous solids, J. Non-Cryst. Solids 75 (1985) 3–14. https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90196-6.

[90] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. De Bolt, J. Tucker, Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 12–16. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb09376.x.

[91] J. Phalippou, Verres - Aspects théoriques, Optique Photonique (2001). https://doi.org/10.51257/a-v1-af3600.

[92] J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology, 2nd éd, Royal Society of Chemistry, Cambridge (GB), 2005.

[93] A. A. Lebedev, The polymorphism and annealing of glass, Transactions Opt. Inst. Petrograd 2 (1921) 1–20.

[94] V. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps. Akad. (Oslo) I, Matematisch-Naturwiss. Klasse 1 (1926) 7.

[95] B. Warren, J. Biscob, Fourier analysis of x-ray patterns of soda-silica glass, J. Am. Ceram. Soc. 21 (1938) 259–265.

[96] A. Dietzel, Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen, Kolloid-Zeitschrift 100 (1942) 368–380. https://doi.org/10.1007/BF01519713.

[97] K.-H. Sun, FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION*, J. Am. Ceram. Soc. 30 (1947) 277–281. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x.

[98] G. N. Greaves, S. J. Gurman, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, S. Houde-Walter, C. M. B. Henderson, B. R. Dobson, A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses, Philosophical Magazine A 64 (1991) 1059–1072. https://doi.org/10.1080/01418619108204878.

[99] G. N. Greaves, EXAFS and the structure of glass, J. Non-Cryst. Solids 71 (1985) 203–217. https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90289-3.

[100] S. D. Stookey, Chemical Machining of Photosensitive Glass, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 115–118. https://doi.org/10.1021/ie50517a039.

[101] S. D. Stookey, Photosensitively opacifiable glass, US Pat. 2 (1954) 911.

[102] W. Höland, G. Beall, Glass-Ceramic Technology, 1st ed., Wiley, 2019. https://doi.org/10.1002/9781119423737.

[103] H. Bach, D. Krause, eds., Glass Ceramics for Household Appliances, in: Low Thermal Expansion Glass Ceramics, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005: pp. 51–119. https://doi.org/10.1007/3-540-28245-9_3.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[104] E. M. Michie, R. W. Grimes, A. R. Boccaccini, Hot-pressed phosphate glass–ceramic matrix composites containing calcium phosphate particles for nuclear waste encapsulation, J. Mater. Sci. 43 (2008) 4152–4156. https://doi.org/10.1007/s10853-007-2232-3.

[105] R. D. Rawlings, J. P. Wu, A. R. Boccaccini, Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review, J Mater Sci 41 (2006) 733–761. https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3.

[106] J. A. Griggs, K. J. Anusavice, J. J. Mlecholsky, Jr., Devitrification and microstructural coarsening of a fluoride-containing barium aluminosilicate glass, Journal of Materials Science 37 (2002) 2017–2022. https://doi.org/10.1023/A:1015255300065.

[107] M. Clara Gonçalves, Luís F. Santos, Rui M. Almeida, Rare-earth-doped transparent glass ceramics, Comptes Rendus. Chimie 5 (2002) 845–854. https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01457-1.

[108] D. R. Neuville, D. Caurant, GDR-VERRE, Union pour le Science et la Technologie Verrières, eds., Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications, EDP Sciences, Les Ulis Cedex A, France, 2013.

[109] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Ann. Phys. 330 (1908) 377–445. https://doi.org/10.1002/andp.19083300302.

[110] M. Kerker, E. M. Loebl, The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation: Physical Chemistry: A Series of Monographs, Elsevier Science, Burlington, 1969.

[111] G. Xu, X. Zhang, W. He, H. Liu, H. Li, R. I. Boughton, Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method, Mater. Lett. 60 (2006) 962–965. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.052.

[112] X. Li, B. Zheng, T. Odoom-Wubah, J. Huang, Co-precipitation synthesis and two-step sintering of YAG powders for transparent ceramics, Ceram. Int. 39 (2013) 7983–7988. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.064.

[113] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 2395–2405. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00116-3.

[114] H. Wang, L. Gao, K. Niihara, Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method, Mater. Sci. Eng. A. 288 (2000) 1–4. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00904-7.

[115] M. Zeng, Y. Ma, Y. Wang, C. Pei, The effect of precipitant on co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet powders, Ceram. Int. 38 (2012) 6951–6956. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.066.

[116] C. Marlot, E. Barraud, S. Le Gallet, M. Eichhorn, F. Bernard, Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method: Influence of pH and study of the reaction mechanisms, J. Solid State Chem. 191 (2012) 114–120. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.063.

[117] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor, Mater. Sci. Eng. B 106 (2004) 251–256. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.031.

[118] W. Shen, B. Ren, W. Wang, J. Ping Liu, Formation of Samarium Ferrites With Controllable Morphology by Changing the Addition of KOH, IEEE Transactions on Magnetics 55 (2019) 1–5. https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2868803.

[119] F. R. Lamastra, A. Bianco, F. Leonardi, G. Montesperelli, F. Nanni, G. Gusmano, High density Gd-substituted yttrium iron garnets by coprecipitation, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 274–280. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.07.010.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[120] P. Apte, H. Burke, H. Pickup, Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation, J. Mater. Res. 7 (1992) 706–711. https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0706.

[121] P. Palmero, S. Di Nunzio, L. Montanaro, YAG wet-chemical synthesis from chlorides and nitrates precursors: effect on phase evolution and powder sinterability, Int. J. Mater. Prod. Technol 35 (2009) 374. https://doi.org/10.1504/IJMPT.2009.025688.

[122] M. Jafelicci, R.H.M. Godoi, Preparation and characterization of spherical yttrium iron garnet via coprecipitation, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 226–230 (2001) 1421–1423. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00996-3.

[123] D. A. Antonov, V. V. Anisimov, M. A. Tarasenko, Application of the Method of Coprecipitation of Salts to Obtain Zinc Orthostannate, MATEC Web Conf. 346 (2021) 02012. https://doi.org/10.1051/matecconf/202134602012.

[124] G. Zhao, T. Li, X. He, J. Xu, Preparation of gadolinium gallium garnet polycrystalline material by coprecipitation method, Mater. Lett. 56 (2002) 1098–1102. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00686-9.

[125] J. W. G. A. Vrolijk, J. W. M. M. Willems, R. Metselaar, Coprecipitation of yttrium and aluminium hydroxide for preparation of yttrium aluminium garnet, J. Eur. Ceram. Soc. 6 (1990) 47–51. https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90034-D.

[126] M. Lok, Co-precipitation, in: K. P. de Jong (Ed.), Synthesis of Solid Catalysts, 1st ed., Wiley, 2009: pp. 135–151. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527626854.ch7 (accessed December 5, 2023).

[127] T. Sugimoto, Preparation of monodispersed colloidal particles, Adv. Colloid Interface Sci. 28 (1987) 65–108. https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)80009-X.

[128] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847–4854. https://doi.org/10.1021/ja01167a001.

[129] P. H. Karpinski, J. S. Wey, Precipitation processes, in: Handbook of Industrial Crystallization, Elsevier, 2002: pp. 141–160. https://doi.org/10.1016/B978-075067012-8/50008-2.

[130] C. B. Whitehead, S. Özkar, R. G. Finke, LaMer's 1950 model of particle formation: a review and critical analysis of its classical nucleation and fluctuation theory basis, of competing models and mechanisms for phase-changes and particle formation, and then of its application to silver halide, semiconductor, metal, and metal-oxide nanoparticles, Mater. Adv. 2 (2021) 186–235. https://doi.org/10.1039/D0MA00439A.

[131] R. Debuysschère, Influence de l'hydrodynamique sur la nucléation de petites molécules organiques en cristallisation continue, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2023.

[132] F. Puel, S. Veesler, D. Mangin, Cristallisation - Aspects théoriques, Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2005). https://doi.org/10.51257/a-v2-j2710.

[133] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, Zeitschrift Für Physikalische Chemie 119U (1926) 277–301. https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927.

[134] R. Becker, W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, Annalen Der Physik 416 (1935) 719–752. https://doi.org/10.1002/andp.19354160806.

[135] D. Erdemir, A. Y. Lee, A. S. Myerson, Crystal Nucleation, in: A. S. Myerson, D. Erdemir, A. Y. Lee (Eds.), Handbook of Industrial Crystallization, 3rd ed., Cambridge University Press, 2019: pp. 76–114. https://doi.org/10.1017/9781139026949.003.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[136] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes, EDP Sciences, Les Ulis, 1994. https://doi.org/10.1051/978-2-7598-0292-0.

[137] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, Chem. Rev. 104 (2004) 3893–3946. https://doi.org/10.1021/cr030027b.

[138] J.-M. Haussonne, ed., Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration, 1. éd, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2005.

[139] J. W. Mullin, Crystallization and Precipitation, in: Wiley-VCH (Ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1st ed., Wiley, 2003. https://doi.org/10.1002/14356007.b02_03.

[140] W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, von W. OSTWALD . II. Band. 2. Teil: Verwandtschaftslehre. 1. Lieferung. (Leipzig, 1896.) 5 Mark, Z. Anorg. Chem. 15 (1897) 239–239. https://doi.org/10.1002/zaac.18970150136.

[141] J. Akedo, Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, J. Therm. Spray Technol. 17 (2008) 181–198. https://doi.org/10.1007/s11666-008-9163-7.

[142] I. Nomel, Développement d'un nouveau procédé de dépôt en couche épaisse de matériaux piézoélectriques sans plomb par dépôt d'aérosol (Aerosol Deposition Method) pour la fabrication de micro-dispositifs de récupération d'énergie, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2020.

[143] J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, R. Maeda, Jet molding system for realization of three-dimensional micro-structures, Sensors and Actuators A: Physical 69 (1998) 106–112. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00059-4.

[144] J. Akedo, Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1834–1839. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x.

[145] Y. Furuya, S. Konuma, M. Hasegawa, Deposition mechanism of alumina particles in aerosol deposition based on the kinetic energy of particles, Surf. Coat. Technol. 458 (2023) 129362. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129362.

[146] K. Shinoda, F. Gaertner, C. Lee, A. Dolatabadi, S. Johnson, Kinetic Spraying of Brittle Materials: From Layer Formation to Applications in Aerosol Deposition and Cold Gas Spraying, J. Therm. Spray Technol. 30 (2021) 471–479. https://doi.org/10.1007/s11666-021-01177-z.

[147] J. Akedo, M. Lebedev, Piezoelectric properties and poling effect of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thick films prepared for microactuators by aerosol deposition, Applied Physics Letters 77 (2000) 1710–1712. https://doi.org/10.1063/1.1309029.

[148] S.-M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, S. Wada, J. Akedo, T. Tsurumi, Alumina Thick Films as Integral Substrates Using Aerosol Deposition Method, Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 5414. https://doi.org/10.1143/JJAP.43.5414.

[149] J.-J. Choi, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, W.-H. Yoon, D.-S. Park, Microstructural evolution of YSZ electrolyte aerosol-deposited on porous NiO-YSZ, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 3249–3254. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.024.

[150] A. Chrir, O. Rojas, L. Boyer, O. Durand-Panteix, P. Marchet, Effect of post-annealing on microstructure and electrical properties of $BaTiO_3$ thick films grown by aerosol deposition (AD), J. Eur. Ceram. Soc. 44 (2024) 3965–3984. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.073.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[151] A. Iwata, J. Akedo, Hexagonal to cubic crystal structure transformation during aerosol deposition of aluminum nitride, J. Cryst. Growth 275 (2005) e1269–e1273. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.082.

[152] G.-S. Ham, S.-H. Kim, J.-Y. Park, K.-A. Lee, High Temperature Oxidation Property of SiC Coating Layer Fabricated by Aerosol Deposition Process, Arch. Metall. Mater. 62 (2017) 1347–1351. https://doi.org/10.1515/amm-2017-0206.

[153] S. Kauffmann-Weiss, W. Hassler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Denneler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stocker, D. Hanft, R. Moos, M. Weiss, F. Weis, B. Holzapfel, Superconducting Properties of Thick Films on Hastelloy Prepared by the Aerosol Deposition Method With Ex Situ MgB_2 Powder, IEEE Trans. Appl. Supercond. 27 (2017) 1–4. https://doi.org/10.1109/TASC.2017.2669479.

[154] J.-J. Choi, S.-H. Oh, H.-S. Noh, H.-R. Kim, J.-W. Son, D.-S. Park, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, H.-W. Lee, Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM–YSZ composite cathode film by aerosol deposition, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2627–2630. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.169.

[155] H.-J. Kim, Y.-H. Kim, J.-W. Lee, S.-M. Nam, Y. J. Yoon, J.-H. Kim, Residual Stress Relief in Al_2O_3–Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene Hybrid Thick Films for Integrated Substrates Using Aerosol Deposition, J. Nanoelectron. Optoelectron. 7 (2012) 287–291. https://doi.org/10.1166/jno.2012.1305.

[156] G. Han, J. Ryu, W.-H. Yoon, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, D.-S. Park, Effect of electrode and substrate on the fatigue behavior of PZT thick films fabricated by aerosol deposition, Ceram. Int. 38 (2012) S241–S244. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.092.

[157] W.-H. Yoon, J. Ryu, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J. H. Choi, B.-K. Lee, J.-H. Cho, D.-S. Park, Enhanced Thermoelectric Properties of Textured $Ca_3Co_4O_9$ Thick Film by Aerosol Deposition, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2125–2127. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03674.x.

[158] J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, J. H. Choi, D.-S. Park, Porous Photocatalytic TiO_2 Thin Films by Aerosol Deposition, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 55–58. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03391.x.

[159] B.-D. Hahn, J.-M. Lee, D.-S. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Shin, H.-E. Kim, Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite–carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition, Acta Biomater. 5 (2009) 3205–3214. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.05.005.

[160] S. D. Johnson, E. R. Glaser, S.-F. Cheng, C. R. Eddy, F. Kub, E. P. Gorzkowski, Thick-Film Yttrium Iron Garnet Coatings via Aerosol Deposition, Metall. Mater. Trans. E 3 (2016) 1–5. https://doi.org/10.1007/s40553-015-0063-8.

[161] K.-H. Shin, M. Mizoguchi, M. Inoue, Annealing Temperature Dependence of Magnetic and Optic Properties of Bi:YIG Films Deposited with Aerosol Deposition Method, J. Magn. 12 (2007) 129–132. https://doi.org/10.4283/JMAG.2007.12.3.129.

[162] S. D. Johnson, E. R. Glaser, S.-F. Cheng, F. J. Kub, C. R. Eddy, Characterization of as-deposited and sintered yttrium iron garnet thick films formed by aerosol deposition, Appl. Phys. Express 7 (2014) 035501. https://doi.org/10.7567/APEX.7.035501.

[163] D. Hanft, J. Exner, R. Moos, Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity, J. Power Sources. 361 (2017) 61–69. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.061.

[164] J. Han, A. Vu, J. J. Kim, J. Gim, J. R. Croy, T. H. Lee, E. Lee, Room-temperature fabrication of garnet-type solid-electrolyte: Optimizing particle size for high ionic

Licence CC BY-NC-ND 4.0

conductivity, Chem. Eng. J. 481 (2024) 148645. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148645.

[165] R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, Y. Sakurai, Properties of garnet-type $Li_6La_3ZrTaO_{12}$ solid electrolyte films fabricated by aerosol deposition method, Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 27 (2017) 350–355. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.06.002.

[166] R. M. German, Sintering theory and practice, Wiley, New York Chichester, 1996.

[167] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide, Fabrication additive – Impression 3D (2005). https://doi.org/10.51257/a-v1-af6620.

[168] H. Tossoukpe, Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2014.

[169] A. Goffin, Caractérisation thermomécanique du frittage de poudre d'acier 316L mise en forme par jet de liant, Université de Montréal, 2020.

[170] D. Bernache-Assollant, Chimie-physique du frittage, Hermès, Paris, 1993.

[171] P. Bowen, C. Carry, From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides, Powder Technology 128 (2002) 248–255. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00183-3.

[172] M. Allix, L. Cormier, Vitrocéramiques, Verres et céramiques (2013). https://doi.org/10.51257/a-v1-n4802.

[173] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, Journal of Physics and Chemistry of Solids 19 (1961) 35–50. https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3.

[174] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 65 (1961) 581–591. https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704.

[175] R. Casasola, J. Ma Rincón, M. Romero, Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review, J Mater Sci 47 (2012) 553–582. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y.

[176] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, P. Thomas, A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS), J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 163–172. https://doi.org/10.1111/jace.12657.

[177] J. W. Greig, Immiscibility in silicate melts, Am. J. Sci. 13 (1927) 1–44.

[178] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, M. Allix, Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics, Adv. Opt. Mater. 2 (2014) 364–372. https://doi.org/10.1002/adom.201400007.

[179] E. Kashchieva, M. Pankova, Y. Dimitriev, Liquid phase separation in the systems TeO_2-B_2O_3-M_2O_3 (M_2O_3 = Al_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, La_2O_3, Bi_2O_3), Ceram. 45 (2001) 111–114.

[180] E. P. Kashchieva, Y. B. Dimitriev, Unusual Immiscibility Structures in Tellurite Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1588–1590. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03021.x.

[181] E. Kashchieva, P. Hinkov, Y. Dimitriev, S. Miloshev, Microaggregation processes in B_2O_3-TeO_2 glasses, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 1760–1763. https://doi.org/10.1007/BF00776349.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[182] B. R. Wheaton, A. G. Clare, Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 4767–4778.

[183] W. A. Johnson, R. F. Mehl, Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 135 (1939) 416–442.

[184] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103–1112. https://doi.org/10.1063/1.1750380.

[185] M. Allix, S. Alahrache, F. Fayon, M. Suchomel, F. Porcher, T. Cardinal, G. Matzen, Highly Transparent $BaAl_4O_7$ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass, Adv. Mater. 24 (2012) 5570–5575. https://doi.org/10.1002/adma.201202282.

[186] S. Alahraché, K. Al Saghir, S. Chenu, E. Véron, D. De Sousa Meneses, A. I. Becerro, M. Ocaña, F. Moretti, G. Patton, C. Dujardin, F. Cussó, J.-P. Guin, M. Nivard, J.-C. Sangleboeuf, G. Matzen, M. Allix, Perfectly Transparent $Sr_3Al_2O_6$ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization, Chem. Mater. 25 (2013) 4017–4024. https://doi.org/10.1021/cm401953d.

[187] W. Cao, A. I. Becerro, V. Castaing, X. Fang, P. Florian, F. Fayon, D. Zanghi, E. Veron, A. Zandonà, C. Genevois, M. J. Pitcher, M. Allix, Highly Nonstoichiometric YAG Ceramics with Modified Luminescence Properties, Adv. Funct. Mater. 33 (2023) 2213418. https://doi.org/10.1002/adfm.202213418.

[188] M. Çelikbilek, A.E. Ersundu, N. Solak, S. Aydin, Crystallization kinetics of the tungsten–tellurite glasses, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 88–95. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.012.

[189] M. Dolhen, Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO_2 pour l'optique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2018.

[190] M. Dolhen, M. Allix, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, C. Genevois, S. Chenu, P.-E. Coulon, M. Colas, J. Cornette, J.-R. Duclère, F. Brisset, O. Masson, P. Thomas, G. Delaizir, A comprehensive study of the glass/translucent anti-glass/transparent ceramic structural ordering in the Bi_2O_3-Nb_2O_5–TeO_2 system, Acta Mater 189 (2020) 73–84. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.062.

[191] A. Bertrand, J. Carreaud, S. Chenu, M. Allix, E. Véron, J.-R. Duclère, Y. Launay, T. Hayakawa, C. Genevois, F. Brisset, F. Célarié, P. Thomas, G. Delaizir, Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications, Adv. Opt. Mater. 4 (2016) 1482–1486. https://doi.org/10.1002/adom.201600230.

[192] B. K. Banik, S. Bajpai, eds., Tellurium chemistry, De Gruyter, Berlin ; Boston, 2022.

[193] D. Hamani, Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure : vers un modèle structural pour l'étude des composés vitreux, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2010.

[194] D. Hamani, A. Plat, M. Colas, J. Cornette, O. Masson, A.P. Mirgorodsky, P. Thomas, Origin of the strong optical nonlinearity of tellurium oxide–based compounds: The specific case of $BaTe_2O_6$, Journal of Alloys and Compounds 661 (2016) 92–99. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.160.

[195] P. A. Thomas, The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α-TeO_2, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 4611–4627. https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/25/009.

[196] I. P. Kondratyuk, L. A. Muradyan, Y. V. Pisarevskii, V. I. Simonov, Precision X-ray structural investigation of acoustooptical α-TeO_2 single crystals, Kristallografiya (Sov. Phys. Crystal.) 32 (1987) 609–617.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[197] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, B. Frit, Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ-TeO_2, J. Phys. Chem. Solids. 61 (2000) 1499–1507. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00012-3.

[198] L. Torzuoli, Etude de la structure des verres des systèmes TeO_2-M_xO_y (M = Ti, Tl) par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2020.

[199] H. Beyer, Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO_2, Zeitschrift Für Kristallographie 124 (1967) 228–237. https://doi.org/10.1524/zkri.1967.124.3.228.

[200] S. Blanchandin, Etude cristallochimique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO_2-WO_3 et TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2000.

[201] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO_2-rich part of the TeO_2-Nb_2O_5 system, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1785–1788.

[202] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, New investigations within the TeO_2-WO_3 system : phase equilibrium diagram and glass crystallization, J. Mater. Sci. 34 (1999) 4285–4292. https://doi.org/10.1023/A:1004667223028.

[203] M. Dutreilh-Colas, Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : Synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO_2-Tl_2O-Ga_2O_3 et TeO_2-Tl_2O-PbO, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2001.

[204] A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J.-C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit, Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ- and δ-phases, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 501–509. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00263-2.

[205] A. Gulenko, Etude structurale du verre de TeO_2 et de la variété désordonnée TeO_2-δ par dynamique moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2014.

[206] J.-R. Duclère, T. Hayakawa, E. M. Roginskii, M. B. Smirnov, A. Mirgorodsky, V. Couderc, O. Masson, M. Colas, O. Noguera, V. Rodriguez, P. Thomas, Third order nonlinear optical properties of a paratellurite single crystal, Journal of Applied Physics 123 (2018) 183105. https://doi.org/10.1063/1.5020646.

[207] G. Vrillet, C. Lasbrugnas, P. Thomas, O. Masson, V. Couderc, A. Barthélémy, J.-C. Champarnaud-Mesjard, Efficient second harmonic generation in γ-TeO2 phase, J. Mater. Sci. 41 (2006) 305–307. https://doi.org/10.1007/s10853-005-5183-6.

[208] J. Cornette, Cristallochimie et étude vibrationnelle de composés à base de $TeVIO_3$, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2010.

[209] M. S. Wickleder, Chalcogen-Oxygen Chemistry, in: Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium, 2006: pp. 344–377.

[210] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 13 (1967) 648. https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80059-7.

[211] P. Barak, P. A. Helmke, The Chemistry of Zinc, in: A. D. Robson (Ed.), Zinc in Soils and Plants, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993: pp. 1–13. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0878-2_1.

[212] M. Weil, Zn_3TeO_6, Acta Crystallogr E Struct Rep Online 62 (2006) i246–i247. https://doi.org/10.1107/S1600536806046861.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[213] X. Jiaqiang, C. Yuping, L. Yadong, S. Jianian, Gas sensing properties of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method, J. Mater. Sci. 40 (2005) 2919–2921. https://doi.org/10.1007/s10853-005-2435-4.

[214] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, Jenshan Lin, Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods, Applied Physics Letters 86 (2005) 243503. https://doi.org/10.1063/1.1949707.

[215] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, 1st ed., Wiley, 2009. https://doi.org/10.1002/9783527623945.

[216] K. A. Phatak, P. K. Khanna, B. B. Nath, ZnO nanoparticles: A key ingredient of sunscreen shows absence of adverse effects on Drosophila melanization pathway, Nano-Struct. Nano-Objects. 38 (2024) 101145. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101145.

[217] B. Liu, Z. Wang, Y. Dong, Y. Zhu, Y. Gong, S. Ran, Z. Liu, J. Xu, Z. Xie, D. Chen, G. Shen, ZnO-nanoparticle-assembled cloth for flexible photodetectors and recyclable photocatalysts, J. Mater. Chem. 22 (2012) 9379. https://doi.org/10.1039/c2jm16781f.

[218] D. Costenaro, F. Carniato, G. Gatti, L. Marchese, C. Bisio, Preparation of luminescent ZnO nanoparticles modified with aminopropyltriethoxy silane for optoelectronic applications, New J. Chem. 37 (2013) 2103. https://doi.org/10.1039/c3nj00101f.

[219] A. Bagabas, A. Alshammari, M. Fa Aboud, H. Kosslick, Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation, Nanoscale Res. Lett. 8 (2013) 516. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-516.

[220] C. F. Baes, R. E. Mesmer, The hydrolysis of cations, Wiley, New York, 1976.

[221] P. Schindler, H. Althaus, W. Feitknecht, Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden. 9. Mitteilung. Löslichkeitsprodukte und Freie Bildungsenthalpien von Zinkoxid, amorphem Zinkhydroxid, β_{11} -,β_2 -, γ-, δ- und ϵ-Zinkhydroxid, Helvetica Chimica Acta 47 (1964) 982–991. https://doi.org/10.1002/hlca.19640470409.

[222] A. Degen, M. Kosec, Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 667–673. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00203-4.

[223] H.-X. Li, Y. Wang, D.-Q. Cang, Zinc leaching from electric arc furnace dust in alkaline medium, J. Cent. South Univ. Technol. 17 (2010) 967–971. https://doi.org/10.1007/s11771-010-0585-2.

[224] R. A. Reichle, K. G. McCurdy, L. G. Hepler, Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5–75 °C, Can. J. Chem. 53 (1975) 3841–3845. https://doi.org/10.1139/v75-556.

[225] S. Nishikawa, Crystal Structure of a Garnet, (1917). https://doi.org/10.11429/ptmps1907.9.8_194.

[226] G. Menzer, XX. Die Kristallstruktur der Granate, Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials 69 (1929) 300–396. https://doi.org/10.1524/zkri.1929.69.1.300.

[227] A. A. Kim, N. V. Zayakina, Y. G. Lavrent'yev, Yafsoanite, $(Zn_{1.38}Ca_{1.36}Pb_{0.26})_3TeO_6$, a new tellurium mineral, Int. Geol. Rev. 24 (1982) 1295–1298. https://doi.org/10.1080/00206818209451072.

[228] I. V. Rozhdestvenskaya, N. V. Zajakina, A. A. Kim, Crystal structure of a zinc calcium tellurate - yafsoanite, Mineralogiceskij Zhurnal 6 (1984) 75–79.

[229] S. J. Mills, A. R. Kampf, U. Kolitsch, R. M. Housley, M. Raudsepp, The crystal chemistry and crystal structure of kuksite, $Pb_3Zn_3Te^{6+}P_2O_{14}$, and a note on the crystal structure of

Licence CC BY-NC-ND 4.0

yafsoanite, $(Ca,Pb)_3Zn(TeO_6)_2$, American Mineralogist 95 (2010) 933–938. https://doi.org/10.2138/am.2010.3483.

[230] B. Ma, T. Lu, S. Xiao, N. Wei, J. Qi, Z. Lu, W. Zhang, F. Li, X. Xu, Preparation of YAG powder by co-precipitation method in a narrow pH-change environment, J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit. 25 (2010) 379–383. https://doi.org/10.1007/s11595-010-0005-3.

[231] Yafsoanite $Ca_3Zn_3(Te^{6+}O_6)_2$, Mineral Data Publishing (2005).

[232] V. L. Vilesh, K. Rukzana, G. Subodh, Vibrational studies and microwave dielectric properties of $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ ceramic with garnet structure, J Mater Sci: Mater Electron 30 (2019) 18936–18942. https://doi.org/10.1007/s10854-019-02250-8.

[233] Y. Dimitriev, M. Marinov, Y. Ivanova, L. Lakov, Phase equilibrium in the TeO_2-B_2O_3-V_2O_5 system, Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci. 25 (1972) 1533.

[234] P. Patra, K. Annapurna, Transparent tellurite glass-ceramics for photonics applications: A comprehensive review on crystalline phases and crystallization mechanisms, Prog. Mater. Sci. 125 (2022) 100890. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100890.

[235] Y. E Tsai, Y. H Chang, K. Y Lo, The influence of different remelting conditions on the transparency and optical properties of borate glass incorporated with β-BaB_2O_4, Mater. Sci. Eng. A 293 (2000) 229–234. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01018-2.

[236] A. N. D'Souza, M. I. Sayyed, N. Karunakara, H. Al-Ghamdi, A. H. Almuqrin, M. Elsafi, M. U. Khandaker, S. D. Kamath, TeO_2–SiO_2–B_2O_3 glasses doped with CeO_2 for gamma radiation shielding and dosimetry application, Radiat. Phys. Chem. 200 (2022) 110233. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110233.

[237] A. Azuraida, M. K. Halimah, A. A. Sidek, C. A. C. Azurahanim, S. M. Iskandar, M. Ishak, A. Nurazlin, Comparative studies of bismuth and barium boro-tellurite glass system: structural and optical properties, Chalcogenide Lett. 12 (2015) 497–503.

[238] K. Singh, H. Singh, V. Sharma, R. Nathuram, A. Khanna, R. Kumar, S. Singh Bhatti, H. Singh Sahota, Gamma-ray attenuation coefficients in bismuth borate glasses, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 194 (2002) 1–6. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00498-6.

[239] zz_hugo, Absorbeurs de neutrons, laradioactivite.com (2020). https://laradioactivite.com/energie_nucleaire/absorbeurs_neutrons (accessed August 2, 2025).

[240] J. Berzelius, Tellurite Glasses, Annal Physike Chemie 32 (1834) 577.

[241] A. Nishara Begum, V. Rajendran, Structure investigation of TeO_2–BaO glass employing ultrasonic study, Mater. Lett. 61 (2007) 2143–2146. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.034.

[242] R. A. H. El-Mallawany, Tellurite glasses handbook: physical properties and data, 2. ed, CRC Press, Boca Raton, Fla., 2012.

[243] E. R. Shaaban, Y. B. Saddeek, M. Abdel Rafea, Crystallization kinetics of the TeO_2–BaO glass system, Philos. Mag. 89 (2009) 27–39. https://doi.org/10.1080/14786430802566406.

[244] R. Mishra, S. Phapale, P. Samui, A. Nagaraj, S. R. Dharwadkar, Partial Phase Diagram of BaO-TeO_2 system, J. Phase Equilib. Diffus. 35 (2014) 127–136. https://doi.org/10.1007/s11669-014-0281-2.

[245] D.-K. Kwon, M. T. Lanagan, T. R. Shrout, Microwave dielectric properties of BaO–TeO_2 binary compounds, Mater. Lett. 61 (2007) 1827–1831. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.141.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[246] M. T. Sebastian, H. Wang, H. Jantunen, Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 20 (2016) 151–170. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.02.004.

[247] D.-K. Kwon, M. T. Lanagan, T. R. Shrout, Microwave Dielectric Properties and Low-Temperature Cofiring of $BaTe_4O_9$ with Aluminum Metal Electrode, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 3419–3422. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00613.x.

[248] R. Benedikt, On some salts of boric acid, Ber. deut. chem. ges. 7 (1874) 703.

[249] H. Ditte, Production by the dry method of several crystalized borates, Compt. rend. 77 (1873) 892.

[250] L. Ouvrard, On the borates of magnesium and the alkaline earth metals, Compt. rend. 132 (1901) 257.

[251] W. Guertler, On the melting points of mixtures of the alkaline earths with boric anhydride, Z. Anorg. Chem. 40 (1904) 337.

[252] W. Guertler, On the limits of miscibility of boric anhydride and borates in the fused state, 40 (1904) 225.

[253] E. M. Levin, H. F. McMurdie, The system $BaO-B_2O_3$, J. Res. Nat. Bur. Stand. 42 (1949) 131–138.

[254] K.-H. Hübner, Neues Jahrbuch Mineralog. Monatsh. 335 (1969).

[255] K. Clemens, M. Yoshiyagawa, M. Tomozawa, Liquid-Liquid Immiscibility in $BaO-B_2O_3$, Journal of the American Ceramic Society 64 (1981). https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10310.x.

[256] E. M. Levin, G. W. Cleek, Shape of Liquid Immiscibility Volume in the System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica, J. Am. Ceram. Soc. 41 (1958) 175–179. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13535.x.

[257] S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, Estimation of Phase Separation Rates of $BaO-B_2O_3$ Melts under Cooling, Phys. Chem. Glasses 38 (1997) 197–200.

[258] S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii, M. Koyama, *In Situ* Observation of Phase Separation of a Barium Borate Melt in a Stable Immiscibility Region under Microgravity, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2413–2417. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03135.x.

[259] S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi, T. Asano, An approach to new glasses through phase separation, J. Non-Cryst. Solids 247 (1999) 1–8. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00081-2.

[260] T. Hasegawa, Time-Temperature-Transformation diagrams of $BaO-B_2O_3$ and $BaO-B_2O_3-TiO_2$ glasses, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 45 (2020) 63–65. https://doi.org/10.14723/tmrsj.45.63.

[261] Y.-H. Kao, Y. Hu, H. Zheng, J.D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill, J. W. Perry, Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics, J. Non-Cryst. Solids 167 (1994) 247–254. https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90247-X.

[262] H. Chen, H. Xia, J. Wang, J. Zhang, X. Zhang, J. Xu, S. Fan, Growth of birefringent crystal α-BaB_2O_4 by Bridgman method, Mater. Lett. 57 (2003) 1441–1444. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01004-2.

[263] Z. Guoqing, X. Jun, C. Xingda, Z. Heyu, W. Siting, X. Ke, D. Peizhen, G. Fuxi, Growth and spectrum of a novel birefringent α-BaB_2O_4 crystal, J. Cryst. Growth 191 (1998) 517–519. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00162-6.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[264] V. P. Solntsev, E. G. Tsvetkov, V. A. Gets, V. D. Antsygin, Growth of α-BaB_2O_4 single crystals from melts at various compositions: comparison of optical properties, J. Cryst. Growth 236 (2002) 290–296. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02216-3.

[265] J. Manam, S. K. Sharma, Thermally stimulated luminescence studies of BaB_4O_7 compound, J. Mater. Sci. 39 (2004) 6203–6208. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000043587.43468.22.

[266] J. Li, J. Hao, C. Zhang, Q. Tang, Y. Zhang, Q. Su, S. Wang, Thermoluminescence characteristics of BaB_4O_7:Dy phosphor, Materials and Atoms Est Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 222 (2004) 577–582. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.03.005.

[267] Y. Dwivedi, S.B. Rai, Temperature-sensing behavior of Eu:BaB_4O_7 nanocrystals, Sens. Actuator A-Phys. 163 (2010) 37–41. https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.06.021.

[268] Y. Dwivedi, S. Bahadur Rai, Blue and Red Luminescence from Europium-Doped Barium TetraBorate Crystals, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 727–731. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03436.x.

[269] K. H. Gavhane, M. S. Bhadane, A. S. Bhoir, P. P. Kulkarni, B. J. Patil, V. N. Bhoraskar, S. D. Dhole, S. S. Dahiwale, Tm-Tstop analysis and dosimetric properties of Ce doped BaB_4O_7 phosphor, J. Alloys Compd. 817 (2020) 152805. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152805.

[270] J. S. Knyrim, S. R. Römer, W. Schnick, H. Huppertz, High-pressure synthesis and characterization of the alkaline earth borate β-BaB_4O_7, Solid State Sci. 11 (2009) 336–342. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.015.

[271] T. B. Bekker, N. E. Sagatov, I. V. Podborodnikov, A. F. Shatskiy, S. Rashchenko, S. V. Goryainov, A. Davydov, K. D. Litasov, High-Pressure Synthesis, Electronic Properties, and Raman Spectroscopy of Barium Tetraborate BaB_4O_7 Polymorphs, Cryst. Growth Des. 22 (2022) 3405–3412. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00211.

[272] V. Kozhukharov, M. Marinov, I. Gugov, H. Bürger, W. Vogel, A new family of tellurife glasses: Part 1 Glass formation, J Mater Sci 18 (1983) 1557–1563. https://doi.org/10.1007/BF01111978.

[273] G. Senthil Murugan, T. Suzuki, Y. Ohishi, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the $BaO–B_2O_3–TeO_2$ system, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3405–3407. https://doi.org/10.1063/1.1808873.

[274] G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero, G. Fantozzi, J. Chevalier, L. Montanaro, Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics, J. Am. Ceram. Soc. 32 (2012) 2957–2964. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.052.

[275] M. Pomeroy, F. Cambier, eds., Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses, Elsevier, Amsterdam, 2021.

[276] K. Zhang, H.-Z. Liu, Y.-T. Wu, W.-B. Hu, Co-precipitation synthesis and luminescence behavior of Ce-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Ce) phosphor: The effect of precipitant, J. Alloys Compd. 453 (2008) 265–270. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.101.

[277] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent, Opt. Mater. 25 (2004) 407–412. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.10.001.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[278] H. Sangian, O. Mirzaee, M. Tajally, Reverse chemical co-precipitation: An effective method for synthesis of $BiFeO_3$ nanoparticles, Adv. Ceram. Prog. 3 (2017). https://doi.org/10.30501/acp.2017.70043.

[279] D. A. Giannakoudakis, J. A. Arcibar-Orozco, T. J. Bandosz, Key role of terminal hydroxyl groups and visible light in the reactive adsorption/catalytic conversion of mustard gas surrogate on zinc (hydr)oxides, Applied Catalysis B: Environment and Energy 174–175 (2015) 96–104. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.028.

[280] M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. H. Hahn, E. J. Kim, From $Zn(OH)_2$ to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation, CrystEngComm 13 (2011) 6024–6026. https://doi.org/10.1039/c1ce05502j.

[281] W. Stählin, H. R. Oswald, The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$, Acta Cryst. B. 26 (1970) 860–863. https://doi.org/10.1107/s0567740870003230.

[282] A. Moezzi, P.-S. Lee, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, On the thermal decomposition of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$, J. Solid State Chem. 286 (2020) 121311. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121311.

[283] F. Barzagli, C. Giorgi, F. Mani, M. Peruzzini, CO_2 capture by aqueous Na_2CO_3 integrated with high-quality $CaCO_3$ formation and pure CO_2 release at room conditions, Journal of CO2 Utilization 22 (2017) 346–354. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.016.

[284] Q. Liu, M. Mercedes Maroto-Valer, Studies of pH buffer systems to promote carbonate formation for CO_2 sequestration in brines, Fuel Process. Technol. 98 (2012) 6–13. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.023.

[285] F. Fan, L. Zhao, Y. Shang, J. Liu, W. Chen, Y. Li, Thermally stable double-perovskite Ca_3TeO_6:Eu^{3+} red-emitting phosphors with high color purity, J. Lumin. 211 (2019) 14–19. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.001.

[286] G. Zhang, L. Zhao, F. Fan, Y. Bai, B. Ouyang, W. Chen, Y. Li, L. Huang, Near UV-pumped yellow-emitting Ca_3TeO_6:Dy^{3+} phosphor for white light-emitting diodes, Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc. 223 (2019) 117343. https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117343.

[287] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 102–113. https://doi.org/10.1107/S0021889878012844.

[288] S. A. Markgraf, R. J. Reeder, High-temperature crystal chemistry of calcite and magnesite, Acta Crystallogr A Found Crystallogr 40 (1984) C145–C145. https://doi.org/10.1107/S0108767384095556.

[289] ICSD Web, Inorganic Crystal Structure Database, (2025).

[290] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Crystallographic Computing System JANA2006: General features, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 229 (2014) 345–352. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737.

[291] S. Dash, M. Kamruddin, P.K. Ajikumar, A.K. Tyagi, B. Raj, Nanocrystalline and metastable phase formation in vacuum thermal decomposition of calcium carbonate, Thermochim. Acta 363 (2000) 129–135. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00604-3.

[292] K. S.P. Karunadasa, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse, Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction, J. Phys. Chem. Solids. 134 (2019) 21–28. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.023.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[293] A. Rulmont, P. Tarte, J. Choisnet, Vibrational spectra of tellurates with the garnet structure, Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 48 (1992) 921–930. https://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80168-V.

[294] Y. Tamraoui, B. Manoun, F. Mirinioui, I. Saadoune, R. Haloui, A. Elhachmi, E. Saad, P. Lazor, Temperature and composition induced phase transitions in $Sr_{2-x}Ca_{1+x}TeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) double perovskite oxides, J. Mol. Struct. 1131 (2017) 103–113. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.036.

[295] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3. ed., repr. as paperback, Wiley, Chichester, 2010.

[296] J. L. Bishop, S. J. King, M. D. Lane, A. J. Brown, B. Lafuente, T. Hiroi, R. Roberts, G. A. Swayze, J.-F. Lin, M. Sánchez Román, Spectral Properties of Anhydrous Carbonates and Nitrates, Earth and Space Sci. 8 (2021) 1–43. https://doi.org/10.1029/2021EA001844.

[297] M. Y. Mihaylov, V. R. Zdravkova, E. Z. Ivanova, H. A. Aleksandrov, P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, K. I. Hadjiivanov, Infrared spectra of surface nitrates: Revision of the current opinions based on the case study of ceria, J. Catal. 394 (2021) 245–258. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.015.

[298] G. Guy, A. Baillard, D. Jouglard, A. Ballestero, G. Delaizir, L. Boyer, Y. Launay, O. Durand, V. Couderc, P. Thomas, J. Jouin, F. Rémondière, J.-R. Duclère, Synthesis of garnet tellurate powders by coprecipitation: the case of yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, Ceram. Int. (2025) S0272884225021807. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.062.

[299] J. F. Moulder, J. Chastain, eds., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Update, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn, 1992.

[300] X. Chen, Q. Yang, B. Chu, H. An, Y. Cheng, Valence variation of phase-pure M1 MoVNbTe oxide by plasma treatment for improved catalytic performance in oxidative dehydrogenation of ethane, RSC Adv. 5 (2015) 91295–91301. https://doi.org/10.1039/C5RA16517B.

[301] H. Zhang, M. T. Swihart, Synthesis of Tellurium Dioxide Nanoparticles by Spray Pyrolysis, Chem. Mater. 19 (2007) 1290–1301. https://doi.org/10.1021/cm062257n.

[302] A. Zavabeti, P. Aukarasereenont, H. Tuohey, N. Syed, A. Jannat, A. Elbourne, K. A. Messalea, B. Y. Zhang, B. J. Murdoch, J. G. Partridge, M. Wurdack, D. L. Creedon, J. Van Embden, K. Kalantar-Zadeh, S. P. Russo, C. F. McConville, T. Daeneke, High-mobility p-type semiconducting two-dimensional β-TeO_2, Nat. Electron. 4 (2021) 277–283. https://doi.org/10.1038/s41928-021-00561-5.

[303] K.-T. Chen, D. T. Shi, H. Chen, B. Granderson, M. A. George, W. E. Collins, A. Burger, R. B. James, Study of oxidized cadmium zinc telluride surfaces, J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films. 15 (1997) 850–853. https://doi.org/10.1116/1.580719.

[304] Y. Zhang, H. Yu, Synthesis of YAG powders by the co-precipitation method, Ceram. Int. 35 (2009) 2077–2081. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.002.

[305] M. Bousquet, J.-R. Duclère, E. Orhan, A. Boulle, C. Bachelet, C. Champeaux, Optical properties of an epitaxial $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ thin film grown by laser ablation: Experimental approach and density functional theory calculations, J. Appl. Phys. 107 (2010) 104–107. https://doi.org/10.1063/1.3400095.

[306] V. A. G. Rivera, Danilo Manzani, eds., Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications, Springer International Publishing, Cham, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53038-3.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[307] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst A 32 (1976) 751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.

[308] J. McNeice, R. Kim, A. Ghahreman, Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: part I – Fundamentals and thermodynamics, Hydrometallurgy 184 (2019) 140–150. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.018.

[309] A. A. Ansari, A. Kaushik, Synthesis and optical properties of nanostructured $Ce(OH)_4$, J. Semicond. 31 (2010) 033001. https://doi.org/10.1088/1674-4926/31/3/033001.

[310] V. Buissette, T. Le Mercier, Terres rares, Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2019). https://doi.org/10.51257/a-v2-j6630.

[311] D. Reichartzeder, M. Wildner, M. Weil, S. Ivanov, A. Stash, Y.-S. Chen, Crystal Chemistry, Optical Spectroscopy and Crystal Field Calculations of Co_3TeO_6 and Solid Solutions $Co_{3-x}Zn_xTeO_6$, Eur. J. Inorg. Chem. 2018 (2018) 4221–4233. https://doi.org/10.1002/ejic.201800701.

[312] J. Lv, C. Li, Z. Chai, Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO, J. Lumin. 208 (2019) 225–237. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050.

[313] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics 98 (2005) 041301. https://doi.org/10.1063/1.1992666.

[314] A. C. Berends, M. A. Van De Haar, M. R. Krames, YAG:Ce^{3+} Phosphor: From Micron-Sized Workhorse for General Lighting to a Bright Future on the Nanoscale, Chem. Rev. 120 (2020) 13461–13479. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00618.

[315] M. S. Alekhin, J. Renger, M. Kasperczyk, P.-A. Douissard, T. Martin, Y. Zorenko, D. A. Vasil'ev, M. Stiefel, L. Novotny, M. Stampanoni, STED properties of Ce^{3+}, Tb^{3+}, and Eu^{3+} doped inorganic scintillators, Opt. Express 25 (2017) 1251. https://doi.org/10.1364/OE.25.001251.

[316] S. P. Dhale, N. S. Ugemuge, V. S. Singh, P. V. Lepse, S. V. Moharil, Synthesis, spectroscopic analysis and energy transfer mechanism in UVB emitting Sr_2YF_7:Ce^{3+},Gd^{3+} phosphors, Ceram. Int. 51 (2025) 32784–32792. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.012.

[317] N. Izzati Binti Mohd Razip, M. Novita, K. Ogasawara, Two-step model for predicting 4f→5d transition energies of Ce^{3+} in garnet-type oxides based on first-principles calculations and machine learning, Opt. Mater. 159 (2025) 116653. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116653.

[318] H. A. Dabbagh, K. Taban, M. Zamani, Effects of vacuum and calcination temperature on the structure, texture, reactivity, and selectivity of alumina: Experimental and DFT studies, J. Mol. Catal. A Chem. 326 (2010) 55–68. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.04.007.

[319] D. Reinen, M. Atanasov, G. Nikolov, F. Steffens, Local and cooperative Jahn-Teller distortions of nickel (2+) and copper (2+) in tetrahedral coordination, Inorg. Chem. 27 (1988) 1678–1686. https://doi.org/10.1021/ic00283a005.

[320] C. Mével, J. Carreaud, J.-R. Duclère, F. Brisset, J. Bourret, P. Carles, C. Genevois, M. Allix, S. Chenu, First $ZnGa_2O_4$ transparent ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 4934–4941. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.038.

[321] G. Bernardgranger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren, Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, Scr. Mater. 60 (2009) 164–167. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.09.027.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[322] T. Herisson De Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, C. Elissalde, M. Josse, Cool-SPS: an opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 2229–2233. https://doi.org/10.1039/C7TC05640K.

[323] D. Di Marco, K. Drissi, N. Delhote, O. Tantot, P.-M. Geffroy, S. Verdeyme, T. Chartier, Dielectric properties of pure alumina from 8 GHz to 73 GHz, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3355–3361. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.047.

[324] S. Roberts, Polarizabilities of Ions in Perovskite-Type Crystals, Phys. Rev. 81 (1951) 865–868. https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.865.

[325] A. C. Lasaga, R. T. Cygan, Electronic and ionic polarizabilities of silicate minerals, Am. Mineral. 67 (1982) 328–334.

[326] R. D. Shannon, Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides, Journal of Applied Physics 73 (1993) 348–366. https://doi.org/10.1063/1.353856.

[327] J.-H. Park, J. B. Parise, P. M. Woodward, I. Lubomirsky, O. Stafsudd, A novel approach for identifying and synthesizing highdielectric materials, J. Mater. Res. 14 (1999) 3192–3195. https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0429.

[328] S. J. Penn, N. McN. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, K. Schrapel, Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1885–1888. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03066.x.

[329] A. Gulenko, O. Masson, A. Berghout, D. Hamani, P. Thomas, Atomistic simulations of TeO_2 -based glasses: interatomic potentials and molecular dynamics, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 14150–14160. https://doi.org/10.1039/C4CP01273A.

[330] N. Gupta, A. Khanna, Glass and anti-glass phase co-existence and structural transitions in bismuth tellurite and bismuth niobium tellurite systems, J. Non-Cryst. Solids 481 (2018) 594–603. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.002.

[331] M. N. Khan, A Study of the Effects of CuO on the Structure and Optical Absorption of Tellurite Glasses, Phys. Stat. Sol. (a) 117 (1990) 593–600. https://doi.org/10.1002/pssa.2211170232.

[332] A. Ibanez, T. Ericsson, O. Lindqvist, D. Bazin, E. Philippot, Local range order of tellurium atoms in TeO_2–BaO and TeO_2–BaF_2 glassy systems, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1101–1106. https://doi.org/10.1039/JM9940401101.

[333] M. C. Wilding, G. Delaizir, C. J. Benmore, Y. Gueguen, M. Dolhen, J.-R. Duclère, S. Chenu, S. Sukenaga, P. F. McMillan, Structural studies of Bi_2O_3-TeO_2–Nb_2O_5 glasses, J. Non-Cryst. Solids 451 (2016) 68–76. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.004.

[334] A. D. Mighell, A. Perloff, S. Block, The crystal structure of the high temperature form of barium borate, $BaO.B_2O_3$, Acta Crystallogr. 20 (1966) 819–823. https://doi.org/10.1107/S0365110X66001920.

[335] A. Aronne, S. Esposito, P. Pernice, FTIR and DTA study of structural transformations and crystallisation in BaO-B_2O_3-TiO_2 glasses, Phys. Chem. Glasses 40 (1999) 63–68.

[336] M. Zhang, P.-Z. Zhang, Y.-C. Hu, C. Wang, X.-D. Pan, Q.-Y. Zhang, Glass Forming Region and Crystallization Behavior of TeO_2-B_2O_3-BaO Glass, Journal of East China University of Science and Technology 4 (2015) 471–476.

[337] S. F. Hathot, B. M. Al Dabbagh, H. Aboud, Structural and spectroscopic correlation in barium-boro-tellurite glass hosts: effects of Dy_2O_3 doping, Chalcogenide Lett. 21 (2024) 201–215. https://doi.org/10.15251/CL.2024.212.201.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[338] S. H. Farhan, B. M. Al Dabbagh, H. Aboud, Optical and radiation shielding characteristics of Dy_2O_3 doped B_2O_3-TeO_2–BaO glasses, CL 21 (2024) 459–473. https://doi.org/10.15251/CL.2024.216.459.

[339] S. M. Ibrahim, Y. Abdelghany, M. M. Kassab, M. M. Radwan, A. Abdel-Latif M, Ternary B_2O_3-TeO_2–BaO Glass as a Shielding Case, Prog. Electromagn. Res. C 155 (2025) 1–9. https://doi.org/10.2528/PIERC25021705.

[340] Y. A. Abdelghany, M. M. Kassab, M. M. Radwan, A. Abdel-Latif M, Investigation of optical, mechanical, and shielding properties of zirconia glass capsule, Prog. Nucl. Energy 154 (2022) 104457. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104457.

[341] W. Alyami, S. A. El-khateeb, E. M. Alkhybari, L. K. Jambi, I. E. Saad, Highly transparent glass of barium-reinforced borotellurite as a protective material from gamma rays, Opt. Quantum Electron. 56 (2024) 613. https://doi.org/10.1007/s11082-023-06216-3.

[342] W. L. Fong, KhA. Bashar, S. O. Baki, M. K. A. Karim, M. I. Sayyed, M. A. Mahdi, B. T. Goh, O. B. Aljewaw, Influence of Bi_2O_3 content on structural, optical and radiation shielding properties of transparent Bi_2O_3-Na_2O-TiO_2-ZnO-TeO_2 glass ceramics, Radiat. Phys. Chem. 200 (2022) 110289. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110289.

[343] X. Hu, G. Guery, J. Boerstler, J. D. Musgraves, D. Vanderveer, P. Wachtel, K. Richardson, Influence of Bi_2O_3 content on the crystallization behavior of TeO_2–Bi_2O_3–ZnO glass system, J. Non-Cryst. Solids. 358 (2012) 952–958. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.009.

[344] M. S. Al-Buriahi, M. Rashad, A. Alalawi, M. I. Sayyed, Effect of Bi_2O_3 on mechanical features and radiation shielding properties of boro-tellurite glass system, Ceram. Int. 46 (2020) 16452–16458. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.208.

[345] E. P. Golis, A. Ingram, Investigations of magneto-optic properties in PbO-Bi_2O_3-GeO_2 glass system, J. Phys.: Conf. Ser. 79 (2007) 012003. https://doi.org/10.1088/1742-6596/79/1/012003.

[346] K. Knoblochova, H. Ticha, J. Schwarz, L. Tichy, Raman spectra and optical properties of selected Bi_2O_3–PbO–B_2O_3–GeO_2 glasses, Opt. Mater. 31 (2009) 895–898. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.024.

[347] E. M. Abou Hussein, A. M. Madbouly, F. M. Ezz Eldin, N. A. ElAlaily, Evaluation of physical and radiation shielding properties of Bi_2O_3–B_2O_3 glass doped transition metals ions, Mater. Chem. Phys. 261 (2021) 124212. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124212.

[348] F. H. ElBatal, M. A. Marzouk, A. M. Abdel Ghany, Gamma rays interaction with bismuth borate glasses doped by transition metal ions, J Mater Sci 46 (2011) 5140–5152. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5445-4.

[349] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, New heavy metal oxide glasses: investigations within the TeO_2–Nb_2O_5–Bi_2O_3 system, J. Alloys Compd. 347 (2002) 206–212. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00766-1.

[350] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, M. Shimoda, J.-R. Duclère, M. Colas, M. Belleil, J. Cornette, T. Hayakawa, C. Genevois, E. Veron, M. Allix, S. Chenu, F. Brisset, P. Thomas, New Transparent Glass-Ceramics Based on the Crystallization of “Anti-glass” Spherulites in the Bi_2O_3–Nb_2O_5–TeO_2 System, Cryst. Growth Des. 15 (2015) 5086–5096. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01048.

[351] M. Dolhen, M. Tanaka, V. Couderc, S. Chenu, G. Delaizir, T. Hayakawa, J. Cornette, F. Brisset, M. Colas, P. Thomas, J.-R. Duclère, Nd^{3+}-doped transparent tellurite ceramics bulk lasers, Sci. Rep. 8 (2018) 4640. https://doi.org/10.1038/s41598-018-22922-5.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[352] M. Trömel, W. Hützler, E. Münch, Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures, J. Less-Common Met. 110 (1985) 421–424. https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90352-2.

[353] H. Benchorfi, S. Chenu, J.-R. Duclère, Cécile Genevois, M. Allix, E. Véron, J. Cornette, M. Colas, V.A.G. Rivera, V. Fuertes, F. Brisset, P. Carles, S. Aouji, P. Thomas, Y. Messaddeq, G. Delaizir, Crystallization in the TeO_2-Ta_2O_5-Bi_2O_3 system: From glass to anti-glass to transparent ceramic, J. Am. Ceram. Soc. 44 (2024) 1131–1142. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.045.

[354] H. Benchorfi, J.-R. Duclère, S. Chenu, Y. Messaddeq, G. Delaizir, V. A. G. Rivera, Exploring the optical properties of the 1.53 µm emission in Er^{3+}-doped glass, anti-glass and ceramic in TeO_2-Ta_2O_5-Bi_2O_3 system, Opt. Mater. 153 (2024) 115602. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115602.

[355] R. Piotrowski, Hasnaa Benchorfi, J.-P. Laval, J.-R. Duclère, C. Genevois, P. Carles, S. Chenu, M.Colas, J. Cornette, P. Thomas, G. Delaizir, Transparent glass-ceramics in the TeO_2–InF_3 system, Int. J. Appl. Glass Sci. 13 (2022) 568–575. https://doi.org/10.1111/ijag.16581.

[356] Y. Wang, S. Dai, F. Chen, T. Xu, Q. Nie, Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the TeO_2–Nb_2O_5–Bi_2O_3 system, Mater. Chem. Phys. 113 (2009) 407–411. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.117.

[357] N. Gupta, A. Khanna, F. Gonzàlez, R. Iordanova, Thermal characteristics, Raman spectra, optical and structural properties of TiO_2-Bi_2O_3-B_2O_3-TeO_2 glasses, in: Bhubaneswar, Odisha, India, 2017: p. 070005. https://doi.org/10.1063/1.4980440.

[358] P. P. Fedorov, A. E. Kokh, N. G. Kononova, Barium borate β-BaB_2O_4as a material for nonlinear optics, Russ. Chem. Rev. 71 (2002) 651–671. https://doi.org/10.1070/rc2002v071n08abeh000716.

[359] D.-K. Kwon, Ultra-low temperature processing of barium tellurate dielectrics, Thèse de doctorat, The Pennsylvania State University, 2006.

[360] Y. Tomioka, S. Sukenaga, N. Saito, K. Nakashima, Phase Separation Behavior and Coloring of Coating Glasses for Sanitary Ware, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 18 (2011) 112021. https://doi.org/10.1088/1757-899X/18/11/112021.

[361] A. S. Abouhaswa, M. I. Sayyed, K. A. Mahmoud, Elucidating the influences of strontium (II) oxides in TeO_2-B_2O_3–BaO: Fabrication, Raman spectroscopy, and γ-ray protection properties for the novel high-density glasses, Prog. Nucl. Energy 164 (2023) 104885. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2023.104885.

[362] M. R. Zaki, D. Hamani, M. Dutreilh-Colas, J.-R. Duclère, O. Masson, P. Thomas, Synthesis, thermal, structural and linear optical properties of new glasses within the TeO_2-TiO_2-WO_3 system, J. Non-Cryst. Solids. 484 (2018) 139–148. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.034.

[363] A. E. Miller, K. Nassau, K. B. Lyons, M. E. Lines, The intensity of Raman scattering in glasses containing heavy metal oxides, J. Non-Cryst. Solids 99 (1988) 289–307. https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90438-3.

[364] A. Kaur, A. Khanna, H. Bhatt, M. Gónzález-Barriuso, F. González, B. Chen, M. N. Deo, BO and TeO speciation in bismuth tellurite and bismuth borotellurite glasses by FTIR, 11 B MAS-NMR and Raman spectroscopy, J. Non-Cryst. Solids 470 (2017) 19–26. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.028.

[365] J. C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herreillat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez, E. Philippot, Structural and Nonlinear Optical Characterizations of Tellurium Oxide-Based Glasses: TeO_2–BaO–TiO_2, J. Solid State Chem. 132 (1997) 411–419. https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7499.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

[366] M. Toplak, G. Birarda, S. Read, C. Sandt, S. M. Rosendahl, L. Vaccari, J. Demšar, F. Borondics, Infrared Orange: Connecting Hyperspectral Data with Machine Learning, Synchrotron Radiat. News 30 (2017) 40–45. https://doi.org/10.1080/08940886.2017.1338424.

[367] H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045.

[368] D. Hottentot, B. O. Loopstra, The structure of tribarium undecaoxotetratellurate(IV), $Ba_3Te_4O_{11}$, Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun 39 (1983) 320–322. https://doi.org/10.1107/S0108270183004576.

[369] S. F. Hathot, B. M. Al Dabbagh, H. Aboud, Structural and optical properties of novel boro tellurite glass-ceramic with composition B_2O_3-TeO_2-BaO-Dy_2O_3, J. Phys. Conf. Ser. 2974 (2025) 012024. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2974/1/012024.

[370] M. Cholin, C. Genevois, P. Carles, J. Cornette, S. Chenu, M. Allix, G. Delaizir, P. Thomas, V. Couderc, J.-R. Duclère, Highly transparent bismuth borotellurite glass-ceramics: Comprehension of crystallization mechanisms, J. Non-Cryst. Solids. 598 (2022) 121953. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121953.

[371] M. Cholin, C. Genevois, P. Carles, M. Allix, J. Cornette, M. Colas, F. Fayon, V. Sarou-Kanian, G. Delaizir, P. Thomas, S. Chenu, V. Couderc, J.-R. Duclère, Crystallization Mechanisms in New Bismuth Borotellurite Glass-Ceramics, Cryst. Growth Des. 24 (2024) 4582–4595. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00253.

[372] M. H. A. Mhareb, M. A. Morsy, H. Almarri, M. I. Sayyed, I. Alrammah, N. Alonizan, Y. S. M. Alajerami, Q. A. Drmosh, M. K. Hamad, G. N. Makhadmeh, M. A. Almessiere, Gamma-ray induced effect on the structural and optical properties and durability of neodymium-doped zinc–bismuth–borotellurite glasses and glass ceramics, Opt. Mater. 137 (2023) 113572. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113572.

[373] J. Valeski Gunha, A. Somer, Si. Do Rocio Ferraz Sabino, R. El-Mallawany, A. Novatski, R. Ferrari Muniz, Mechanical strength and shielding efficiency against gamma and neutron radiation of oxide-modified tellurite glasses, Ceram. Int. (2025) S0272884225031451. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.451.

[374] J. Han, F. Pan, M. S. Molokeev, J. Dai, M. Peng, W. Zhou, J. Wang, Redefinition of Crystal Structure and Bi^{3+} Yellow Luminescence with Strong Near-Ultraviolet Excitation in $La_3BWO_9:Bi^{3+}$ Phosphor for White Light-Emitting Diodes, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 13660–13668. https://doi.org/10.1021/acsami.8b00808.

[375] K.N. Shinde, Luminescence in Eu^{2+} and Ce^{3+} doped $SrCaP_2O_7$ phosphors, Results in Physics 7 (2017) 178–182. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.030.

[376] J. Li, M. A. Subramanian, Inorganic pigments with transition metal chromophores at trigonal bipyramidal coordination: $Y(In,Mn)O_3$ blues and beyond, J. Solid State Chem. 272 (2019) 9–20. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.01.019.

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Table des illustrations

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Table des illustrations

Figure I-1 : (a) Illustration de la transmission de la lumière dans le cas d'un matériau translucide induisant un phénomène de forte diffusion et (b) d'un matériau transparent induisant un phénomène de faible diffusion. (c) Photographie de céramiques polycristallines translucide (à gauche) et transparente (à droite) de composition Al_2O_3. Les céramiques ont une épaisseur de 0,8 mm et sont placées 1 cm au-dessus du texte d'après [27] 22

Figure I-2 : Courbes de transmission théoriques de différents matériaux calculées pour une incidence normale grâce au logiciel OPTIMAR (épaisseur e = 1,0 mm) [28] 23

Figure I-3 : (a) Schéma du processus de génération de seconde harmonique créée lorsqu'un faisceau lumineux de fréquence ω traverse un matériau non-linéaire. (b) Diagramme des niveaux d'énergie décrivant le phénomène de la génération de seconde harmonique [31] .. 25

Figure I-4 : Probabilité de présence des orbitales atomiques 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Gd^+ en fonction de la distance par rapport au noyau [40] 26

Figure I-5 : Diagramme de Dieke illustrant les niveaux d'énergie des ions trivalents lanthanides insérés dans une matrice cristalline de $LaCl_3$ [41] 27

Figure I-6 : Représentation schématique de l'obtention d'une lumière blanche par (a) combinaison d'une lumière bleue/proche UV provenant de la source excitatrice et d'une lumière jaune provenant du matériau luminophore et (b) par combinaison de trois luminophores rouge, vert et bleu (technologie RGB) [42] 28

Figure I-7 : Représentation schématique d'un détecteur à scintillation [47] 29

Figure I-8 : Schématisation des sources de diffusion dans une céramique polycristalline : (a) joint de grain, (b) porosité résiduelle, (c) phase secondaire, (d) biréfringence et double réfraction et (e) rugosité de surface [82] 32

Figure I-9 : Représentations schématiques d'un réseau bidimensionnel (a) et d'un réseau vitreux (b) d'un cristal de composition SiO_2 [88,89] 33

Figure I-10 : (a) Évolution du volume molaire VM ou de l'enthalpie H en fonction de la température. (b) Influence de la vitesse de refroidissement sur le volume molaire des verres : $v1 > v2 > v3$ [91] 34

Figure I-11 : Courbe typique de calorimétrie différentielle à balayage pour un verre ne présentant qu'un seul pic de cristallisation 35

Figure I-12 : Représentation schématique des « *canaux* » de percolation dans un réseau silicate au sein duquel des ions modificateurs sont introduits. Ici les liaisons M – O ou N – O sont réalisées avec des oxygènes non-pontants (autour des « *canaux* » de percolations) [99] 37

Figure I-13 : (a) Schématisation des méthodes par co-précipitation directe et (b) inverse. ... 40

Figure I-14 : (a) Modèle de LaMer correspondant à la formation d'une poudre monodisperse où CS est la solubilité et $Cmin$ la concentration minimale permettant d'envisager une nucléation homogène. Les zones I, II et III correspondent respectivement à la prénucléation (génération du monomère à partir du sel précurseur), à la nucléation des germes de la phase visée et à la croissance exclusive de ces germes. (b) Influence de la concentration en monomère sur les taux (vitesses) de nucléation et de croissance granulaire [127,128] 42

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure I-15 : Évolution des enthalpies libres à la formation d'un germe ΔG, pour la formation d'une surface ΔGs et pour la transformation de phase liquide-solide ΔGv en fonction de la taille r des germes dans le cas d'une nucléation homogène [135] 44

Figure I-16 : Représentation schématique d'une calotte sphérique avec un angle de contact θ [108] 45

Figure I-17 : Schéma d'un dispositif de dépôt ADM [142] 47

Figure I-18 : Comportement de la particule primaire incidente pendant le dépôt par ADM [146] 48

Figure I-19 : Schématisation des six mécanismes de transports de matière contribuant au frittage : (1) par diffusion de surface, (2) par diffusion au sein du réseau cristallin à partir de la surface, (3) transport de matière en phase vapeur, (4) par diffusion au joint de grain, (5) diffusion au sein du réseau cristallin à partir du joint de grain et (6) écoulement plastique [6] 49

Figure I-20 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification pour le cas d'un frittage isotherme [167] 50

Figure I-21 : Représentation schématique du frittage Spark Plasma Sintering (SPS) 51

Figure I-22 : Évolution du taux de nucléation Ist en fonction de la température [172] 53

Figure I-23 : Évolution des vitesses de nucléation (courbe bleue) et de croissance (courbe rouge) en fonction de la température [172] 54

Figure I-24 : (a) Cycle thermique traditionnel de traitement thermique pour l'élaboration d'une vitrocéramique. (b) Courbes des vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la température. Tg, TN et TC sont respectivement les températures de transition vitreuse, de nucléation et de croissance [172] 55

Figure I-25 : Micrographie MET du verre de composition 80GeO_2-10ZnO-10Ga_2O_3 présentant une séparation de phases [178] 56

Figure I-26 : Micrographies (a) MET et (b) STEM du verre de composition 20TeO_2-50B_2O_3-30Bi_2O_3, montrant la présence d'une séparation de phases et le cliché de diffraction associé indiquant un échantillon amorphe [16] 57

Figure I-27 : Évolutions de (a) l'enthalpie libre $\Delta G(T)$ et (b) de la température du système en fonction de la composition. Schémas associés aux mécanismes de (c) nucléation/croissance et (d) de décomposition spinodale [92,108] 59

Figure I-28 : Diagramme binaire du système Na_2O-SiO_2. Trois zones d'immiscibilités sont représentées : les zones A et C correspondent à une séparation de phases de type nucléation/croissance et la zone B à la décomposition spinodale. Les limites d'immiscibilité et spinodale sont respectivement représentées en noir et en rouge [182] 59

Figure I-29 : (a) Transmission optique du verre et de la céramique obtenue après un traitement thermique à 510°C pendant 1h30. (b) Photographie d'une céramique TNB de 60 mm de diamètre avec une cartographie EBSD-MEB de la microstructure de la céramique. La céramique est placée à 15 cm du texte [191] 61

Figure I-30 : Représentation des différents environnements possibles autour de l'atome Te pour les matériaux à base de TeO_2 avec indication des longueurs des liaisons Te-O : TeO_4,

Licence CC BY-NC-ND 4.0

TeO_{3+1}, TeO_3. L'atome Te est coloré en noir, les atomes O en rouge et la paire électronique libre est symbolisée par une flèche. Les pointillés matérialisent les distances Te-O les plus longues ainsi que l'allongement de la liaison [194] 62

Figure I-31 : Représentations schématiques des mailles cristallines pour chaque variété polymorphique : (a) α-TeO_2, (b) β-TeO_2, (c) γ-TeO_2. L'atome de tellure est en bleu et l'atome d'oxygène en rouge [198] 63

Figure I-32 : Représentation de l'octaèdre TeO_6 dans TeO_3-β. L'atome Te est coloré en bleu et les atomes O en rouge [208] 63

Figure I-33 : Diagramme potentiel-pH du système tellure-eau à 25°C [210] 64

Figure I-34 : Diagramme potentiel-pH du système zinc-eau à 25°C [210] 66

Figure I-35 : (a) Fraction de distribution des espèces solubles du zinc (II) : $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Zn(OH)^{+}_{(aq)}$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)_3^{-}{}_{(aq)}$ et $Zn(OH)_4^{2-}{}_{(aq)}$ sur une gamme de pH allant de 6,0 à 14,0 à 25°C [222,224]. (b) Solubilité de ZnO en fonction du pH à température ambiante (25°C) [223] 67

Figure I-36 : (a) Structure cristallographique de la yafsoanite (maille mise en évidence) et (b) polyèdres de coordination des cations Ca^{2+}, Zn^{2+} et Te^{6+} [13] 67

Figure I-37 : (a) Diagramme de phase binaire TeO_2-B_2O_3 avec la présence du dôme d'immiscibilité entre les points 1 et 2 pour des compositions allant de 25,5 à 92%mol B_2O_3 [21] 70

Figure I-38 : Micrographies électroniques avec une grossissement x18 000 des compositions (a) 96,5TeO_2-3,5B_2O_3, (b) 94,3TeO_2-5,7B_2O_3, (c) 88TeO_2-12B_2O_3 et (d) 85TeO_2-15B_2O_3. On observe une augmentation de la taille des particules avec la diminution de la quantité de TeO_2 (de 0,05 à 5 µm) [21] 71

Figure I-39 : Micrographies électroniques de la composition 95TeO_2-5B_2O_3 avec des agrégats (a) présents entre les cristaux de TeO_2 ou (b) dispersés dans la matrice amorphe. Micrographie électronique (MEB) couplée avec une analyse EDAX d'un agrégat dans la composition 96TeO_2-4B_2O_3 [180] 71

Figure I-40 : Diagramme binaire partiel du système TeO_2-BaO (avec un pourcentage molaire de TeO_2 variant entre 50 et 100%mol) [244] 73

Figure I-41 : (a) Diagramme binaire du système B_2O_3-BaO [253] (b) Image de la séparation de phase dans la composition 96B_2O_3-4BaO (%mol) obtenus grâce à une observation *in situ* par une caméra [259]. (c) Micrographie réalisée au microscope optique de la séparation de phase dans la composition 97B_2O_3-3BaO (%mol) [259] 75

Figure I-42 : Diagrammes de diffraction de la composition 50B_2O_3-50BaO traité thermiquement à 625°C avec des temps de traitement différents : 10 min, 15 min, 30 min, 1h, 2h 3h, 5h et 10h). Les pics de la phase β-BaB_2O_4 sont mis en évidence par les points noirs [260] 76

Figure I-43 : Diagramme ternaire du système TeO_2-B_2O_3-BaO. Le domaine vitreux (G : glass) et la zone de démixtion (IG : immiscibility glass) y sont présentés [272] 77

Figure II-1 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre obtenue par voie solide et calcinée à 750°C et à 950°C. Les phases cristallines indexées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914), la phase Ca_3TeO_6 (PDF 04-007-6811) et la phase $CaTeO_3$ (PDF 04-016-8121). Le zoom angulaire de 18° à 33° permet de repérer les raies correspondant à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ mais

Licence CC BY-NC-ND 4.0

également les raies L_α générées par le tube cathodique du diffractomètre. Photographie de la poudre finale après calcination à 950°C pendant 1h d'après [16] 82

Figure II-2 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre brute synthétisée par co-précipitation inverse à température ambiante, puis calcinée à 800°C et 900°C. Les phases cristallines indexées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), la calcite $CaCO_3$ (PDF 00-066-0867) et la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914). Photographie de la poudre brute synthétisée par voie liquide. Les flèches verte et bleu correspondent respectivement au pic de Bragg le plus intense des phases calcite $CaCO_3$ et dagenaisite Zn_3TeO_6 d'après [16] 83

Figure II-3 : Diffractogrammes des rayons X de poudres YAG synthétisées avec (a) de l'ammoniaque NH_4OH ou (b) de l'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3. Les poudres sont respectivement calcinées à 500°C, 800°C, 900°C et 1000°C pendant 2h d'après [276]85

Figure II-4 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des solutions de Ca^{2+} (courbe noire), Zn^{2+} (courbe rouge), $Te(OH)_6$ (courbe bleue) et du mélange stœchiométrique (3:3:2) des trois (courbe verte) préparées respectivement à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$), $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$) et $Te(OH)_6$ (0,10 $mol.L^{-1}$). 86

Figure II-5 : Simulation du suivi pH-métrique et de la spéciation des espèces à base de calcium dans le cas d'une neutralisation directe. Les conditions de travail sont identiques à celles du titrage réalisé expérimentalement 88

Figure II-6 : Simulation du suivi pH-métrique et de la spéciation des espèces à base de zinc dans le cas d'une neutralisation directe. Les conditions de travail sont identiques à celles du titrage réalisé expérimentalement 90

Figure II-7 : Simulation du suivi pH-métrique et de la spéciation des espèces de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ dans le cas d'une neutralisation directe. Les conditions de travail sont identiques à celles du titrage réalisé expérimentalement 91

Figure II-8 : Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré à la fin du titrage de ($3Ca^{2+}$:$3Zn^{2+}$:$2Te(OH)_6$). Les phases correspondent respectivement à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la calcite $CaCO_3$ (PDF 00-001-0837) 92

Figure II-9 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des solutions cationiques Ca/Zn préparée à partir de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$) et $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$) (courbe grise) et Zn^{2+} seul préparée à partir de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$) (courbe bleue)..... 93

Figure II-10 : Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré à la fin de la neutralisation de la solution cationique Ca/Zn par la soude NaOH. La phase correspond à $Ca(Zn(OH)_3)_2{\cdot}2H_2O$ (PDF 04-012-2175) 94

Figure II-11 : Suivi pH-métrique de la neutralisation de solutions cationiques préparées à partir de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$) et $Te(OH)_6$ (0,05 $mol.L^{-1}$) selon un rapport Zn/Te = 3,0 (courbe bleue). La courbe noire représente la courbe de titrage de Zn^{2+} seul 95

Figure II-12 : Courbes de titrage de solutions cationiques préparées à partir de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (0,15 $mol.L^{-1}$) et différents taux de $Te(OH)_6$: Zn/Te = 6,0, 3,0, 1,5 et 1,0. La courbe noire représente la courbe de titrage de Zn^{2+} seul..... 97

Figure II-13 : Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré à la fin de la neutralisation pour la solution de précurseurs Zn/Te = 6,0 par la soude NaOH. 100

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure II-14 : Courbes de titrage de solutions cationiques préparées à partir de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ (0,10 mol.L^{-1}) avec un rapport Ca/Te = 1,5 (courbe bleue). Les courbes noire et orange représentent respectivement la courbe de titrage de Ca^{2+} et de $Te(OH)_6$ seuls 100

Figure II-15 : Diffractogramme des rayons X du précipité Ca/Te = 1,5 récupéré à la fin de la neutralisation, lavé à l'eau et séché à 90°C 101

Figure II-16 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des mélanges de précurseurs préparés à partir de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,15 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ avec différents rapports Ca/Te = 3,0 ; 1,5 ; 1,0 ; 0,5. La courbe noire correspond à la courbe de titrage de Ca^{2+} seul 102

Figure II-17 : Suivi pH-métrique de la neutralisation des solutions NaOH (0,2 mol.L^{-1}) et NH_4HCO_3 (0,2 mol.L^{-1}) par un mélange stœchiométrique préparée à partir de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,5 mol.L^{-1}), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 mol.L^{-1}) et $Te(OH)_6$ (0,33 mol.L^{-1}) avec un ratio cationique égal à 3:3:2. Les éléments indiqués en rouge sont explicités dans le texte et traduisent simplement l'intérêt de réalise un ajout d'ammoniaque au cours du procédé. 106

Figure II-18 : (a) Diffractogramme des rayons X du précipité récupéré au point A pour la soude NaOH. La phase correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). (b) Diffractogrammes des rayons X du précipité récupéré aux points B (NH_4HCO_3) et C (NaOH). La phase correspond à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-069-0689) 107

Figure II-19 : Représentation schématique des différentes étapes de synthèse (synthèse, maturation, filtration, séchage) pour obtenir la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par co-précipitation inverse 109

Figure II-20 : Diffractogrammes des rayons X des poudres brute et calcinées à 500, 700, 800 et 900°C pendant 1h. Les phases correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à la calcite $CaCO_3$ (PDF 04-008-0198) et à la phase Ca_3TeO_6 (PDF 04-024-1156) 110

Figure II-21 : Largeur intégrale mesurée de la réflexion (220) (pour une valeur 2θ environ égale à 20°) en fonction de la température de calcination. La ligne pointillée n'est proposée qu'à titre indicatif 111

Figure II-22 : Courbes ATG-ATD obtenues pour la poudre brute sous air avec une rampe en température de 10°C/min 112

Figure II-23 : Micrographies des poudres brute (a) et calcinées à 500°C (b), 700°C (c), 800°C (d) et 900°C (e) pendant 1h. (a'), (b') et (c') sont respectivement des zones zoomées des poudres brute et calcinées à 500°C et 700°C 115

Figure II-24 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre brute 117

Figure II-25 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre calcinée à 900°C pendant 1h 118

Figure II-26 : Spectres infrarouges des poudres brute et calcinée à 900°C pendant 1h 119

Figure II-27 : Spectres RAMAN moyennés à partir de 5 spectres des poudres brute et calcinée à 900°C pendant 1h. Les acquisitions spectrales sont réalisées à 532 nm avec un objectif x20 120

Figure II-28 : Données de réflectance diffuse de la poudre $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ calcinée à 900°C pendant 1h. (a) Mesures de réflectivité brute. (b) Fonction de Kubelka-Munk F(R) représentée

Licence CC BY-NC-ND 4.0

en fonction de l'énergie photonique (hν). La tangente intersecte l'axe des abscisses à environ 4,74 eV 121

Figure II-29 : Représentation schématique des différentes étapes de synthèse (synthèse, maturation, filtration, séchage) pour obtenir une poudre céramique tellurate de composition $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ par la méthode de la co-précipitation inverse. La solution précipitante utilisée est NH_4NO_3/NH_4OH ou NaOH 122

Figure II-30 : Diffractogrammes des rayons X des poudres brute et calcinée à 725°C sous air pendant 15 minutes. La poudre est synthétisée par co-précipitation inverse avec la soude NaOH en tant qu'agent précipitant. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914) 123

Figure II-31 : Diffractogramme de la poudre brute obtenue avec une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH. La phase observée correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) seule 124

Figure II-32 : Diffractogramme des rayons X de la poudre calcinée à 725°C sous air pendant 15 minutes obtenue avec une solution tampon NH_4NO_3/NH_4OH. La phase observée correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) pure 125

Figure II-33 : Diffractogrammes des rayons X des poudres CZT (A) et (B). Les phases observées correspondent respectivement à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-069-0689) 126

Figure II-34 : Courbes d'étalonnage obtenues pour (a) le calcium et (b) le zinc 127

Figure II-35 : Courbes d'étalonnage pour le tellure en fonction des différentes longueurs d'onde : 214,281 (courbe grise), 225,902 (courbe rouge) et 238,578 nm (courbe bleue) 129

Figure II-36 : Courbes ATG-ATD obtenues pour la poudre brute sous air avec une rampe en température de 10°C/min 130

Figure II-37 : (a) Courbes ATG-ATD obtenues pour la poudre brute sous air avec une rampe en température de 10°C/min. Le pic endothermique correspond à une fusion non congruente de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (T_{fusion} = 1250°C). (b) Diffractogramme des rayons X de la poudre après analyse thermique ATG-ATD à 1300°C. Les phases observées correspondent aux phases Ca_3TeO_6 (PDF 04-007-6811), ZnO (PDF 00-036-1451) et $CaTeO_3$ (PDF 04-016-8121) 132

Figure II-38 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre brute obtenue dans le cas d'un tampon ammoniacal 134

Figure II-39 : Distribution de la taille des particules en nombre (a) et en volume (b) pour la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes 134

Figure II-40 : Micrographies MEB des poudres (a) brute et (b) calcinée à 725°C pendant 15 minutes obtenues à partir de l'utilisation d'un tampon ammoniacal 135

Figure II-41 : (a) Micrographie MET et (b) cliché SAED (correspondant à la zone repérée en jaune) de la poudre brute obtenue avec un tampon ammoniacal. Certaines indexations sont fournies 137

Figure II-42 : (a), (b) Micrographies MET et (c) cliché SAED (correspondant au carré jaune) en axe de zone [111] de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes 137

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure II-43 : (a), (b) Micrographies MET et (c) cliché SAED en axe de zone [110] de la poudre calcinée à 1000°C pendant 1h 138

Figure II-44 : (a) Spectres XPS larges (survey scans) collectés pour les poudres calcinées à 725°C et à 725°C + 1000°C. Le libellé LMM correspond au pic Auger du zinc [299]. (b) et (c) Spectres XPS normalisés et corrigés en fonction du bruit de fond dans la gamme d'énergie de liaison 573-581 eV afin d'enregistrer l'intensité du signal du pic Te 3d5/2 pour les deux poudres calcinées. Les courbes rouges et bleues correspondent à l'ajustement à l'aide de deux fonctions GL : elles reflètent l'existence de deux environnements différents pour Te^{+VI}. Le rapport des intensités intégrées calculées est indiqué dans chaque cas. La flèche verte indique la position énergétique théorique d'une éventuelle contribution Te^{+IV} 139

Figure II-45 : Spectres infrarouges des poudres brute et calcinée à 725°C pendant 15 min 141

Figure II-46 : Spectres RAMAN moyennés à partir de 4 spectres des poudres brute et calcinée à 725°C pendant 15 min. Les acquisitions spectrales sont réalisées à 532 nm avec un objectif x20 141

Figure II-47 : Données de réflectance diffuse UV-Vis des poudres CZT brutes et calcinées. (a) Mesures de réflectivité représentées en fonction de la longueur d'onde incidente. (b) Fonction de Kubelka-Munk F(R) représentée en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$). Les tangentes coupent l'axe des abscisses à environ 4,56 eV pour la poudre calcinée et 4,88 eV pour la poudre brute 142

Figure II-48 : Diffractogrammes des rayons X des synthèses pour des durées de maturation différentes : 0h, 6h, 16h, 24h, 39h et 48h. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 04-014-5914) et à la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479) 144

Figure II-49 : (a) Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues après calcination à 725°C pendant 15 minutes synthétisées avec un tampon ammoniacal dont la concentration totale est égale à 1,0, 2,0 ou 4,0 $mol.L^{-1}$. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479). (b) Zoom dans la plage angulaire 2θ = 25-40° 144

Figure II-50 : Photographie du montage expérimental intégrant la régulation semi-automatisée du pH à l'aide d'une pompe doseuse. Schéma de la synthèse réalisée dans le cas d'une montée en échelle avec un ballon tricol et une ampoule de coulée isobare 145

Figure II-51 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées à 725°C pendant 15 minutes et obtenues après une synthèse où les volumes des solutions cationique et tampon sont multipliés par 3 ou bien les volumes et les concentrations des solutions cationique et tampon sont multipliés respectivement par 2. La phase observée correspond à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) 146

Figure II-52 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes (voie chlorure). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145) 147

Figure II-53 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes (voie acétate). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-

Licence CC BY-NC-ND 4.0

0234), à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145) et la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479) 148

Figure III-1 : Diagramme potentiel-pH du système cérium-eau à 25°C [210] 155

Figure III-2 : Photographie de la synthèse de $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec du Ce^{3+} (à partir du précurseur $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) réalisée dans un ballon quadricol sous barbotage d'argon. 156

Figure III-3 : Photographies des poudres brutes (a) non dopé $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ et (b) dopé $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$. (c) Diffractogramme des rayons X de la phase $Ce(OH)_4$ [309] 157

Figure III-4 : Diffractogramme des rayons X de la poudre dopée avec du cérium à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2 (PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725) 158

Figure III-5 : Photographies de la poudre dopée avec du cérium à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ posée sur un (a) transilluminateur avec une longueur d'onde d'excitation λexc = 365 nm et (b) sur le support du spectrophotomètre de photoluminescence sous une longueur d'onde d'excitation λexc = 375 nm 159

Figure III-6 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) mesurés sur la poudre dopée $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ synthétisée par voie liquide avec un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote 160

Figure III-7 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre déficitaire $Ca_{2,68}Na_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$. La poudre est calcinée dans un premier temps à 725°C pendant 15 minutes sous air, puis à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à la dagenaisite Zn_3TeO_6 (PDF 00-050-0145) et à la phase $CaTe_2O_5$ (PDF 00-051-0479) 161

Figure III-8 : Diffractogramme des rayons X de la poudre dopée avec du cérium métallique Ce^0. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2 (PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725) 162

Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre dopée à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ et du cérium métallique Ce^0. La poudre est calcinée à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2 (PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725). La flèche noire indique un pic de Bragg non indéxé 162

Figure III-10 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) mesurés sur la poudre de la composition $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ dopée avec du cérium métallique Ce^0 (courbe noire) et avec un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (courbe en pointillé bleue). Les poudres sont calcinées à 1000°C pendant 5h dans un four tubulaire sous flux d'azote. Photographie de la poudre dopée avec du cérium Ce^0 posée sur un transilluminateur avec une longueur d'onde d'excitation λexc = 365 nm 163

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure III-11 : Photographies des différents changements de couleur de la suspension pour la synthèse $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$. (a) Solution tampon après l'ajout de la première goutte de solution cationique. (b), (c), et (d) Changement de couleur de la suspension au fur et à mesure des ajouts de solution cationique 165

Figure III-12 : Diffractogrammes des rayons X et photographies des poudres, de compositions $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ (x = 1) et $Ca_3ZnCo_2Te_2O_{12}$ (x = 2), brutes (a) et calcinées à 725°C pendant 15 minutes sous air (b). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835) 165

Figure III-13 : (a) Diffractogrammes des rayons X et (b) photographies des poudres brutes de composition $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ (x = 1), $Ca_3Zn_{2,25}Co_{0,75}Te_2O_{12}$ (x = 0,75), $Ca_3Zn_{2,4}Co_{0,6}Te_2O_{12}$ (x = 0,6), $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). La phase observée présente une structure identique à celle de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) 166

Figure III-14 : (a-b) Diffractogrammes des rayons X et (c) photographies des poudres calcinées à 725°C pendant 15 minutes sous air. Les poudres calcinées ont pour compositions : $Ca_3Zn_2CoTe_2O_{12}$ (x = 1), $Ca_3Zn_{2,25}Co_{0,75}Te_2O_{12}$ (x = 0,75), $Ca_3Zn_{2,4}Co_{0,6}Te_2O_{12}$ (x = 0,6), $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835) 167

Figure III-15 : (a) Diffractogrammes des rayons X et photographies des poudres $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x= 0,3) calcinées à 725°C pendant 15 minutes sous vide partiel. (b) Zoom sur les diffractogrammes des rayons X entre 25 et 35°. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase $CoZn_2TeO_6$ (PDF 00-069-0835) 169

Figure III-16 : (a) Diffractogrammes des rayons X et photographies des poudres substituées au nickel brute et calcinée de composition $Ca_3Zn_{2,7}Ni_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3). (b) Diffractogrammes et photographies des poudres substituées au cuivre brute et calcinée de composition $Ca_3Zn_{2,7}Cu_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3) 170

Figure III-17 : Photographies après dépôt et après nettoyage avec de l'éthanol des différents essais de dépôts ADM réalisés (ADM A, ADM B et ADM C) 173

Figure III-18 : Photographie du générateur d'aérosol sur le dispositif ADM du CTTC. La cale en silicone permet de rehausser la poudre vers le tube de sortie et minimiser la quantité de poudre nécessaire aux essais 173

Figure III-19 : Micrographies par microscope optique des essais ADM D (a), ADM E (b) et ADM F (c) 174

Figure III-20 : Diffractogrammes des rayons X des essais de dépôt ADM nommés ADM D, ADM E et ADM F. Les essais sont réalisés à partir de la poudre brute. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à l'alumine Al_2O_3 (PDF 00-048-0366). Photographies des dépôts après nettoyage à l'éthanol 175

Figure III-21 : Courbe dilatométrique d'un compact de poudre $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ broyée. La mesure est réalisée sous air, entre 25 et 1000°C et avec une rampe en température de 10°C/min [16] 176

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure III-22 : Photographies des pastilles (e = 1 mm) frittées sur une poudre non broyée. Pour chaque essai, la charge est égale à 100 MPa pour les pastilles. (a) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 5 minutes. (b) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 7,5 minutes. (c) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 15 minutes. (d) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 30 minutes. (e) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 15 minutes. La charge ici est égale à 50 MPa. (f) Température maximale égale à 820°C avec un palier de 15 minutes [16] 177

Figure III-23 : Photographies des pastilles (e = 1 mm) frittées sur une poudre broyée au broyeur planétaire avec des billes de 10 mm pendant 15 minutes. Pour chaque essai, la charge est égale à 100 MPa. (a) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 15 minutes. (b) Température maximale égale à 800°C avec un palier de 30 minutes. (c) Température maximale égale à 820°C avec un palier de 15 minutes. (d) Température maximale égale à 840°C avec un palier de 15 minutes [16] 177

Figure III-24 : Comparaison des transmissions optiques des échantillons : NB-100-800-30, BP10-100-800-30, BP0,5-100-670/5-800-0 et BP0,5-100-840-0. 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. Les termes NB, BP10 et BP0,5 correspondent respectivement à une poudre non broyée, une poudre broyée avec des billes de 10 mm et une poudre broyée avec des billes de 10 mm puis de 0,5 mm. Le reste de la nomenclature correspond à la rampe en température, la température maximale de frittage et la durée du palier [16] 178

Figure III-25 : (a) Photographie de l'échantillon fritté au SPS à partir de la poudre réalisée en voie liquide et calcinée à 800°C pendant 1h. Les paramètres de frittage sont les suivants : une atmosphère d'argon, avec une charge de 100 MPa et une température maximale de 800°C sans palier. (b) Transmission optique mesurée sur la pastille fritté (avec une épaisseur e = 1,0 mm) [16] 179

Figure III-26 : Schéma du cycle thermique utilisé pour les pastilles SPS-800-100-30-A (T_{max} = 800°C) 181

Figure III-27 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS-650-100-5-A, SPS-680-100-3-A et SPS-800-100-30-A. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie des pastilles posées sur un texte 182

Figure III-28 : Transmission optique des pastilles SPS-650-100-5-A (épaisseur e = 1,1 mm), SPS-680-100-3-A (épaisseur e = 1,2 mm) et SPS-800-100-0-A (épaisseur e = 1,1 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est également représentée et elle est égale à 84,6% 183

Figure III-29 : Schéma du cycle thermique utilisé pour les pastilles SPS-680-100-0-A' (X = 0 minute), SPS-680-100-3-A (X = 3 minutes), SPS-680-100-10-A (X = 10 minutes) et SPS-680-100-30-B (X = 30 minutes) 183

Figure III-30 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS-680-100-0-A (épaisseur e = 1,1 mm), SPS-680-100-3-A (épaisseur e = 1,2 mm), SPS-680-100-10-A (épaisseur e = 1,3 mm) et SPS-680-100-30-B (épaisseur e = 1,0 mm). Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase secondaire $CaTeO_3$ (PDF 00-036-0881). Les flèches noires indiquent une seconde phase secondaire que nous ne sommes pas parvenus à indexer. Photographie des pastilles posées sur un texte 184

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure III-31 : Évolution de la masse volumique expérimentale (g.cm^{-3}) et du taux de densification (%) en fonction de la durée du palier (en min). La masse volumique théorique ρth = 5,09 g.cm^{-3} 184

Figure III-32 : Schémas des cycles thermiques utilisés pour les pastilles (a) SPS-680-50-3-A, (b) SPS-680-75-3-B et SPS-680-100-3-A 185

Figure III-33 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles SPS-680-50-3-A, SPS-680-75-3-B et SPS-680-100-3-A. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234) et à la phase secondaire $CaTeO_3$ (PDF 00-036-0881). Les flèches noires indiquent les pics d'une phase secondaire qui n'a pas été identifiée. Photographie des pastilles posées sur un texte 185

Figure III-34 : Évolution de la masse volumique expérimentale (g.cm^{-3}) et du taux de densification (%) en fonction de la pression appliquée (en MPa). La masse volumique théorique ρth = 5,09 g.cm^{-3} 186

Figure III-35 : Transmission optique des pastilles SPS-680-50-3-A (épaisseur e = 1,1 mm), SPS-680-75-3-B (épaisseur e = 1,1 mm) et SPS-680-100-3-A (épaisseur e = 1,2 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est également représentée et elle est égale à 84,6% 187

Figure III-36 : Schéma du cycle thermique utilisé pour la pastille SPS-680-100-0-A/B 188

Figure III-37 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-680-100-0-A. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie de la pastille posée sur un texte (e = 0,75 mm) 188

Figure III-38 : Micrographies MEB de la surface de la pastille SPS-680-100-0-A 189

Figure III-39 : Transmission optique de la pastille SPS-680-100-0-A (épaisseur e = 0,75 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est également représentée et elle est égale à 84,6% 189

Figure III-40 : (a) Cartographie RAMAN obtenue pour un spectre dont le signal est compris entre 200 et 860 cm^{-1}. La mesure est réalisée à la surface de la pastille SPS-680-100-0-A. (b) Spectre RAMAN moyenné à partir de 24025 spectres collectés à la surface de la pastille SPS-680-100-0-A 191

Figure III-41 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-680-100-0-B. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie de la pastille posée sur un texte (e = 1,0 mm) 192

Figure III-42 : Micrographies MEB de la surface de la pastille SPS-680-100-0-B 192

Figure III-43 : Transmission optique de la pastille SPS-680-100-0-B (épaisseur e = 1,0 mm). La transmission optique maximale théorique de la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ est représentée en pointillé rouge ($Tmax$ = 84,6%) 193

Figure III-44 : Schéma du cycle thermique utilisé pour la pastille SPS-680-100-30-B (pastille épaisse) élaborée à partir de d'une poudre dopée avec Ce^{3+} 194

Figure III-45 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS dopée avec du cérium à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Les phases observées correspondent à la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234), à l'oxyde de cérium CeO_2

Licence CC BY-NC-ND 4.0

(PDF 04-016-6171) et l'oxyde de zinc ZnO (PDF 00-065-0725). Photographie de la pastille SPS dopée 195

Figure III-46 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) mesurés sur la pastille dopée $Ca_{2,68}Na_{0,16}Ce_{0,16}Zn_3Te_2O_{12}$ à partir d'un précurseur de nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Photographie de la pastille sur le support du spectrophotomètre de photoluminescence sous une longueur d'onde d'excitation λexc = 375 nm 196

Figure III-47 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-500-500-0. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographie de la pastille . 197

Figure III-48 : Structure idéale pour un résonateur diélectrique. Il est à noter que le support est un matériau de faible permittivité diélectrique ε : ici le Rohacell® [323] 197

Figure III-49 : Diffractogramme des rayons X de la pastille SPS-680-100-30. Les pics correspondent à la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (PDF 04-007-0234). Photographies de la pastille SPS-680-100-30 198

Figure IV-1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X du composé traité à 375°C pendant 24h sous forme de poudre (1) et de massif (2) et du composé traité à 390°C pendant 24h sous forme de poudre (3) et de massif (4). (b) Micrographie optique (1') et micrographie MEB de la coupe transversale (2') du composé traité thermiquement à 390°C pendant 24h [273] 206

Figure IV-2 : (a) Coefficient d'atténuation de masse et (b) variation du libre parcours moyen pour les compositions BTB15 ($42,5TeO_2$-$42,5B_2O_3$-15BaO), BTB20 ($40TeO_2$-$40B_2O_3$-20BaO), BTB25 ($37,5TeO_2$-$37,5B_2O_3$-25BaO), BTB30 ($35TeO_2$-$35B_2O_3$-30BaO) et BTB35 ($32,5TeO_2$-$32,5B_2O_3$-35BaO) [339] 207

Figure IV-3 : Diagramme ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 (%mol.) étudié par M. Cholin. Les verres sont élaborés par la méthode de la fusion-trempe avec une fusion à 850°C et une trempe à l'air. L'étendue du domaine vitreux correspond à la zone grisée [16] 208

Figure IV-4 : (a) Coefficient d'atténuation de masse (μ/ρ) en fonction de l'énergie des photons E_p et de la composition chimique. (b) Libre parcours moyen des verres du système ternaire TeO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 et des matériaux commerciaux présentant des propriétés de protection contre les radiations en fonction de l'énergie des photons. Les verres TTB40, TTB50, TTB60, TTB70 et TTB80 ont pour composition respective $50TeO_2$-$10B_2O_3$-$40Bi_2O_3$, $40TeO_2$-$10B_2O_3$-$50Bi_2O_3$, $30TeO_2$-$10B_2O_3$-$60Bi_2O_3$, $20TeO_2$-$10B_2O_3$-$70Bi_2O_3$ et $10TeO_2$-$10B_2O_3$-$40Bi_2O_3$ [344] 209

Figure IV-5 : (a) Phases cristallines et domaine vitreux pour le système ternaire TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3. Les verres sont élaborés par la méthode de la fusion-trempe avec une fusion à 800°C et une trempe à l'air [349,356]. (b) Micrographies des verres TNB pour les compositions (b) $90TeO_2$-$5Nb_2O_5$-$5Bi_2O_3$ et (c) $85TeO_2$-$7,5Nb_2O_5$-$7,5Bi_2O_3$ [330] 210

Figure IV-6 : (a) Diffractogrammes des rayons X du verre parent, de l'anti-verre (obtenu après un traitement thermique à 460°C pendant 15 min) et de la céramique (obtenu après un traitement thermique à 510°C pendant 1h30). (b) Courbe DSC du verre de composition $75TeO_2$-$12,5Nb_2O_5$-$12,5Bi_2O_3$. (c) Courbes de transmission optique du verre parent, de l'anti-verre et de la céramique (épaisseur des échantillons = 1,55 mm). Photographies des échantillons posés et perpendiculaires à un texte [190] 211

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure IV-7 : Étapes de synthèse des verres : homogénéisation des poudres dans un mortier en agate, fusion des poudres en creuset de platine dans un four électrique, trempe du liquide surfondu sur une plaque chauffante et photo d'un verre non coulé 212

Figure IV-8 : (a) Diagramme du système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO (%mol) avec le domaine vitreux défini en vert clair et la zone de démixtion en verre foncé. (b) Diagramme ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO (%mol) déterminé par Kozhukharov et *al*. [272]. Les zones G et I.G. correspondent respectivement au domaine vitreux (G : glass) et à la zone de démixtion (I.G. : immiscibility glass) 213

Figure IV-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des compositions 25 ($10TeO_2$-$50B_2O_3$-40BaO) (a) et 28 ($45TeO_2$-$10B_2O_3$-45BaO) (b) 217

Figure IV-10 : Photographies de verres ayant la même composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO avec une couleur différente : (a) marron foncé pour le verre de gauche et (b) jaune pour le verre de droite. Ces verres sont obtenus par la même méthode de fusion-solidification avec une fusion à 900°C. Dans le cas du verre marron, la fusion dure 30 min et pour le verre jaune 1h 219

Figure IV-11 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. Le symbole (*) repère la contribution du porte-échantillon 219

Figure IV-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X et photographies des compositions $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO traitées thermiquement à 430°C, à 440°C et à 480°C pendant 1h, après un polissage grossier de la surface 220

Figure IV-13 : Spectre RAMAN moyenné à partir de 4 spectres collectés à la surface du verre sous forme de massif de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO (verre n°3). Les mesures sont réalisées à 532 nm avec une puissance laser de 4 mW et un objectif x20 221

Figure IV-14 : Micrographies MEB de la surface du verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. Les grandissements sont respectivement x350 (a) et x1000 (b) 221

Figure IV-15 : (a) Micrographie MET en mode BF (x60 000) du verre $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO et son cliché de diffraction électronique (SAED) associé. (b) Micrographie STEM-BF (x500 000) montrant une distribution homogène des nodules 223

Figure IV-16 : Transmission optique du verre de composition $60TeO_2$-$30B_2O_3$-10BaO. L'épaisseur du massif est égale à 1,4 mm 224

Figure IV-17 : Photographies de verres ayant la même composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO avec des teintes différentes, ainsi que des aspects visuels révélant plus ou moins d'inhomogénéités 224

Figure IV-18 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO 225

Figure IV-19 : Diagrammes de diffraction des compositions $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO traitées thermiquement à 420°C et 485°C pendant 1h et photographies des échantillons après traitement thermique 225

Figure IV-20 : Micrographie optique des zones « *homogène* » et « *hétérogène* » du verre n°4 ($50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO) sous forme de massif 226

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure IV-21 : Spectres RAMAN moyennés à partir de 3 spectres collectés à la surface des zones « *homogène* » et « *hétérogène* » du verre n°4 ($50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO) sous forme de massif. Les acquisitions spectrales sont réalisées à 532 nm avec un objectif x20 227

Figure IV-22 : Loadings du poids des variables initiales (en nombre d'onde) pour les 3 premières composantes du jeu de données concaténées 228

Figure IV-23 : Carte des scores du jeu de données concaténés projetés dans le plan PC2-PC3 228

Figure IV-24 : Cartographie RAMAN reconstruites sur le poids de la composante 3 (PC3) dans chacun des spectres : la cartographie de gauche correspond à la zone « *homogène* » (a) et la cartographie de droite à la zone « *hétérogène* » (b) 229

Figure IV-25 : Mise en évidence spatiale des modifications structurales de la zone hétérogène 230

Figure IV-26 : Micrographies MEB de la surface du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (zone « *hétérogène* ») acquises à partir des électrons rétrodiffusés. Les grandissements sont respectivement x350 (a) et x1000 (b) 231

Figure IV-27 : (a) Micrographie MEB de la surface du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO (acquise à partir des électrons rétrodiffusés dans une autre zone « *hétérogène* »). (b) Ligne de profil de concentrations tracée afin de mettre en exergue les hétérogénéités locales de composition. La ligne fait une longueur d'un peu moins de 480 µm, avec des points acquis presque tous les 0,5 µm. 231

Figure IV-28 : Extraction des profils de concentration pour les quatre éléments chimiques O, B, Te et Ba. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne afin de faire ressortir là encore les variations relatives de composition chimique. Les données ont également été lissées. 232

Figure IV-29 : Micrographies MET en mode BF avec des grandissements x50 000 (a) et x100 000 (b) du verre $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO montrant une distribution homogène des nodules. À noter que les lames FIB ont été prélevées dans la zone dite « *homogène* » 233

Figure IV-30 : Transmission optique du verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO, pour une épaisseur égale à 1,3 mm 234

Figure IV-31 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO 235

Figure IV-32 : Diagrammes de diffraction sur poudre (a) et sur massif (b) des verres de composition $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO traitées thermiquement à 485°C pendant 1h et 2h 236

Figure IV-33 : Photographies des échantillons vitrocéramiques de composition $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO traités thermiquement à 485°C pendant 1h (a) et 2h (b) 236

Figure IV-34 : Micrographies MET en mode BF avec des grandissements x12 000 (a) et x40 000 (b) du verre $40TeO_2$-$50B_2O_3$-10BaO et leur cliché de diffraction électronique (SAED) associé. (c, d) Micrographie STEM-DF avec un grandissement x200 000 montrant une distribution homogène des nodules apparaissant plus sombres que la matrice environnante. 237

Figure IV-35 : (a) Courbes DSC et (b) diagrammes de diffraction réalisés sur poudre et sur massif du verre de composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO 238

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Figure IV-36 : Diagrammes de diffraction sur poudre (a) et sur massif (b) et photographies des verres de composition $50TeO_2$-$10B_2O_3$-40BaO sans traitement (c) et avec un traitement à 465°C pendant 1h (d), 2h (e) et 3h (f) 239

Figure IV-37 : (a) Micrographie MET du verre de composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ présentant une séparation de phases, après traitement thermique de 24h à 500°C. (b) Micrographique électronique en mode STEM-HAADF du même verre. (c) Micrographie MET du verre parent de même composition, et ne présentant aucune séparation de phases [16] 240

Figure IV-38 : Courbes DSC réalisées sur poudre et sur massif des verres de composition (a) $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et (b) $75TeO_2$-$12{,}5Nb_2O_5$-$12{,}5Bi_2O_3$ [190] 242

Figure IV-39 : Diagramme de diffraction des rayons X et photographie de la compositions $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ traitée thermiquement à 500°C pendant 24h 243

Figure IV-40 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de blindage contre les rayonnements ionisants [373] 244

Figure A-1 : (a) Représentation schématique illustrant le passage de l'état initial métastable (liquide surfondu) à l'état final de germe stable dans le cas d'une nucléation homogène. (b) Évolution du travail de formation W, de la tension superficielle de l'interface solide-liquide γ et de l'enthalpie libre volumique ΔGv en fonction de la taille r des germes dans le cas d'une nucléation homogène [172] 257

Figure A-2 : Représentation schématique illustrant le passage de l'état initial métastable (liquide surfondu) à l'état final de germe stable dans le cas d'une nucléation hétérogène [172] 258

Figure A-3 : Diffractogrammes des rayons X des poudres brutes et calcinées à 725°C pendant 15 minutes synthétisées à un pH = 9,0 (a) et un pH = 6,5 (b) 259

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Table des tableaux

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Table des tableaux

Tableau I-1 : Valeurs de masse volumique ρ et de numéro atomique $Zeff$ de quelques applications nécessitant l'utilisation de matériaux scintillateurs [48] 29

Tableau I-2 : Produits de solubilité pour les formes cristallines $Zn(OH)_2$ (sauf α-$Zn(OH)_2$) et ZnO à température ambiante (25°C). Les mesures ont été faites avec une solution de KNO_3 à 0,2 M ou une solution de $NaClO_4$ à 0,2 M [220] 65

Tableau I-3 : Données collectées de la yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ d'après le handbook de minéralogie [231] et les fiches PDF 04-007-0234 et PDF 04-027-9455 obtenues respectivement à partir des publications de Kasper [10] et Vilesh et *al*. [232] 69

Tableau I-4 : Propriétés diélectriques dans le domaine micro-onde pour les compositions $BaTe_4O_9$, $BaTe_2O_6$, $BaTeO_3$ et Ba_2TeO_5 [245] 73

Tableau II-1 : Nombre de moles (exprimé en mmol) pour les ions Zn^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ et valeurs du pH avant le début du titrage pour chaque rapport Zn/Te 98

Tableau II-2 : Nombre de moles (exprimé en mmol) pour les ions Ca^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ et valeurs du pH avant le début du titrage pour chaque rapport Ca/Te 102

Tableau II-3 : Nombre de mole (exprimé en mmol) pour les ions Ca^{2+} et l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ (total et libre) avec $n(Te(OH)_6)_{intégré} = n(Te(OH)_6)_{totale} - n(Te(OH)_6)_{libre}$. Valeurs des protons libérés théorique et dosés à pH = 9,0 (théorique et expérimental) pour chaque rapport Ca/Te. 104

Tableau II-4 : Paramètres de maille a affiné, volume de la maille V et variation en pourcentage par rapport au modèle structure de Kasper (PDF 04-007-0234) [10] 112

Tableau II-5 : Analyse élémentaire (éléments hydrogène H, azote N et carbone C) réalisée sur la poudre brute. Les résultats sont exprimés en %massique et la valeur des écarts types est issue de trois mesures 114

Tableau II-6 : Analyses chimiques EDS sur les éléments chimiques Ca, Zn et Te de la poudre calcinée à 900°C pendant 1h. σ est l'écart-type mesuré pour chaque élément cationique . 116

Tableau II-7 : Paramètre de maille a affiné, volume de la maille V et variation en pourcentage par rapport au modèle structure de Kasper (PDF 04-007-0234) [10] 123

Tableau II-8 : Paramètres de maille a affiné, volume de la maille V et variation en pourcentage par rapport au modèle structure de Kasper (PDF 04-007-0234) [10] 125

Tableau II-9 : Concentrations et pourcentages obtenus pour le dosage par absorption atomique de flamme des éléments calcium et zinc pour les filtrats (A) et (B). La concentration des solutions avant co-précipitation est respectivement pour le calcium et le zinc C = 0,75 $mol.L^{-1}$. 128

Tableau II-10 : Concentrations et pourcentages obtenus pour le dosage par émission atomique avec un plasma à couplage inductif pour les filtrats (A) et (B). La concentration des solutions avant co-précipitation est pour le tellure C = 0,5 $mol.L^{-1}$. 129

Tableau II-11 : Analyse élémentaire (éléments hydrogène H et carbone C) réalisée sur la poudre brute. Les résultats sont exprimés en %massique et la valeur des écarts types est issue de trois mesures 133

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Tableau II-12 : Analyses chimiques EDS sur les éléments chimiques Ca, Zn, Te et O sur la poudre calcinée à 725°C pendant 15 minutes. σ est l'écart-type mesuré pour chaque élément cationique et pour l'oxygène 136

Tableau III-1 : Photographies des poudres de composition $Ca_3Zn_{2,5}Co_{0,5}Te_2O_{12}$ (x = 0,5) et $Ca_3Zn_{2,7}Co_{0,3}Te_2O_{12}$ (x = 0,3) après calcination à 725° pendant 15 min sous air et sous vide partiel 168

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des paramètres employés lors des premiers essais de dépôts par ADM 172

Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des jeux de paramètres des essais de dépôt libellés ADM D, ADM E et ADM F effectués sur le substrat n°6 174

Tableau III-4 : Conditions de frittage pour chaque essai réalisé. Le tableau répertorie la température maximale T_{max} de frittage, la pression uniaxiale exercée et le temps du palier à T_{max}. L'astérisque (*) symbolise l'essai réalisé par frittage cool-SPS au sein de l'ICMCB. Les lettres A et B employées se réfèrent à deux lots de poudres non dopées différents et la lettre C à un lot de poudre dopée avec du cérium. Il est également à noter que les lots de poudre A et A' sont identiques et que le prime permet de différencier les différents essais SPS-680-100-0. 180

Tableau III-5 : Conditions d'acquisition spectrale de la cartographie de la pastille SPS-680-100-0-A 190

Tableau IV-1 : Comparatif des libres parcours moyens pour le verre BTB35 et des matériaux commerciaux présentant des propriétés de protection contre les radiations à 662 keV [339] 207

Tableau IV-2 : Températures de transition vitreuse Tg et de cristallisation Tc pour les différentes compositions testées dans le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO 214

Tableau IV-3 : Conditions d'acquisition spectrale pour réaliser la cartographie des zones « *homogène* » et « *hétérogène* » du verre $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO 227

Tableau IV-4 : Analyses chimiques EDS des éléments chimiques O, B, Te et Ba conduites sur le verre de composition $50TeO_2$-$40B_2O_3$-10BaO, dans une autre zone « *hétérogène* ». **À noter que les valeurs numériques des pourcentages atomiques (*) sont totalement incorrectes, du fait de l'impossibilité de détecter correctement le bore.** Seules les variations relatives (exprimées par rapport à la composition de la matrice) sont à considérer, et encore, avec circonspection. 232

Tableau IV-5 : Dimensions et photographies des verres de composition $20TeO_2$-$50B_2O_3$-$30Bi_2O_3$ et $75TeO_2$-$12,5Nb_2O_5$-$12,5Bi_2O_3$ 242

Licence CC BY-NC-ND 4.0

Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation / Vers de nouvelles vitrocéramiques borotellurites *via* un mécanisme de séparation de phases

Dans ce travail, nous nous intéressons au tellurate de calcium et de zinc $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, qui possède une structure cristalline cubique de type grenat pour des applications dans le domaine de l'optique (émission de lumière blanche, scintillation). Ces matériaux sont le plus souvent obtenus par réaction à l'état solide, ce qui nécessite l'utilisation de traitements thermiques à haute température. De plus, les étapes successives de broyage pour obtenir des poudres de taille submicronique contrôlée peuvent entraîner une détérioration des propriétés optiques des céramiques finales. La voie liquide est donc une bonne alternative pour le développement de ces matériaux. On s'intéresse plus particulièrement à la co-précipitation dont le protocole expérimental présente l'avantage d'être simple et d'utiliser des précurseurs disponibles et peu coûteux. Il permet notamment d'obtenir directement la phase $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ souhaitée, sans impuretés, sous forme nanocristalline, à température ambiante.

En parallèle, une étude est menée sur le système ternaire TeO_2-B_2O_3-BaO, qui présente un domaine d'immiscibilité conduisant à une séparation de phases, afin d'élaborer de nouvelles vitrocéramiques borotellurites. Dans ce diagramme ternaire, on peut envisager la cristallisation de phases telles que $BaTeO_3$, pour des propriétés diélectriques ou β-BaB_2O_4 qui présentent d'excellentes propriétés optiques.

Mots-clés : céramiques, vitrocéramiques, grenat, co-précipitation, borotellurite, tellurate, tellurite, émission de lumière, séparation de phases

New synthesis of tellurate ceramic powders at room temperature by the co-precipitation / Towards new borotellurite glass-ceramics *via* a phase separation mechanism

In this work, we focus on calcium zinc telluride $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$, which has a cubic garnet-type crystal structure for applications in the field of optics (white light emission, scintillation). These materials are most often obtained by solid-state reaction, which requires the use of high-temperature heat treatments. In addition, the successive grinding steps required to obtain powders of controlled submicron size can lead to deterioration of the optical properties of the final ceramics. The liquid route is therefore a good alternative for the development of these materials. We are particularly interested in co-precipitation, whose experimental protocol has the advantage of being simple and using readily available and inexpensive precursors. In particular, it allows the desired $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ phase to be obtained directly, without impurities, in nanocrystalline form, at room temperature.

In the same time, a study is being conducted on the TeO_2-B_2O_3-BaO ternary system, which has an immiscibility domain leading to phase separation, in order to develop new borotellurite glass-ceramics. In this ternary diagram, the crystallisation of phases such as $BaTeO_3$, for dielectric properties, or β-BaB_2O_4, which has excellent optical properties, can be envisaged.

Keywords : ceramics, glass-ceramics, garnet, co-precipitation, borotellurite, tellurate, tellurite, light emission, phase separation