



HAL
open science

Verres, vitrocéramique et céramique à base de TeO₂ pour l'optique

Morgane Dolhen

► **To cite this version:**

Morgane Dolhen. Verres, vitrocéramique et céramique à base de TeO₂ pour l'optique. Matériaux. Université de Limoges, 2018. Français. NNT : 2018LIMO0112 . tel-02103523

HAL Id: tel-02103523

<https://theses.hal.science/tel-02103523v1>

Submitted on 18 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)
Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques

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

Présentée et soutenue par
Morgane DOLHEN

Le 7 décembre 2018

Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO_2 pour l'optique

Thèse dirigée par **Jean-René DUCLERE**

Co-encadrants : **Sébastien CHENU** et **Gaëlle DELAIZIR**

JURY

Rapporteurs

M. Jean ROCHERULLE, Professeur, ISCR, Université de Rennes 1

Mme Andrea PIARRISTEGUY, Maître de conférences, HDR, ICGM, Université de Montpellier

Examineurs

M. Thierry CARDINAL, Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux

M. Jean-René DUCLERE, Professeur, IRCER, Université de Limoges

M. Sébastien CHENU, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges

Mme Gaëlle DELAIZIR, Maître de conférences, HDR, IRCER, Université de Limoges

Invités

M. Vincent COUDERC, Directeur de recherche CNRS, XLIM, Limoges

M. Philippe THOMAS, Directeur de recherche CNRS, IRCER, Limoges



**A mes parents,
mon frère,
Jonathan et Litzie**





Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER UMR 7315), dirigé par Monsieur Thierry Chartier, puis par Monsieur Philippe Thomas. Je les remercie chaleureusement pour leur accueil au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur Thierry Cardinal, pour avoir accepté de présider cette thèse, ainsi que Monsieur Jean Rocherullé et Madame Andrea Piarristeguy, pour avoir rapporté ces travaux de thèse. Je remercie Vincent Couderc (merci pour les nombreuses manipulations d'optique agrémentées de quelques blagues^^) et Philippe Thomas (bon courage pour les foulées du popu^^) pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie très chaleureusement mes encadrants de thèse, Gaëlle, Sébastien et Jean-René. Merci Gaëlle pour ton énergie débordante, ta gentillesse et tes précieux conseils notamment pour le frittage SPS. Merci Sébastien pour ta disponibilité, ton aide et ta maîtrise (éthanol) de l'attrition. Merci JR pour ta bonne humeur, ta disponibilité et pour toute l'aide apportée au cours de cette thèse et encore merci pour cette reprise mémorable au Karaoké !

Un immense merci à Nadia et Alex (les compagnons nocturnes de rédaction), à Fabien et à Jonathan pour tout le soutien apporté, si précieux, et pour tous les moments partagés. Merci Nadia pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles et pour tous les bons moments passés avec toi, vive le Sancerre !! :) Merci Alex pour les pas de danse et la petite ambiance musicale de Dadju dans le bureau :) Merci Fabien pour m'avoir aidé à prendre du recul sur certaines situations et pour ta constante bonne humeur (ton bocal de bonbons est tellement addictif :) Jonathan, merci d'avoir réussi à me supporter durant ces trois années et de ne pas être parti avec « une petite » :)

MERCI à ma famille, et plus particulièrement mes parents et mon frère sans qui tout ceci n'aurait pu être possible. Merci pour votre soutien et vos encouragements et merci pour les corrections ^^ Isabelle (basique, basique, simple, simple) et Edwige, merci d'être venue à la soutenance !

Un grand merci à tous les collègues de bureau : Reda (merci pour ta gentillesse et pour le séjour à Nice ^^ vive les kitkat), Lova, Jordan, Jonathan (hâte de revenir au Japon !!!!!), Lyna et Claire pour la bonne ambiance dans le bureau. Lyna (tu veux que je remette un peu de paillettes sur le chapeau ?^^) et Claire (Le mini-tricot est tellement mignon, cela donne envie de s'y mettre :)), merci pour m'avoir supporté durant cette dernière année et pour toutes les douceurs cuisinées qui ont adouci cette rédaction.

Merci à tous les stagiaires qui ont grandement contribué à cette thèse, Claire, Charlotte (merci d'être venue pour la soutenance et merci pour le séjour à Orléans :)), Andréas, Léna (bon courage pour cette année !), Justine, Masayuki, Kenichiro, Nadia, Agathe, Sara et à tous les TER : Mickaël et Jordan (bon courage à tous les deux pour la thèse), Tony et Allan, Maxime et Clément. Merci Maxime pour ton aide et ta gentillesse, et vive le polissage !!

Un immense merci à Marion, Emeline et Marina pour votre bonne humeur, votre aide, et pour toutes les manipulations. Attention Marion, les 3 kg de schoko-bons arrivent ^^ . Un grand merci à Yann, Patrice et Eloïse pour votre patience infinie avec les échantillons tellurites. Maggy et Julie (la préparation du chapeau de Lyna était vraiment mémorable ^^), merci pour votre aide, pour les manipulations et pour votre gentillesse. Merci Nathalie, Guillaume, Thomas, Geoffroy, Colin et Olivier. pour votre bonne humeur



^^ Merci Richard et Jenny pour votre constante bonne humeur et votre aide :) Je tiens également à remercier Etienne, Pierre et Solange pour leur aide et pour les manip. Merci Paméla et Virginie pour votre disponibilité et votre gentillesse. Merci à la team axe 2 : Axelle (merci pour le super stage passé avec toi), Arnaud, Portus, Simon, Raphaëlle, ...pour la super ambiance dans le hall techno !

Merci Mathieu pour les affinements et pour tes conseils. Je remercie Olivier et Damien pour les mesures réalisées à Xlim et pour leur disponibilité. Merci à Tomokatsu pour son accueil au Japon et sa gentillesse. Je remercie également Olivier Masson, David, Marc, Hélène, Béatrice, Carine, Romain, Kathleen, Daniel, Pierre-Eugène, Emmanuel, Nicolas Lory, Gilles, Sébastien, Mickaël, Nicolas Tessier-Doyen, Damien, Benoît, Rémy, Pierre-Marie, Nicolas Calvé, Nadine, François et l'ensemble des personnels de l'IRCER pour toute l'aide apportée et bon courage à tous les autres doctorants : Guillaume, Colin, Iñaki, Tiphaine, Réda, Rémy, Léna, Lova, Benjamin, Vincent, Eva, Amélie....

Et comme dirait un grand sage : « voilà ».



Table des matières

Introduction	1
Chapitre I - Etude bibliographique	4
I-1 Généralités sur les propriétés optiques et diélectriques : intérêt des matériaux à base d'oxydes de tellure	5
<i>I-1.1 Notions d'optique linéaire.....</i>	<i>5</i>
<i>I-1.2 Introduction brève à l'optique non-linéaire.....</i>	<i>8</i>
<i>I-1.3 Luminescence et émission laser.....</i>	<i>14</i>
<i>I-1.4 Propriétés diélectriques</i>	<i>19</i>
<i>I-1.5 Les oxydes de tellure.....</i>	<i>21</i>
I-2 Cristallisation partielle dans les verres	27
<i>I-2.1 Brefs rappels sur les verres et la transition vitreuse.....</i>	<i>27</i>
<i>I-2.2 Nucléation, croissance et séparation de phases</i>	<i>28</i>
<i>I-2.3 Elaboration d'une vitrocéramique.....</i>	<i>36</i>
<i>I-2.4 Conditions de transparence d'une vitrocéramique</i>	<i>45</i>
I-3 Etat de l'art sur les céramiques transparentes	47
<i>I-3.1 Conditions de transparence d'une céramique</i>	<i>47</i>
<i>I-3.2 Poudres céramiques.....</i>	<i>48</i>
<i>I-3.3 Mécanismes de frittage.....</i>	<i>50</i>
<i>I-3.4 Voies d'élaboration d'une céramique transparente</i>	<i>53</i>
<i>I-3.5 Applications et exemples de céramiques transparentes.....</i>	<i>57</i>
Références bibliographiques	59
Chapitre II - Vers l'élaboration de composites vitrocéramiques tellurites par frittage flash	65
II-1 Etat de l'art.....	67
<i>II-1.1 Elaboration d'une vitrocéramique composite par frittage flash de poudres de verre ..</i>	<i>67</i>
<i>II-1.2 Description et intérêt du SPS.....</i>	<i>68</i>
II-2 Vitrocéramiques composites dans le système 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 La₂O₃ contenant la phase LiNbO₃.....	72
<i>II-2.1 Description de la phase cristalline LiNbO₃.....</i>	<i>72</i>
<i>II-2.2 Choix du système 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 La₂O₃ (TWL).....</i>	<i>72</i>
<i>II-2.3 Frittage SPS de matériaux vitreux.....</i>	<i>74</i>
<i>II-2.4 Frittage en environnement non graphitique</i>	<i>86</i>
<i>II-2.5 Elaboration des vitrocéramiques composites (TWL/LiNbO₃) par frittage SPS</i>	<i>89</i>
II-3 Vitrocéramiques composites dans le système 55 TeO₂ - 22,5 BaO - 22,5 ZnO	96
<i>II-3.1 Choix du système 55 TeO₂ - 22,5 BaO - 22,5 ZnO (TBZ) et de la phase cristalline BaZnTe₂O₇.....</i>	<i>96</i>
<i>II-3.2 Elaboration et caractérisation des verres par frittage SPS</i>	<i>99</i>
<i>II-3.3 Elaboration des vitrocéramiques composites (TZB/BaZnTe₂O₇).....</i>	<i>110</i>
II-4 Bilan et perspectives	112
Références bibliographiques	113



Chapitre III – Verres et céramiques transparentes dans le système TeO₂-Bi₂O₃-Nb₂O₅	117
III-1 Etat de l'art sur le système TeO₂ – Bi₂O₃ – Nb₂O₅	118
III-1.1 Verres et vitrocéramiques	118
III-1.2 Cristallisation complète et congruente du verre	124
III-2 Elaboration de céramiques transparentes 75 TeO₂ – 12,5 Bi₂O₃ – 12,5 Nb₂O₅ non dopées	127
III-2.1 Etude des transitions de phases et analyses microstructurales	127
III-2.2 Elaboration et caractérisation des céramiques transparentes dopées Nd ³⁺ : démonstration de l'émission laser	134
III-2.3 Mesure de la non-linéarité optique du verre parent et de la céramique transparente	146
III-3 Bilan et perspectives	147
Références bibliographiques	149
Chapitre IV – Elaboration de céramiques transparentes tellurates par frittage SPS de poudres céramiques	152
IV-1 Obtention de céramiques transparentes par frittage de poudres broyées	154
IV-1.1 Synthèse de la poudre céramique KNbTeO ₆	154
IV-1.2 Céramiques élaborées à partir de la poudre broyée (broyage planétaire)	156
IV-1.3 Céramiques massives élaborées à partir de la poudre attritée	165
IV-1.4 Comparaison des résultats obtenus par broyage planétaire et attrition	180
IV-2 Dopage des céramiques	182
IV-2.1 Choix du dopant	182
IV-2.2 Elaboration de la poudre céramique dopée 1% Ho ³⁺	182
IV-3 Etude des propriétés des céramiques massives	189
IV-3.1 Mesure des propriétés diélectriques micro-ondes	189
IV-3.2 Propriétés mécaniques	191
IV-4 Discussions – Réflexions en cours	193
IV-4.1 Hypothèse 1 : Orientation préférentielle	194
IV-4.2 Hypothèse 2 : Transition ordre/désordre	194
IV-4.3 Hypothèse 3 : Ecart de stoechiométrie	196
IV-4.4 Hypothèse 4 : Homogénéité/inhomogénéité des échantillons et modification de l'enchaînement des octaèdres	198
IV-5 Bilan et perspectives initiées	204
Références bibliographiques	208
Conclusion générale et formulation de certaines perspectives	212



Annexe 1	Récapitulatif des verres densifiés par frittage SPS (70TeO ₂ - 20WO ₃ - 10La ₂ O ₃)	218
Annexe 2	Récapitulatif des composites densifiés par frittage SPS (70TeO ₂ - 20WO ₃ - 10La ₂ O ₃ et cristaux de LiNbO ₃)	218
Annexe 3	Récapitulatif des verres densifiés par frittage SPS (55TeO ₂ - 22,5ZnO - 22,5BaO).....	219
Annexe 4	Récapitulatif des composites densifiés par frittage SPS (55TeO ₂ - 22,5ZnO - 22,5BaO et cristaux de BaZnTe ₂ O ₇)	219
Annexe 5	Récapitulatif des notations utilisées pour les poudres céramiques.....	220
Annexe 6	Récapitulatif des céramiques KNbTeO ₆ densifiées par frittage SPS	221
Annexe 7	Récapitulatif des céramiques KNbTeO ₆ dopées Ho ³⁺ densifiées par frittage SPS	221





INTRODUCTION

Les matériaux classiquement utilisés dans le domaine de la photonique sont des monocristaux, tels que les grenats YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) dopés Nd^{3+} ou Yb^{3+} pour l'émission laser de puissance [1]. Les monocristaux, comme le KDP (KH_2PO_4), KTP ($KTiOPO_4$) ou $LiNbO_3$ sont quant à eux employés pour la conversion de fréquence [2]. Pour certaines applications tournées vers la production de masse, l'inconvénient majeur de ces monocristaux s'avère être leur mode de fabrication qui est lent (quelques mm/heure) et très onéreux, et permet difficilement d'obtenir des pièces de grande taille.

Ainsi, les verres peuvent, sous certains aspects, représenter des candidats de choix pour concurrencer les monocristaux, en raison de leur facilité de mise en forme et de leur coût de production et de mise en forme peu élevés. En particulier, les verres tellurites possèdent une réponse non-linéaire élevée et des températures de fusion relativement basses (700-900°C). Ils présentent également un domaine de transparence s'étendant jusqu'à 5-6 μm , ainsi que des indices de réfraction non-linéaires et des valeurs de susceptibilités non-linéaires d'ordre trois les plus élevées parmi les verres d'oxydes. De nombreuses recherches au laboratoire IRCER ont ainsi été consacrées à cette famille de matériaux vitreux [3]–[5].

Néanmoins, pour certaines applications nécessitant des effets non-linéaires de second ordre, les verres ne peuvent être utilisés, en raison de leur isotropie optique ; leur susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est en effet nulle. Cette isotropie peut être rompue en utilisant des techniques dites de poling, qui consiste à induire une polarisation dans le verre par l'application d'un champ électrique couplée au chauffage du matériau ou bien par une irradiation laser [6]. Il demeure cependant très difficile d'atteindre les performances des monocristaux tels que par exemple $LiNbO_3$.

Les vitrocéramiques composées de cristaux non-centrosymétriques dispersés au sein de la matrice vitreuse, constituent une autre voie de rupture de la centrosymétrie. De nombreux travaux sont ainsi rapportés dans la littérature concernant la recherche de l'induction de génération de seconde harmonique dans des vitrocéramiques à matrice tellurite contenant des cristaux non-centrosymétriques [7]–[9]. La voie classique d'élaboration d'une vitrocéramique, consistant à faire précipiter des cristaux au sein de la matrice vitreuse, semble toutefois limitée dans le cas des verres tellurites. En effet, ces derniers présentent une cristallisation majoritairement surfacique, qui ne permet malheureusement pas d'obtenir une dispersion homogène des cristaux [10].

Des voies alternatives semblent donc plus appropriées voire nécessaire, afin de parvenir à élaborer de telles vitrocéramiques tellurites. La voie « composite » en est une parmi d'autres. Celle-ci consiste à incorporer des cristaux déjà formés dans une matrice vitreuse. Cette incorporation peut être réalisée via différentes techniques, telle que la co-fusion d'une poudre de verre et de cristaux. Néanmoins, des problèmes de réactivité et d'agglomération des cristaux sont rencontrés par plusieurs auteurs dans la littérature pour cette technique de co-fusion [3], [9]. A. Bertrand *et al.* ont démontré le fort potentiel du frittage flash, Spark Plasma Sintering (SPS) pour la re-densification de verres tellurites avec une transparence assez proche de celle du verre élaboré par voie traditionnelle de fusion/trempe [11]. Nous proposons donc dans ce manuscrit, de tenter de réaliser des composites vitrocéramiques par co-frittage SPS d'une poudre de verre et de cristaux non-centrosymétriques.



Nous nous intéresserons également dans ce manuscrit à l'élaboration de céramiques transparentes pour l'élaboration de cavités lasers de dimensions réduites (millimétriques). Les matériaux tellurites ont l'avantage, pour ce type d'application, d'avoir de basses énergies de phonon ($650\text{-}800\text{ cm}^{-1}$). La réalisation de ces céramiques transparentes tellurites se fera via un procédé innovant développé initialement au laboratoire CEMHTI à Orléans, la cristallisation congruente et complète de verre [12]. Cette technique consiste « simplement » à traiter thermiquement un verre afin de le faire cristalliser complètement. Cette voie de synthèse est peu coûteuse et aisée à mettre en œuvre ; elle combine la facilité de mise en forme du verre et les propriétés de la céramique finale. Cette technique sera employée dans ce manuscrit pour la réalisation de céramiques transparentes tellurites dopées par des ions de terres rares en vue d'étudier leur émission laser. Cette étude s'inscrit ainsi dans la continuité des travaux de thèse de A. Bertrand [3], dont l'aboutissement a justement été la fabrication de céramiques hautement transparentes par cristallisation complète du verre. L'étude spécifique à ce manuscrit consistera à rendre « optiquement actif » la céramique par incorporation d'ions de terres rares, afin de développer de nouvelles cavités laser de dimensions réduites.

En parallèle à l'étude des matériaux tellurites, nous nous intéresserons également aux matériaux dits tellurates, où le degré d'oxydation du tellure est (VI). Ces matériaux présentent des propriétés optiques prometteuses, dont une probable coupure multiphonon à plus haute longueur d'onde. Les matériaux tellurates sont également intéressants dans le domaine des diélectriques microondes, pouvant être intégrés dans des dispositifs électroniques. Ils possèdent des températures d'élaboration relativement basses ($<800^\circ\text{C}$) et des pertes diélectriques faibles (quelques 10^{-4}) [13].

Des études antérieures ont montré, qu'il était cependant très difficile d'obtenir uniquement le degré d'oxydation (+VI) du tellure au sein des verres [14], [15]. Afin de mettre en forme les matériaux tellurates, nous utiliserons à nouveau le procédé de frittage SPS. L'élaboration de céramiques transparentes est en effet souvent réalisée par densification sous haute température et haute pression (Hot Pressing, SPS, ...) de poudres nanométriques [16]. Le frittage SPS combine l'application d'une pression uniaxiale avec un courant traversant une matrice conductrice contenant l'échantillon. Cette technologie présente de nombreux avantages, tels que des vitesses de chauffe très élevées (jusqu'à $1000^\circ\text{C}/\text{min}$) et des temps d'élaboration très courts (quelques minutes) [17], [18]. Le fort potentiel du frittage SPS pour la réalisation de céramiques transparentes a été démontré dans la littérature [19]–[21]. Le composé tellurate étudié au sein de cette thèse, KNbTeO_6 , a été choisi en raison de sa structure cubique qui permet de s'affranchir des effets de biréfringence et en raison de sa température d'élaboration relativement basse (750°C) [15], [22].

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres :

Un premier chapitre aura pour objectif de réaliser l'état de l'art sur les différentes voies de synthèse permettant de fabriquer des vitrocéramiques, c'est-à-dire des matériaux constitués de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse. Un état de l'art sur les céramiques transparentes sera aussi établi durant ce chapitre. En outre, dans chacun des cas (vitrocéramiques/céramiques), une attention particulière sera portée sur les divers mécanismes intervenant lors de chaque procédé d'élaboration. Une partie sera également dédiée à de brefs rappels des phénomènes rencontrés en optique linéaire et non-linéaire de



second et troisième ordre, ainsi qu'aux phénomènes de luminescence des ions de terres rares et d'émission laser.

Avant de présenter les résultats les plus aboutis de cette thèse dans les chapitres III et IV, nous exposerons dans le second chapitre, les premiers résultats obtenus pour la synthèse de composites vitrocéramiques. Les composites constitués de cristaux non-centrosymétriques sont élaborés par co-frittage d'une poudre de verre et de cristaux, avec la mise en évidence d'une génération de seconde harmonique. Dans le but de tenter de conserver la transparence de la vitrocéramique finale, les systèmes vitreux tellurites ont été sélectionnés en fonction de leur indice de réfraction relativement proche de celui des cristaux. Deux matrices vitreuses tellurites seront ainsi étudiées :

- La composition 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 La₂O₃ contenant des cristaux de LiNbO₃
- La composition 55 TeO₂ - 22,5 BaO - 22,5 ZnO contenant des cristaux de BaZnTe₂O₇

Le troisième chapitre aura pour objectif la mise en évidence d'une émission laser dans des céramiques transparentes dopées Nd³⁺, obtenues par cristallisation totale du verre de composition 75 TeO₂ - 12,5 Bi₂O₃ - 12,5 Nb₂O₅. Le caractère « optiquement actif » de ces céramiques transparentes sera à cette occasion démontré. Cette partie sera également consacrée à une meilleure compréhension des transitions de phases opérant durant la transition verre/céramique, via des études micro/nano-structurales plus approfondies. Enfin, nous comparerons qualitativement l'amplitude de la non-linéarité optique de troisième ordre du verre parent et de la céramique associée, à travers l'évaluation de l'élargissement spectral produit lors de la traversée du milieu non-linéaire par le faisceau laser intense.

Un quatrième et dernier chapitre portera sur l'élaboration d'une céramique tellurate transparente KNbTeO₆. Il s'agit là d'une nouvelle thématique démarrée avec cette thèse au sein de l'axe de recherche « Organisation Structurale Multiéchelle des Matériaux » du laboratoire IRCER, et plus particulièrement au sein de l'équipe « Verres et Vitrocéramiques pour les TICs ».

La faisabilité de fabrication d'une telle céramique transparente sera alors prouvée. Après synthèse de la poudre céramique par réaction à l'état solide, cette dernière sera densifiée et mise en forme par frittage SPS. Une optimisation des caractéristiques de la poudre céramique, ainsi que des paramètres expérimentaux de frittage SPS (pression, température, temps de palier, ...), sera effectuée toujours dans le but d'obtenir un matériau final le plus transparent possible. Le second objectif des travaux de ce chapitre concernera les diverses propriétés physiques de la céramique massive, à savoir :

- Les propriétés diélectriques microondes (fréquence de 5 GHz)
- Les propriétés mécaniques (module d'Young et dureté Vickers)
- Les propriétés d'émission de lumière d'échantillons dopés par des ions de terres rares (Ho³⁺ en particulier) pour une émission attendue entre 2 et 3 μm.

Enfin, nous établirons, sous forme de conclusion finale, un bilan pragmatique de ces travaux de thèse, qui s'ouvriront sur quelques perspectives de recherche.





Chapitre I - Etude bibliographique





Chapitre I - Etude bibliographique

I-1 Généralités sur les propriétés optiques et diélectriques : intérêt des matériaux à base d'oxydes de tellure

Nous allons brièvement passer en revue, dans cette partie, les propriétés physiques d'importance pour nos études et plus particulièrement les propriétés optiques.

I-1.1 Notions d'optique linéaire

La lumière est décrite selon la dualité onde-corpuscule, c'est-à-dire comme une onde électromagnétique de longueur d'onde λ et de fréquence ν et comme des corpuscules, les photons. L'énergie des photons s'exprime selon la relation de Planck-Einstein [23], [24] :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. I - 1}),$$

avec h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) et c la vitesse de la lumière dans le vide ($\approx 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Lors de l'interaction linéaire entre la lumière d'intensité modérée et un milieu d'indice de réfraction linéaire n , plusieurs phénomènes sont observés :

- L'absorption par le milieu
- La transmission à travers le milieu
- La réflexion se produisant aux interfaces air/milieu
- La diffusion par le milieu
- La réfraction (éventuellement, en fonction de l'angle d'incidence de la lumière)

La conservation de l'énergie permet d'écrire la relation [25]:

$$T + R + A + D = 1 \quad (\text{Eq. I - 2}),$$

avec T le coefficient de transmission, R le coefficient de réflexion (réflexions de Fresnel). A représente le coefficient d'absorption, qui peut être intrinsèque au matériau (gap optique, vibrations des liaisons) et extrinsèque (lié à la présence éventuelle d'impuretés ou de dopants). D est le coefficient de diffusion lié à la présence de sites diffusants (inhomogénéités, cristaux, joints de grains...). On suppose dans cette relation que la réfraction est inexistante (vraie sous incidence normale).

La transparence d'un matériau est sa capacité à laisser passer la lumière en l'absence de diffusion. Les matériaux transparents ont une transmission élevée et une diffusion faible, à l'inverse des matériaux dits translucides qui sont caractérisés par une importante diffusion et une transmission faible comme schématisé sur la Figure I-1.



Figure I - 1 : Illustration de la transmission de la lumière dans le cas a) d'un matériau translucide avec une forte diffusion et b) d'un matériau transparent avec une faible diffusion [26].



En se basant sur la théorie de Rayleigh, Apetz et al.[26] ont élaboré un modèle de diffusion de la lumière. La théorie Rayleigh-Gans-Debye n'étant valable que pour des microstructures constituées de gros grains, Apetz et al ont voulu étendre cette théorie pour modéliser la diffusion de la lumière dans le cas de microstructures fines. Apetz et al. définissent alors le paramètre RIT (Real In-line Transmission) correspondant à la transmission mesurée en utilisant une diode laser et un détecteur. Ce dernier est placé à un mètre de l'échantillon, dans un angle solide très restreint, afin de ne collecter que la lumière purement transmise et non la lumière diffusée qui surestime la vraie valeur de transmission.

En ne prenant en compte que la diffusion aux joints de grains pour un matériau céramique, le paramètre RIT s'exprime selon la relation :

$$RIT = (1 - R_s) \exp(-\gamma d) \quad (\text{Eq. I - 3}),$$

avec R_s : réflexion aux deux surfaces du matériau, γ le coefficient de diffusion et d l'épaisseur de l'échantillon.

Pour illustration, la courbe de transmission optique d'un verre tellurite $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ mesurée avec un spectrophotomètre UV-vis-NIR est donnée en Figure I-2.

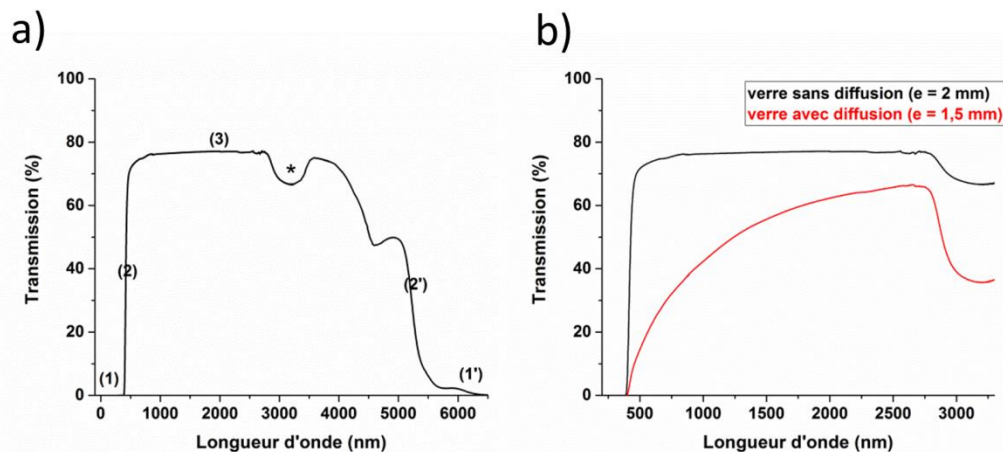


Figure I - 2 : a) Courbe de transmission typique d'un verre tellurite (La zone d'absorption (*) correspond aux groupements OH présents en surface et/ou au sein du verre)

b) Courbe de transmission entre 200-3300 nm d'un verre tellurite présentant et ne présentant pas de phénomène de diffusion [27].

Les verres tellurites présentent couramment des impuretés, telles que les groupements hydroxyles. La présence d'une bande large d'absorption autour de 3000 nm est associée aux groupements hydroxyles adsorbés en surface du verre. Les OH présents au sein du réseau vitreux engendrent une bande fine autour de 2780 nm [28]. La courbe de transmission optique, présentée en noire sur la Figure I-2-b, ne présente pas d'effets de diffusion, contrairement à la courbe de transmission (courbe rouge de la Figure I-2) d'un verre tellurite remis en forme par frittage SPS (Spark Plasma Sintering) qui révèle un phénomène de diffusion de la lumière en raison de la pollution par le carbone et de la présence de joints résiduels entre les grains de verres consolidés.

Une courbe de transmission optique est composée de plusieurs régions de longueurs d'onde régies par différents phénomènes optiques (cf. Figure I-2a) :



a) Gap optique

La zone (1) aux faibles longueurs d'onde est une zone d'absorption totale. En effet, pour des longueurs d'onde basses, l'énergie des photons incidents est suffisamment élevée pour faire franchir à un électron, provenant de la bande de valence, la barrière d'énergie que constitue le band gap (notée E_g). Les photons sont donc absorbés et la limite entre les zones (1) et (2) est définie par la valeur du seuil de transmission optique.

b) Zone de transparence optique

La zone (3) est régie par des effets de réflexion, de diffusion et de transmission ; il n'y a pas d'absorption dans cette zone. En considérant un milieu isotrope sous incidence normale et sans effets de diffusion, la conservation de l'énergie du rayonnement devient alors :

$$T + R = 1 \quad (\text{Eq. I - 4})$$

Soit R' le coefficient de réflexion à une seule interface air/matériau : $R' = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$,

et R_s le coefficient de réflexion aux deux interfaces air/matériau : $R_s = \frac{2R'}{1+R'}$

R_s étant peu différent de R (coefficient de réflexion globale), on peut faire l'approximation : $R \approx R_s$ (on néglige alors d'éventuelles réflexions multiples).

En combinant les 3 équations, il est possible de relier l'indice de réfraction du matériau à la valeur de la transmission optique :

$$T(\lambda) = \frac{2n(\lambda)}{n^2(\lambda)+1} \quad (\text{Eq. I - 5})$$

c) Absorption multiphonon

La zone des longueurs d'onde élevées (zone (1')) correspond à une zone d'absorption totale où l'énergie des photons incidents est cette fois-ci du même ordre de grandeur que celle des processus vibrationnels. Ainsi, lorsque les liaisons interatomiques reçoivent une certaine quantité d'énergie, elles se mettent à vibrer selon différents modes. La liaison chimique peut être assimilée à un ressort de constante de raideur k , reliant deux atomes de masses respectives m_1 et m_2 . La fréquence de vibration ν est donnée par la loi de Hooke [28] :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Eq. I - 6}),$$

avec μ la masse réduite.

Enfin, la courbe de transmission rencontre l'axe des abscisses en un point appelé longueur d'onde de coupure λ_c . Cette longueur d'onde est donc liée aux processus de vibration multi-phonons.

d) Expression généralisée de la transmission

En considérant les corrections relatives aux réflexions de Fresnel, pour un matériau considéré comme isotrope, la transmission optique s'exprime en fonction du coefficient d'absorption α via la relation :



$$T(\lambda) = (1 - R')^2 \exp(-\alpha d) = \frac{2n}{n^2 + 1} \exp(-\alpha d) \quad (\text{Eq. I - 7}),$$

avec d l'épaisseur du matériau et n l'indice de réfraction du matériau.

L'indice de réfraction noté n est défini par la relation :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Eq. I - 8}),$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et v la vitesse de la lumière dans le milieu considéré.

L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente, cette dépendance est appelée dispersion chromatique. L'indice de réfraction peut être mesuré par exemple par ellipsométrie. La Figure I-3 représente la variation de l'indice de réfraction d'un verre tellurite de composition molaire 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 La₂O₃ en fonction de la longueur d'onde.

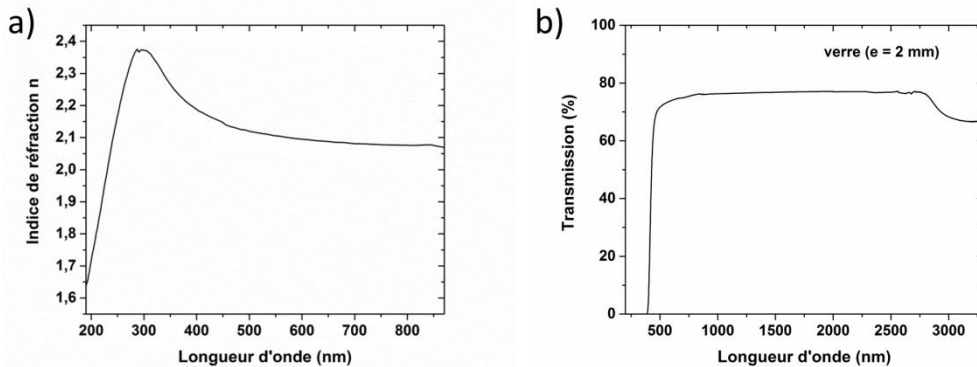


Figure I - 3 : a) Valeurs d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et b) Transmission optique d'un verre tellurite de composition 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 La₂O₃.

Connaissant la valeur de l'indice de réfraction à 850 nm, il est alors possible de déterminer la valeur de transmission maximale que peut atteindre un matériau donnée en utilisant l'équation I-5. Dans le cas du verre 70TeO₂-20WO₃-10La₂O₃ (Figure I-3), son indice de réfraction étant de 2,07 à 850 nm, la transmission maximale atteignable sera de 78 %.

I-1.2 Introduction brève à l'optique non-linéaire

I-1.2.1 Susceptibilités non-linéaires

Considérons l'interaction de la lumière avec la matière, un déplacement des charges (électrons et noyaux) se produit sous l'effet du champ électrique appliqué. Les charges positives ont tendance à se déplacer dans le sens du champ et les charges négatives dans le sens inverse. Dans le cas de matériaux diélectriques, les charges sont légèrement déplacées de leur position d'équilibre, provoquant l'apparition d'une polarisation [29].

Tant que l'intensité de la lumière est faible, le déplacement des charges s'effectue de manière harmonique et la polarisation est proportionnelle au champ électrique appliqué \vec{E} selon la relation [30] :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (\text{Eq. I - 9}),$$



où ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité diélectrique linéaire du matériau et \vec{E} le champ électrique.

Les phénomènes associés à l'optique linéaire sont ceux évoqués précédemment, auxquels on peut rajouter d'autres phénomènes ondulatoires tels que les interférences et la diffraction.

Lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique devient élevée, c'est-à-dire en général lors de l'utilisation d'un laser, le mouvement de l'électron devient plus important et la forme du potentiel devient alors anharmonique.

L'approximation linéaire n'est plus valable, la polarisation s'écrit alors [29] :

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots] \quad (\text{Eq. I - 10}),$$

avec $\chi^{(2)}$ la susceptibilité non-linéaire du deuxième ordre et $\chi^{(3)}$ la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre.

L'un des phénomènes associé à la non-linéarité d'ordre 2 est la somme de fréquences. Ce processus fait intervenir deux ondes de fréquences respectives ω_1 et ω_2 dont l'interaction dans le milieu non-linéaire donne lieu à une nouvelle onde de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ qui satisfait à la conservation de l'énergie. Deux photons de fréquences ω_1 et ω_2 disparaissent au profit d'un photon de fréquence ω_3 : il s'agit de la relation de Manley-Rowe. La polarisation résultante s'écrit :

$$P^{\omega_3} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_3 ; \omega_1, \omega_2) E^{\omega_1} E^{\omega_2} \quad (\text{Eq. I - 11})$$

Par convention, le terme de gauche (ω_3) indique la fréquence résultante, changée de signe (émise) et le terme de droite (ω_1, ω_2) correspond aux fréquences incidentes (absorbée).

L'un des cas particulier de la somme de fréquence est le doublement de fréquence ou encore appelé la Génération de Seconde Harmonique (SHG : Second Harmonic Generation) dont la découverte a marqué la naissance de l'optique non-linéaire (voir ci-dessous).

I-1.2.2 Génération de Seconde Harmonique (SHG)

L'expérience de Franken en 1961 [31] a marqué le début de l'optique non-linéaire. Il a observé pour la première fois le processus de génération de seconde harmonique qui transforme deux photons de fréquence ω en un photon de fréquence double 2ω (Figure I-4). L'expérience consistait à irradier un cristal de quartz par un faisceau d'un laser à rubis de longueur d'onde $\lambda = 694,3 \text{ nm}$. Après séparation par un prisme, un faible rayonnement est observé à $\lambda = 347,2 \text{ nm}$, soit la longueur d'onde du faisceau laser divisée par deux.

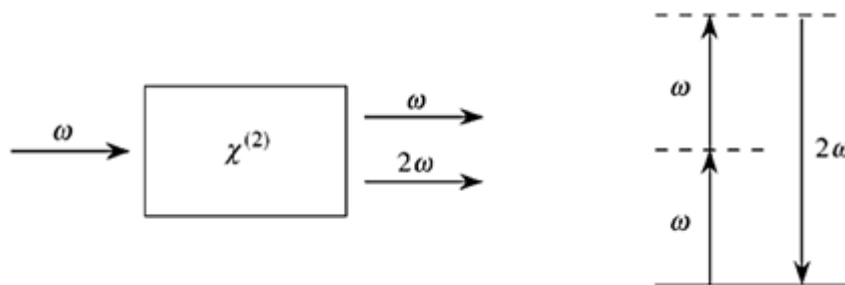


Figure I - 4 : Schéma du processus de Génération de Seconde Harmonique [32].



Un tel phénomène n'est possible qu'au sein de milieux non-centrosymétriques où la susceptibilité du deuxième ordre est alors non nulle. L'onde incidente de fréquence ω est appelée l'onde fondamentale et l'onde à la fréquence 2ω est appelée onde harmonique. L'application la plus courante est la conversion d'une fréquence laser infrarouge (ou visible) en fréquence visible (ou ultraviolette).

I-1.2.3 Règles de symétrie

La polarisation \vec{P} et le champ électrique \vec{E} étant des vecteurs, la susceptibilité non-linéaire est une grandeur tensorielle. On doit donc écrire [29] :

$$\vec{P}^{2\omega} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j^\omega \vec{E}_k^\omega \quad (\text{Eq. I - 12})$$

Les indices i, j, k désignant les axes x, y, z du repère cartésien. $\chi_{ijk}^{(2)}$ est un tenseur de rang 3 comprenant $3^3 = 27$ composantes.

Le nombre de composantes peut être fortement réduit en tenant compte des éléments de symétrie des matériaux. Il existe un cas particulier : la centrosymétrie. Un milieu centrosymétrique est invariant par la transformation d'inversion. Si on applique la transformation d'inversion, les vecteurs \vec{P} et \vec{E} deviennent $-\vec{P}$ et $-\vec{E}$:

$$\begin{aligned} -P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} (-E)(-E) \\ -P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \\ -\chi^{(2)} &= \chi^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{Eq. I - 13})$$

La susceptibilité non-linéaire du second ordre est donc nulle pour les milieux centrosymétriques. Ceci est donc le cas dans les matériaux amorphes (i.e. les verres), qui sont en fait isotropes.

D'autres propriétés de symétrie rentrent en jeu lorsqu'il n'y a pas d'absorption dans le milieu non-linéaire. Dans le cas de la génération de seconde harmonique :

- Le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ est invariant par permutation de deux indices, le nombre de composantes est donc réduit à 18.
- Toutes les fréquences ω_i sont très inférieures à la fréquence de résonance ω_0 , c'est-à-dire que les énergies des photons sont très inférieures aux énergies de transition du milieu non-linéaire. Le tenseur est alors invariant par permutation circulaire des indices i, j, k . Le tenseur n'est plus composé que de 10 composantes [29].

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (\text{Eq. I - 14})$$

Dans le cas de la SHG, où $\omega_1 = \omega_2$, le tenseur est invariant par permutation des deux derniers indices. On utilise une notation simplifiée où j et k sont réduits à un seul indice ℓ :

$$d_{i\ell} = \frac{1}{2} \chi_{i\ell\ell}^{(2)} \quad (\text{Eq. I - 15})$$

jk	11	22	33	23,32	31,13	12,21
ℓ	1	2	3	4	5	6

On peut alors écrire la polarisation non-linéaire sous la forme [29] :



$$\begin{pmatrix} P_x^{\omega_3} \\ P_y^{\omega_3} \\ P_z^{\omega_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (E_x^\omega)^2 \\ (E_y^\omega)^2 \\ (E_z^\omega)^2 \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. I - 16})$$

Cette expression permet de calculer le coefficient non-linéaire effectif d_{eff} via la relation suivante [32] :

$$P^{\omega_3} = d_{\text{eff}} E^{\omega_1} E^{\omega_2} \quad (\text{Eq. I - 17})$$

Le coefficient d_{eff} intervient dans l'équation du rendement de génération de seconde harmonique et traduit les performances d'un matériau.

I-1.2.4 Accord de phase

Dans le cas de la génération de seconde harmonique, lors de l'interaction lumière-matière, l'onde incidente induit une oscillation cohérente des dipôles du milieu, créant une polarisation macroscopique oscillant à 2ω . L'onde de polarisation (onde forcée) de fréquence 2ω ne se propage pas réellement dans l'espace, elle est en fait créée ponctuellement au passage de l'onde incidente de fréquence ω . L'onde de seconde harmonique (onde libre) se propage avec une vitesse de phase de $2\omega/k_{2\omega}$ et l'onde forcée à une vitesse de phase de ω/k_ω .

Lorsque les vitesses de l'onde libre et de l'onde forcée sont égales, la condition de déphasage se produit [29] :

$$\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega} = \frac{2\omega}{c}(n_\omega - n_{2\omega}) = 0 \quad (\text{Eq. I - 18}),$$

où Δk est appelé le désaccord de phase et n_ω et $n_{2\omega}$ sont respectivement les indices de réfraction de l'onde forcée et libre.

Lorsque $\Delta k = 0$, c'est-à-dire lorsque $n_\omega = n_{2\omega}$, les ondes forcée et libre sont synchronisées, ce qui maximise le transfert d'énergie vers l'onde harmonique.

Dans les milieux dispersifs tels que les verres, $n_\omega \neq n_{2\omega}$, l'accord de phase n'est pas vérifié. L'onde forcée et l'onde libre se déphasent de π après une distance $L_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right|$ appelée longueur de cohérence. Après une distance L , l'intensité de l'onde libre $I_{2\omega}$ est donnée par la relation [29] :

$$I_{2\omega}(z) = \frac{(2\omega)^2}{8\varepsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 L^2 \left(\frac{\sin \Delta k L / 2}{\Delta k L / 2} \right)^2 \quad (\text{Eq. I - 19}),$$

où $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 et L est la longueur du milieu considéré.

$I_{2\omega}$ augmente sur la première distance L_c , puis diminue jusqu'à zéro sur la longueur L_c suivante et ainsi de suite (Figure I-5).



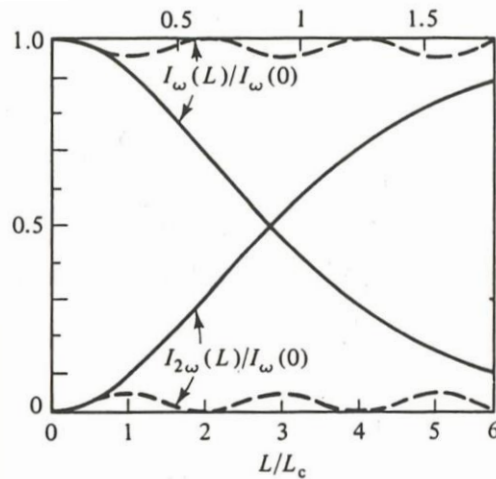


Figure I - 5 : Evolution de l'intensité de SHG $I_{2\omega}$ et de l'intensité du fondamental I_{ω} en fonction de la longueur L du milieu pour un accord de phase parfait (courbes continues et échelle horizontale du haut) et pour un désaccord de phase (courbes en pointillés et échelle horizontale du bas) [29].

Afin d'obtenir une bonne efficacité de SHG, il est donc nécessaire d'annuler Δk afin d'éviter le désaccord de phase et les interférences destructives. L'accord de phase peut être obtenu par la technique dite d'accord de phase par biréfringence. Les cristaux dits biréfringents possèdent deux indices de réfraction correspondant à des directions de polarisation orthogonales. Le but est alors de jouer sur ces deux directions de polarisation pour obtenir l'accord de phase.

Une autre technique existe, il s'agit du quasi-accord de phase consistant en une alternance de zones « linéaires » et « non-linéaires » imposées d'épaisseur égale à la longueur de cohérence (Figure I-6). Ce quasi-accord de phase est obtenu par un traitement de poling périodique utilisant un fort champ électrique. Les techniques de poling consistent à polariser un matériau soit par exemple par poling thermique par l'application d'un champ électrique [33], ou encore par poling optique par irradiation laser [6].

Après une longueur L_c , l'harmonique interfère de manière destructive ; cette technique consiste à inverser le signe de la susceptibilité non linéaire afin de forcer l'harmonique à interférer de manière constructive. Cette inversion n'est possible que dans les milieux ferroélectriques, comme le cas de LiNbO_3 polé périodiquement noté PPLN (PPLN Periodically Poled Lithium Niobate) où le signe du $X^{(2)}$ dépend d'un champ électrique appliqué [34]. Une grande variété de cristaux non-linéaires est utilisée, citons : KDP (KH_2PO_4), ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), LNO (LiNbO_3), KTP (KTiOPO_4), BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) [35].



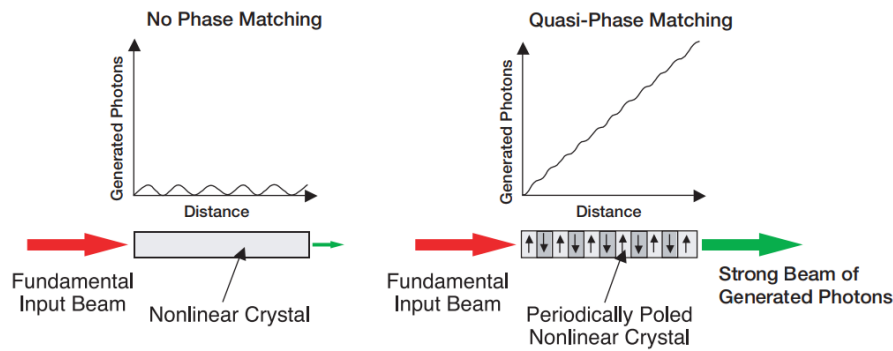


Figure I - 6 : Principe du quasi-accord de phase obtenu par poling : le signe de la susceptibilité non-linéaire change toutes les longueurs de cohérence [34].

I-1.2.5 L'optique non-linéaire de troisième ordre

Les phénomènes associés à l'optique non-linéaire de troisième ordre sont par exemple l'effet Kerr optique. Pour la susceptibilité de troisième ordre, la polarisation est proportionnelle au cube du champ électrique, le tenseur ne s'annule donc pas dans les milieux centrosymétriques. De plus, la susceptibilité non linéaire de troisième ordre est un tenseur de rang 4 présentant $3^4 = 81$ composantes.

Effet Kerr optique

L'effet Kerr est un phénomène d'optique non-linéaire se produisant lorsqu'une lumière intense se propage dans un milieu non-linéaire (verres, cristaux,...). Cette interaction génère une polarisation non-linéaire dans le milieu modifiant l'indice de réfraction global (n) du milieu selon l'équation [29]:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{Eq. I - 20}),$$

où n_0 et n_2 (cm^2/W) sont respectivement les indices linéaires et non-linéaires du milieu considéré et I est l'intensité du faisceau incident (souvent exprimée en W/cm^2).

L'interaction crée un gradient d'indice modifiant les propriétés de propagation du faisceau lumineux de forte intensité. Le changement d'indice de réfraction dépendant du temps et de la fréquence, conduit à un phénomène appelé auto-modulation de phase et à une lentille Kerr. L'effet Kerr entraîne un retard de phase qui est grand sur l'axe du faisceau et faible en dehors de l'axe, ceci est similaire à l'action d'une lentille. Les fronts d'onde sont déformés, de sorte que l'impulsion est focalisée (si $n_2 > 0$).

Génération de supercontinuum

La génération de supercontinuum (SC) découle de l'effet Kerr optique et est une autre manifestation en optique non-linéaire d'ordre trois, qui correspond à l'élargissement large-bande de la bande spectrale d'un faisceau laser. La dispersion du faisceau par un réseau permet de visualiser le spectre de toutes les lumières contenues dans le SC (Figure I-7).



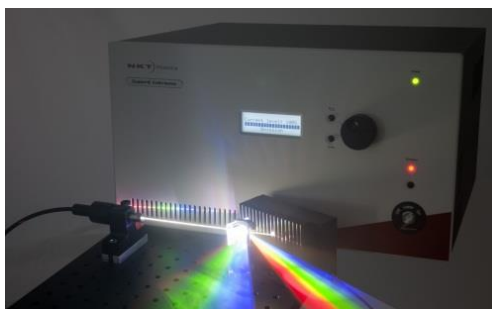


Figure I - 7 : Photographie du faisceau lumineux, après conversions non-linéaires, dispersé par un réseau de diffraction [36].

Ce phénomène est généralement obtenu dans des fibres microstructurées, mais il peut également être engendré dans des céramiques massives. Les processus physiques à l'origine de ce phénomène peuvent être très différents, en fonction de la dispersion chromatique et de la longueur du milieu non-linéaire, de la durée d'impulsion initiale et de la longueur d'onde de la pompe. La génération de supercontinuum est engendrée par l'association de divers processus de conversion de fréquences (l'auto-modulation de phase, le mélange à quatre ondes, ...).

L'élargissement spectral peut être utilisé en microscopie de fluorescence, en spectroscopie lorsqu'il est nécessaire de faire appel à des rayonnements multi-longueurs d'onde.

I-1.3 Luminescence et émission laser

L'insertion d'ions actifs comme les ions de métaux de transition (Cr^{3+} et Ni^{2+}) et les ions de terres rares (Nd^{3+} , Ho^{3+}) dans une matrice cristalline ou amorphe confère des propriétés optiques d'absorption et d'émission, pouvant être utilisées dans les lasers à solides. Ces propriétés viennent de leur singularité, une couche 3d incomplète pour les ions de métaux de transition et une couche 4f incomplète pour les ions de terres rares. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux ions de terres rares.

I-1.3.1 Luminescence des ions de terres rares

La particularité des ions de terres rares à l'état trivalent réside dans leur comportement singulier quasi-atomique lorsqu'ils sont insérés comme dopant ou comme constituant dans une matrice solide. Cette propriété provient du remplissage progressif de leur couche électronique 4f avec le numéro atomique Z croissant. En effet, ce remplissage de la couche interne 4f s'effectue après celui des couches les plus externes 5s, 5p et 6s. Il s'agit d'une anomalie par rapport aux autres éléments du tableau de Mendeleïev pour lesquels, les couches les plus internes se remplissent avant les couches les plus externes. Les ions de terres rares ont donc des couches externes similaires qui participent donc aux liaisons chimiques de manière identique. En outre, les électrons des couches externes (5s et 5p) viennent écranter les électrons se trouvant au sein des orbitales 4f (Figure I-8), ce qui explique que les électrons de terres rares soient peu perturbés par leur environnement.



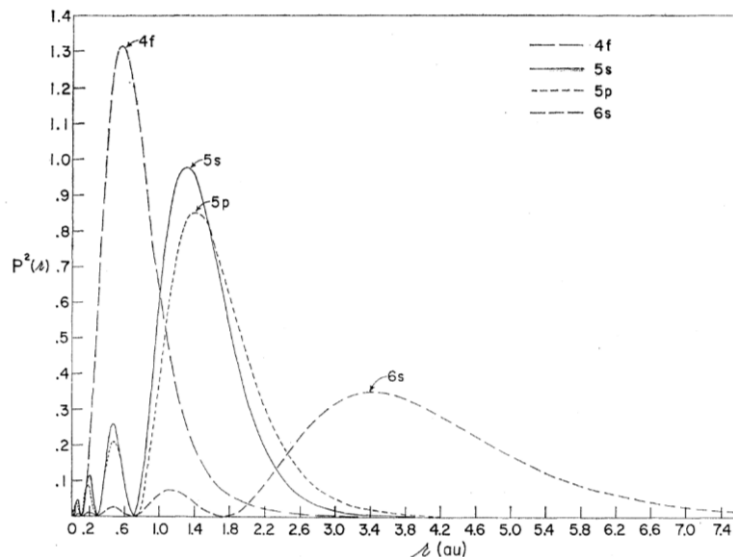


Figure I - 8 : Probabilité de présence des orbitales atomiques de Gd^{3+} en fonction de la distance par rapport au noyau [37].

Une terre rare insérée en tant que dopant dans une composition chimique donnée pourra donc être facilement remplacée par une autre terre rare. Leur configuration fondamentale est notée : $[Xe] 4f^n$; pour le néodyme $n = 4$, $Nd : [Xe] 4f^4 6s^2$. Pour l'ion trivalent $Nd^{3+} : [Xe] 4f^3$.

Contrairement aux autres ions dans un solide, les ions de terres rares sont peu sensibles à la nature du matériau hôte. Les niveaux d'énergie de ces ions sont peu sensibles au désordre et aux vibrations des atomes voisins. Les couplages électron-phonon sont donc faibles et font que les transitions électroniques sont en général peu élargies à température ambiante et que les transitions non radiatives sont assez peu probables.

Cette particularité ne sera plus vraie lorsqu'un électron de la couche 4f passe au niveau 5d. L'électron en 5d n'est alors plus écranté par les couches 5s et 5p. Les niveaux d'énergie associés à 5d seront donc très sensibles à la nature et aux vibrations de l'environnement.

Les niveaux d'énergie électroniques d'un atome peuvent être calculés en résolvant l'équation de Schrödinger (sous réserve d'approximations). D'après le couplage dit de Russell-Saunders, les moments orbitaux \vec{l} des électrons sont couplés pour donner un moment orbital total L avec $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$. Les moments de spin sont couplés, donnant un moment de spin total S : $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Les niveaux d'énergie de l'ion libre sont caractérisés par les termes spectroscopiques correspondants notés : $^{2S+1}L_J$, avec $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ [38].

Les énergies des différents ions, en outre de terres rares trivalents dans leur configuration électronique fondamentale ont été données par les diagrammes de Dieke (Figure I-9). Ces valeurs ont été déterminées pour les ions de terres rares insérés dans une matrice cristalline de $LaCl_3$, car elle est dotée d'une faible influence du champ cristallin, qui est le champ électrostatique exercé par les ions entourant l'ion terre rare. Il est donc possible d'utiliser ces valeurs d'énergie pour une autre matrice hôte.



I-1.3.2 Emission laser

Le LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est un rayonnement monochromatique de forte énergie dont le fonctionnement est basé sur la théorie de l'interaction lumière-matière où interviennent des phénomènes d'absorption et d'émission.

a) Emission spontanée

L'absorption d'un photon par un atome, fait passer un des électrons d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau d'énergie supérieure E_2 (Figure I-10). L'énergie du photon s'exprime suivant la relation [23], [24] :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{(Eq. I - 21),}$$

avec h , la constante de Planck ($6,64 \cdot 10^{-34}$ J.s), c , la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) et où $h\nu$ représente donc le quantum d'énergie échangé.

L'électron est alors dans un état dit excité, il peut revenir à son état fondamental ou à un niveau intermédiaire en émettant un photon de fréquence ν par émission spontanée. L'émission spontanée correspond à un phénomène pour lequel les directions de propagation des photons sont aléatoires, elle est donc qualifiée d'incohérente spatialement.

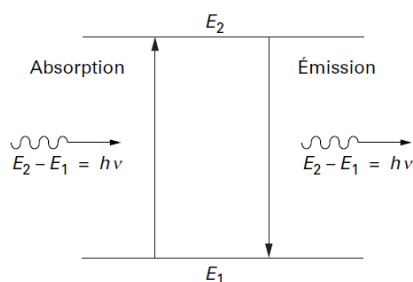


Figure I - 10 : Processus d'absorption et d'émission d'un photon [43].

b) Emission stimulée

Le rayonnement laser est fondé sur le processus radiatif de l'émission stimulée. L'émission stimulée est différente de l'émission spontanée, dans le sens où la lumière émise est cette fois-ci cohérente en phase et spatialement.

Le nombre d'atomes N se trouvant dans le niveau d'énergie E est appelé la population du niveau excité [43].

$$N(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{(Eq. I - 22),}$$

où k est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹) et T la température en K.

L'émission stimulée repose sur le principe de l'inversion de population. Au repos, à température ambiante, les électrons se trouvent quasiment tous à l'état de plus basse énergie (niveau fondamental). Le principe de l'inversion de population repose sur le fait de parvenir à peupler un niveau d'énergie de plus haute énergie (niveau excité).

L'inversion de population peut s'effectuer par pompage optique, chimique ou électronique. Le pompage optique a été mis au point en 1950 par Alfred Kastler. Une décharge de photons fait passer, par absorption, les électrons sur des états excités, c'est le principe du premier laser à rubis créé en 1960 par Théodore Maiman [44].

Le pompage à trois niveaux (Figure I-11 a)) fait passer les électrons du niveau fondamental E_0 au niveau supérieur E_3 , ce dernier doit présenter une durée de vie courte (état instable)



afin de peupler rapidement le niveau intermédiaire E_2 . Le niveau E_2 doit avoir une durée de vie plus longue (état métastable) afin de servir de réservoir. La transition radiative s'effectue entre E_2 et E_0 .

Le pompage à quatre niveaux (Figure I-11 b)) peuple de la même manière le niveau E_3 , mais la transition radiative se produit entre le niveau E_2 et le niveau instable E_1 . Les photons retournent ensuite à l'état fondamental.

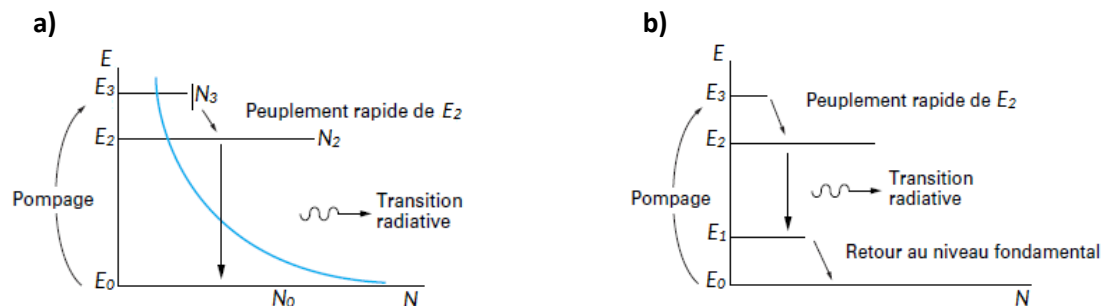


Figure I - 11 : Principe de l'inversion de population mettant en jeu le pompage optique qui peut être à a) trois niveaux ou b) quatre niveaux [43].

Les niveaux d'énergie impliqués appartiennent à des ions de terres rares ou de métaux de transition. Par exemple, les milieux dopés Nd^{3+} sont des milieux lasers à quatre niveaux [45] et ceux dopés Er^{3+} ou Yb^{3+} sont des milieux à trois niveaux [46].

La cavité optique

Les atomes ayant subi l'inversion de population constituent le milieu actif du laser. Une émission spontanée d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ va alors produire un photon, qui peut alors induire des émissions stimulées en cascade avec d'autres atomes. Cette réaction en chaîne génère un grand nombre de photons en un temps très court.

Le milieu actif est inséré dans une cavité optique (Figure I-12), constitué de deux miroirs, un totalement réfléchissant (miroir de fond de cavité) et un partiellement réfléchissant (miroir de sortie) afin d'extraire l'énergie à l'extérieur de la cavité.

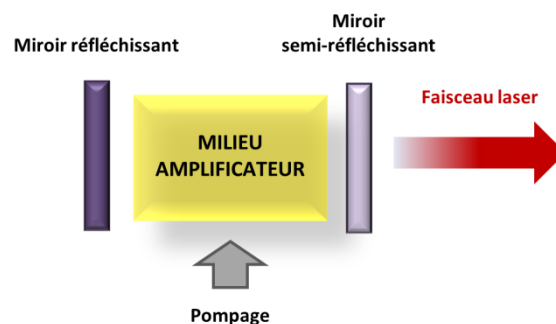


Figure I - 12 : Schéma d'une cavité optique laser activée par pompage.

Les photons émis sont réfléchis sur les miroirs, ce qui engendre, au fur et à mesure des allers-retours, de plus en plus d'émissions stimulées, et donc de plus en plus de photons, c'est le processus d'amplification. Une partie des photons passe à travers le miroir semi-réfléchissant, constituant le faisceau laser. Les photons doivent rester en phase au cours du temps afin de provoquer des interférences constructives entre photons.

Le faisceau laser a plusieurs caractéristiques :



- Les photons possèdent la même fréquence, le faisceau est monochromatique. En réalité, il existe une largeur spectrale mais qui est très fine.
- Les photons ont la même phase, le faisceau est qualifié de cohérent.
- Le faisceau est directif, les photons sont émis dans une seule direction (cohérence spatiale), le faisceau est en réalité très légèrement divergent.
- L'émission peut être continue ou pulsée, cette dernière permet l'émission très brève de photons, mais très intense.

En fonction du milieu utilisé, les lasers peuvent être classés en plusieurs groupes, les lasers à semi-conducteurs utilisés pour le stockage de données, les pointeurs lasers, les lasers à gaz employés pour la gravure, la lithographie, le soudage. Les lasers solides regroupent les lasers ayant pour matrice le verre ou un cristal, ils sont notamment utilisés pour les équipements médicaux [47].

Le choix du matériau hôte sera également déterminant, l'efficacité du dopage dépendant de la concordance des rayons ioniques de l'ion dopant et du cation substitué. Leurs masses atomiques et leurs valences doivent également être très proches, en effet une différence de valence peut créer des défauts de réseau (lacunes ou interstices) afin de compenser les charges.

Dans le cadre de cette thèse, l'émission laser qui nous intéressera concernera le cas de céramiques transparentes massives tellurites dopées par des ions de terres rares (Nd^{3+}). La littérature correspondante sera spécifiquement rappelée lors du chapitre III.

I-1.4 Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des matériaux sur lesquels nous avons travaillé ont également été étudiées.

I-1.4.1 Permittivité et pertes diélectriques

L'application d'un champ électrique E à un matériau diélectrique fait apparaître une polarisation P [48] :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{Eq. I - 23})$$

Le vecteur déplacement \vec{D} s'exprime en fonction de la polarisation et du champ électrique via la relation [49] :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} \quad (\text{Eq. I - 24})$$

Le terme de permittivité relative ε_r est alors introduit, avec

$$\varepsilon_r = (1 + \chi) \text{ et } \vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{Eq. I - 25})$$

La permittivité relative ε_r du matériau est une grandeur sans dimension, normalisée par rapport à un milieu de référence, le vide :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{Eq. I - 26}),$$

avec ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) et ε la permittivité du matériau considéré.

Lors de l'application d'un champ électrique à fréquence variable, la permittivité devient alors dépendante de la fréquence, elle diminue lorsque la fréquence augmente, car chaque entité qui se polarise, a sa propre constante de temps. Les entités contribuant à la polarisation sont



les électrons du nuage électronique qui se déplacent par rapport au noyau (contribution électronique), les ions se déplaçant par rapport aux autres ions (contribution ionique) et les molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent (polarisabilité dipolaire) [49]. Avec l'augmentation de la fréquence, seules les entités de plus en plus légères (électrons en particulier) peuvent suivre les variations du champ, ce qui a pour effet de faire décroître la polarisation. La polarisation induite ne suit pas instantanément l'excitation E, il apparaît alors un déphasage δ entre E et P. La permittivité devient alors une grandeur complexe (notée $\underline{\varepsilon}$) composée d'une partie réelle ε_r' et d'une partie imaginaire ε_r'' [50] :

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_0[\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''] \quad (\text{Eq. I - 27})$$

Des échauffements se produisent en raison du mouvement alternatif des charges et de la structure, provoquant alors des pertes diélectriques. On définit l'angle de pertes diélectriques (δ) par la relation :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (\text{Eq. I - 28})$$

I-1.4.2 Résonateurs diélectriques

Les résonateurs diélectriques sont des matériaux isolants principalement à base d'oxydes tels que les céramiques et se trouvent sous différentes formes (cylindre, cube, sphère, ...). Les résonateurs sont utilisés comme composants dans la réalisation de filtres fréquentiels et antennes, dans le domaine des hyperfréquences ($>10^8$ Hz – 10^9 Hz). Ils présentent une permittivité élevée de l'ordre de 10 à 100, leur permettant de confiner l'énergie électromagnétique et si possible, les pertes diélectriques doivent être les plus faibles, puisqu'elles traduisent l'énergie dissipée sous forme de chaleur. Le résonateur diélectrique présente des fréquences propres de résonances (appelées modes).

Il est possible de représenter un résonateur diélectrique hautes fréquences via le modèle d'un circuit électrique associant en parallèle une résistance R et un condensateur C. Le circuit est caractérisé par :

- La fréquence de résonance f_r
- Une bande passante à -3dB, c'est-à-dire à mi-hauteur du signal de résonance
- Une impédance Z
- Un facteur de qualité Q

Remarque : On néglige dans ce modèle d'éventuels effets inductifs.

Pour notre étude, afin de déterminer les propriétés diélectriques d'une céramique, nous avons utilisé une méthode utilisée au laboratoire XLIM, basée sur un résonateur diélectrique placé dans une cavité métallique cylindrique (cuivre). Cette méthode consiste à centrer un résonateur diélectrique, l'échantillon, sur un support ayant une permittivité faible (Rohacell®, téflon) proche de celle de l'air (égale à 1). Cette cavité est excitée en utilisant des sondes coaxiales terminées par des boucles magnétiques pour couvrir toutes les fréquences de résonance du résonateur. Les sondes ne touchent pas l'échantillon, c'est donc une mesure qui s'effectue sans contact, ce qui est avantageux en comparaison aux techniques électriques qui nécessitent de déposer au préalable des électrodes sur l'échantillon.

Le mode fondamental TE_{010} du résonateur diélectrique est utilisé pour cette méthode de caractérisation. Un modèle numérique du dispositif basé sur la méthode des éléments finis



est utilisé pour extraire la permittivité complexe du résonateur diélectrique [51]. Comme le montre la Figure I-13, le dispositif est composé d'une cavité cylindrique et d'une plaque métallique supérieure qui sont fixes. Un système micrométrique permet de faire varier la position de la plaque métallique inférieure sur laquelle sont placés le support et l'échantillon afin de les placer avec précision au centre de la cavité.

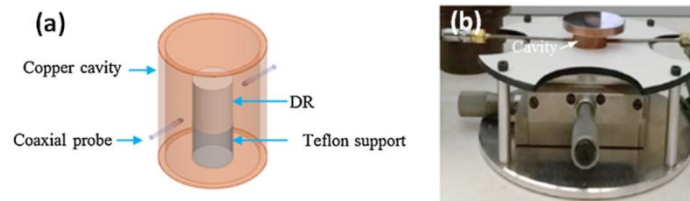


Figure I - 13 : a) Cavité cylindrique en cuivre et b) Montage expérimental [52].

Une première mesure est effectuée (cavité vide) sans support en téflon et sans échantillon afin de déterminer de manière exacte les dimensions de la cavité (hauteur et diamètre), ce qui réduit les incertitudes sur la permittivité. Une seconde mesure est faite, en plaçant uniquement le support dans la cavité afin de déterminer la permittivité complexe du support. L'échantillon est enfin placé sur le support afin d'extraire la permittivité et les pertes diélectriques du matériau.

Les performances diélectriques des céramiques dépendent du taux d'impuretés des poudres de départ, de la densité et de la taille des grains. Le but étant d'obtenir la permittivité la plus élevée et les pertes diélectriques les plus faibles, il faut réduire au maximum le taux d'impuretés, ainsi que la porosité. En effet, les impuretés et la porosité, même résiduelle contribuent à l'augmentation des pertes diélectriques.

I-1.5 Les oxydes de tellure

Nous passerons en revue dans cette partie, les entités structurales rencontrées au sein des matériaux tellurites et tellurates.

La configuration électronique fondamentale de l'atome de tellure est : $\text{Te} : [\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^4$. En dehors du tellure métallique, il présente 2 degrés d'oxydation stables Te^{4+} et Te^{6+} . On appelle ainsi « tellurites », les composés où l'atome de tellure se trouve sous le degré d'oxydation +IV et « tellurates » ceux dont le degré d'oxydation du tellure est +VI. Certains matériaux sont composés à la fois d'ions Te^{4+} et d'ions Te^{6+} , ils sont appelés composés mixtes.

Tellurites

La configuration électronique de l'ion Te^{4+} est $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$. L'effet stérique de la paire électronique libre $5s^2$ pour les ions Te^{4+} impose une asymétrie de l'environnement local. Il existe une grande variété d'unités structurales TeO_x schématisées en Figure I-14.



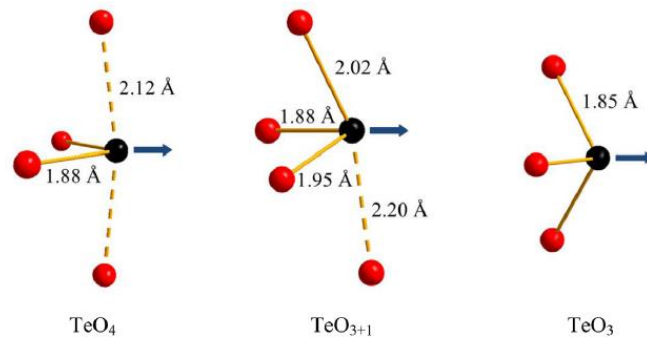


Figure I - 14 : Représentation des unités structurales TeO_4 , TeO_{3+1} et TeO_3 , avec indication des longueurs des liaisons Te-O. La paire électronique est modélisée par la flèche [53].

Dans le cas de l'unité structurale TeO_4 , l'ion Te^{4+} est situé dans une bipyramide à base trigonale (TeO_4E) avec deux oxygènes en position axiale et deux oxygènes en position équatoriale. Ces derniers créent avec la paire libre le plan équatorial où est centré l'atome de tellure. Les liaisons Te-O_{eq} sont relativement courtes (1,88 Å) et les liaisons Te-O_{ax} sont longues (2,12 Å). Le polyèdre de coordination est appelé disphénoïde.

Lors de l'ajout d'ion modificateur, l'unité structurale varie et devient l'unité intermédiaire TeO_{3+1} où l'une des liaisons Te-O_{ax} devient anormalement longue (valeur 2,3 Å), puis devient l'unité TeO_3 lors de la rupture de la liaison Te-O_{ax} [54].

L'oxyde de tellure se décline en quatre variétés cristallisées $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et $\text{TeO}_2\text{-}\delta$. Nous présenterons ici les deux variétés les plus fréquemment rencontrées et les plus intéressantes en termes d'amplitude de SHG produite.

La variété $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (Figure I-15-a) est appelée la paratellurite, elle est de symétrie tétragonale et son groupe d'espace est P4_12_12 . Les paramètres de maille sont $a = b = 4,8082(3)$ Å et $c = 7,612(1)$ Å. La structure est décrite comme un réseau tridimensionnel de chaînes comprenant des disphénoïdes TeO_4 reliés par les sommets et organisés selon un axe hélicoïdal orienté le long de l'axe c (Figure II-15-a).

La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (Figure I-15-b) cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $\text{P2}_12_12_1$. Les paramètres de maille sont $a = 4,898$ Å, $b = 8,576$ Å et $c = 4,351$ Å. Les distances Te-O sont dans ce cas toutes différentes (1,86 Å ; 1,94 Å ; 2,02 Å ; 2,20 Å). La structure est composée de disphénoïdes TeO_{3+1} liés par leurs sommets créant ainsi, le long de l'axe c , des chaînes hélicoïdales. Cette phase présente de bonnes propriétés d'optique non-linéaire d'ordre 2, puisqu'elle engendre un signal de seconde harmonique 70 fois plus intense que celui du quartz [55] et 15-20 fois plus intense que celui de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ [56].



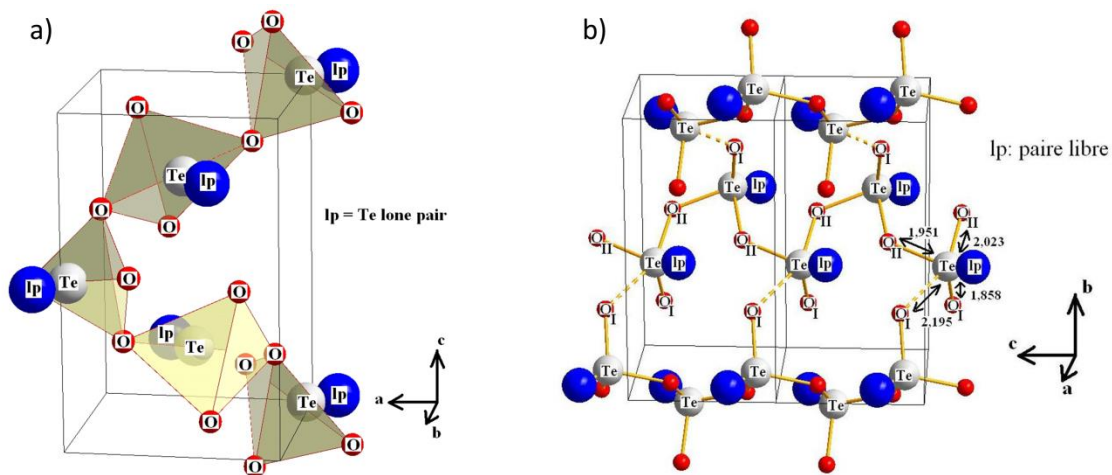


Figure I - 15 : Représentations des mailles de a) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et b) $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ [56].

Les systèmes tellurites étudiés durant cette thèse sont les systèmes ternaires $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour l'élaboration de verres et de céramiques ; les systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-BaO-ZnO}$ pour l'élaboration de composites vitrocéramiques.

Tellurates

Dans le cas des tellurates, la configuration électronique de l'ion Te^{6+} est : $[\text{Kr}] 4d^{10}$, le caractère liant des électrons 5s implique que la distribution du nuage électronique est symétrique et qu'il n'y a plus de paire électronique libre. L'environnement du tellure Te^{VI} est généralement de type octaédrique et plus rarement de type tétraédrique. Dans le cas d'un environnement octaédrique, l'ion Te^{6+} se trouve au centre d'un octaèdre formé par les oxygènes (Figure I-16). En fonction de la longueur des liaisons Te-O, les octaèdres seront réguliers ou déformés.

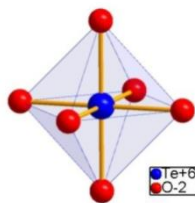


Figure I - 16 : Représentation de l'octaèdre TeO_6 dans $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ [13].

Les structures des tellurates sont constituées d'arrangements différents d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$. En effet, les octaèdres peuvent être liés par arêtes, sommets, arêtes et sommets ou bien par faces formant ainsi des structures monodimensionnelles (chaînes), bidimensionnelles (couches), ou tridimensionnelles.

Le composé référence $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ cristallise dans le système rhomboédrique (Figure I-17), son groupe d'espace est $R\text{-}3c$. Les paramètres de maille sont : $a = 4,901 \text{ \AA}$ et $c = 13,03 \text{ \AA}$. La structure est composée d'octaèdres réguliers TeO_6 reliés par les sommets. La liaison Te-O est égale à $1,909 \text{ \AA}$ et l'angle des ponts Te-O-Te est égal à 138° [13], [57].



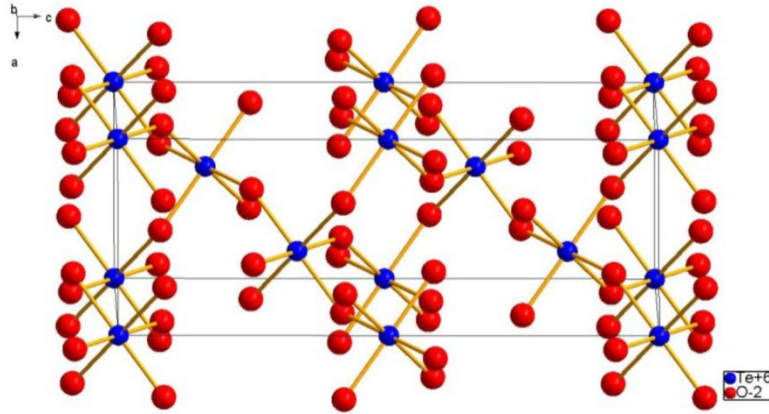


Figure I - 17 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres TeO_6 dans la structure hexagonale de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ [13].

Le composé tellurate étudié au cours de cette thèse est la phase cubique KNbTeO_6 . Ce composé appartient à la famille des pyrochlores (Figure I-18) de formule générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$ (A et B sont des métaux et X et X' sont en général O^{2-}), et plus particulièrement aux pyrochlores déficitaires de formule AB_2O_6 . A est en général un cation de faible valence (ex : alcalins, alcalino-terreux, lanthanides) et B est un petit cation de haute valence (ex : Nb^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , W^{6+}). La structure des pyrochlores peut être décrite comme deux sous-réseaux imbriqués l'un dans l'autre, un réseau d'octaèdres B_2O_6 reliés par sommets et un réseau type $\text{A}_2\text{X}'$ [37].

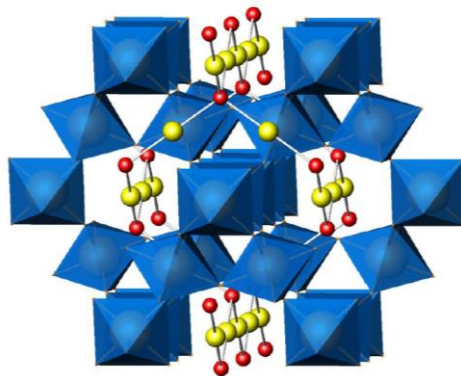


Figure I - 18 : Représentation en 3D de la structure du pyrochlore avec les octaèdres B_2O_6 (en bleu) et le sous-réseau $\text{A}_2\text{O}'$ (oxygènes en rouge et cations A en jaune) [59].

Dans le cas des pyrochlores déficitaires, notamment les β -pyrochlores, les atomes d'oxygènes (en rouge sur la Figure I-18) occupant le site 8b du réseau $\text{A}_2\text{X}'$ sont remplacés par les cations de type A (en jaune sur la Figure I-18).

La phase KNbTeO_6 , représentée en Figure I-19, est un composé de symétrie cubique, son groupe d'espace est $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ et le paramètre de maille est $a = 10,245 \text{ \AA}$.



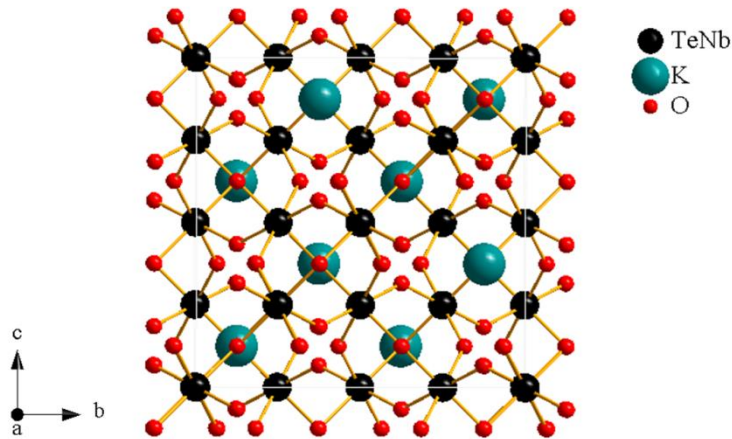


Figure I - 19 : Projection selon le plan (011) de la maille cristalline de KNbTeO_6 , les atomes de tellure et de niobium sont en noir, les atomes de potassium en vert et ceux d'oxygène sont en rouge.

Les positions de Wickoff, ainsi que le taux d'occupation de chaque site sont données dans le Tableau I-1.

Tableau I - 1 : Coordonnées atomiques de la structure KNbTeO_6 , ainsi que les positions de Wickoff des atomes et leur taux d'occupation [60].

Atome	Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation
Te	16c	0,0	0,0	0,0	0,5
Nb	16c	0,0	0,0	0,0	0,5
O	48f	0,3159	0,125	0,125	1
K	8b	0,375	0,375	0,375	1

Les atomes de potassium occupent le site 8b dans un environnement cuboctaédrique. Les atomes de tellure et de niobium occupent le centre d'octaèdres dont les sommets sont constitués par les atomes d'oxygène. Ces octaèdres sont reliés par sommets et forment un réseau tridimensionnel. Si on représente plusieurs mailles cristallines (Figure I-20), on constate que les octaèdres forment des tunnels selon l'axe [110], ainsi occupés par les atomes de potassium. Enfin, les atomes de niobium et de tellure occupent la même position 16c de manière désordonnée (avec un taux d'occupation statistique de 0,5 pour chacun).



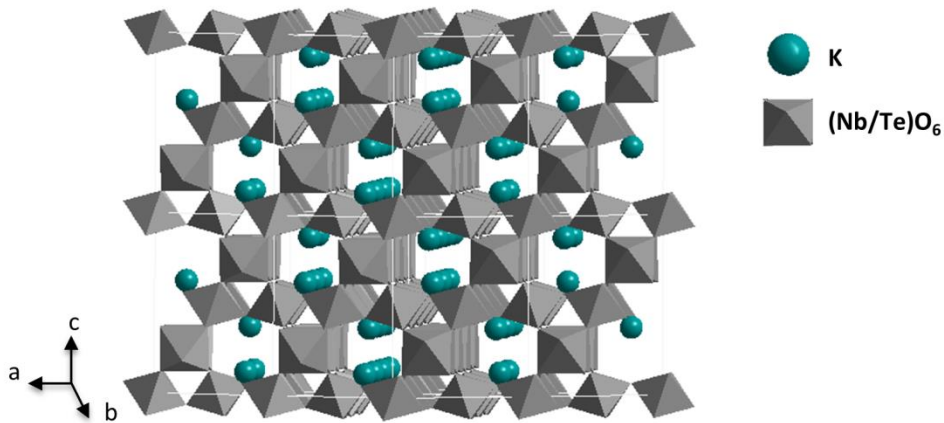


Figure I - 20 : Représentation en 3D de plusieurs mailles cristallines de KNbTeO_6 avec le logiciel Diamond®.

Plusieurs équipes se sont intéressées au composé KNbTeO_6 , ainsi Charles Simon a réalisé, au cours de sa thèse [59], une étude structurale de différentes phases pyrochlores, dont la phase KNbTeO_6 en utilisant la diffraction des rayons X et des neutrons. Cette étude menée sur des supraconducteurs de type AOs_2O_6 ($A = \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) et sur des phases non supraconductrices de type ANbTeO_6 ($A = \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) montre que la phase KNbTeO_6 présente un comportement particulier pour des températures inférieures à 30 K. Le paramètre de maille de la phase varie de manière anormale avec la température, il est stable entre 70 K et 40 K, présente une contraction entre 35 K et 15 K et se stabilise en-dessous de 15 K. Les auteurs associent ces variations de paramètre de maille à un déplacement local et aléatoire du cation K autour de la position 8b. Ces évolutions seraient le signe d'un « gel » progressif des atomes de potassium avec la diminution de température [61].

Une étude [22] portant sur les propriétés thermodynamiques et spectroscopiques de la pyrochlore KNbTeO_6 suggère que le composé présente 3 phénomènes endothermiques à 806°C, 864°C et 935°C. Les deux premiers phénomènes correspondraient à des transitions de phase et le troisième phénomène à la décomposition thermique du composé. Ces observations ont été faites par analyse thermique différentielle sous argon et par des mesures de diffraction des rayons X en température. A 864°C seul le pic vers 28,9° disparaît et à 935°C, les variations sont plus importantes avec l'apparition de nombreux pics. La spectroscopie Raman effectuée en température ne montre pas de changements notables des bandes avec l'élévation de la température. Elle révèle uniquement de petites variations qui confirment les observations précédentes hormis pour l'effet endothermique à 1079 K.

Dans la littérature, la phase KNbTeO_6 a également été observée en tant que phase secondaire lors des travaux de Yongsiri [62], [63] concernant l'élaboration de vitrocéramiques transparentes contenant des cristaux ferroélectriques de KNN dans une matrice tellurite. Elle apparaît après un traitement thermique à 420°C pendant 4h de verres tellurites du système 30 KNN – 70 TeO_2 .



I-2 Cristallisation partielle dans les verres

Dans cette partie, seront présentées rapidement quelques grandes lignes concernant les verres, avant de s'étendre davantage sur la cristallisation partielle de matrices vitreuses dans le but d'élaborer des vitrocéramiques transparentes.

I-2.1 Brefs rappels sur les verres et la transition vitreuse

Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition vitreuse, noté T_g . Le verre ne présente pas d'ordre structural à longue distance, mais d'un ordre à courte et moyenne distances. Il existe plusieurs familles de verres, les verres d'oxydes, de fluorures, de chalcogénures, les verres métalliques, organiques...[64]

Un solide non cristallin peut être obtenu par différentes voies :

- par le refroidissement brutal (désordre structural figé) de la phase liquide (cas nous concernant), mais également par voie sol-gel, dépôts électrolytiques...
- à partir d'une phase gazeuse (état désordonné),
- par désorganisation d'une phase cristalline

L'état vitreux peut être obtenu par refroidissement brutal (i.e. trempe) d'un composé depuis son état liquide à haute température. La vitesse de refroidissement doit être suffisamment élevée afin d'éviter la cristallisation du composé, dans certains cas (verres métalliques), une hyper-trempe est même nécessaire (10^6 K/s).

Au cours du refroidissement, l'état liquide passe par un état métastable appelé liquide surfondu, où le composé reste à l'état liquide malgré une température inférieure à la température de fusion. La viscosité augmente avec la diminution de la température, rendant de plus en plus difficile la mobilité des atomes ; le système passe progressivement à l'état solide. Le refroidissement rapide conduit à « figer » la structure dans son état de liquide surfondu, ce qui ne laisse pas le temps aux atomes de se réarranger comme dans le cas d'un cristal.

L'aptitude à la vitrification dépend de la nature chimique du composé et de la vitesse de trempe. En effet si la vitesse de trempe est faible, le liquide pourra cristalliser, et si la vitesse est suffisamment élevée, la cristallisation pourra être partiellement ou totalement évitée.

La vitesse de refroidissement dépend principalement du volume de l'échantillon, la Figure I-21 représente l'évolution du volume molaire V_m en fonction de la température. Au cours de l'abaissement de la température, il se produit d'abord une contraction, puis :

- soit le liquide cristallise, il se produit alors une variation brusque de volume ΔV_f (discontinuité caractéristique de 1^{er} ordre), puis une nouvelle contraction
- soit le liquide ne cristallise pas et il se produit une contraction du liquide surfondu, puis à partir de la température de transition vitreuse T_g , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Le coefficient de dilatation présente quant à lui une variation rapide à T_g .

Il est considéré que le phénomène de transition vitreuse se produit lorsque la viscosité atteint 10^{13} poises soit 10^{12} Pa.s. Le point de transition vitreuse T_g n'est pas fixe, il varie légèrement avec la vitesse à laquelle on refroidit le liquide. Un refroidissement rapide décale la T_g vers les températures élevées, à l'inverse un refroidissement lent décale la T_g vers les températures basses. On parle alors d'intervalle de transition vitreuse. De plus, la structure



finale du verre dépend également de la vitesse de trempe, en effet, plus la vitesse de trempe sera élevée, plus le volume molaire sera grand.

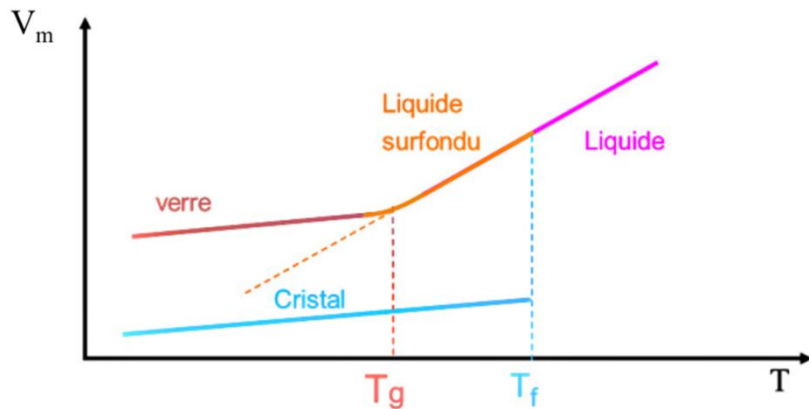


Figure I - 21 : Evolution du volume molaire V_m en fonction de la température T [65].

La calorimétrie différentielle est une technique expérimentale permettant de déterminer la température de transition vitreuse. Cette technique consiste à faire varier linéairement la température en fonction du temps, d'un échantillon de verre et d'un échantillon de référence. L'appareil mesure la quantité de chaleur absorbée (effet endothermique) ou libérée (effet exothermique) par l'échantillon au cours d'une transformation (transition de phase, transition vitreuse, cristallisation, fusion,...). La transition vitreuse se traduit par un effet endothermique. La manière de repérer la température de transition vitreuse (T_g), ainsi que les températures de cristallisation (s'il y en a plus d'une) est présentée en Figure I – 22.

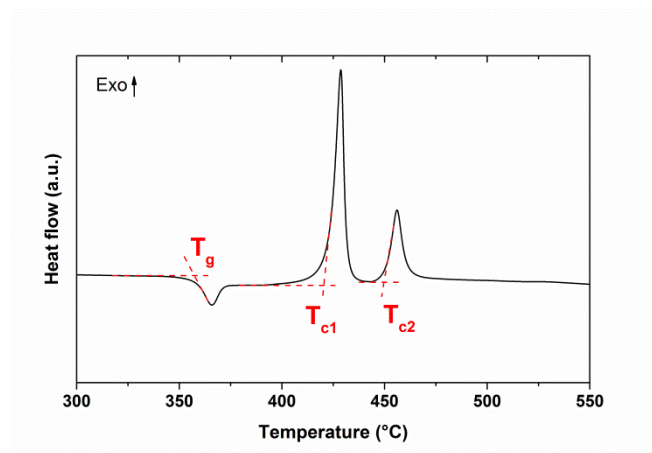


Figure I - 22 : Exemple de courbe DSC d'un verre tellurite enregistré lors de la montée en température.

I-2.2 Nucléation, croissance et séparation de phases

Nous allons dans cette partie passer en revue les mécanismes qui interviennent lors de l'élaboration de vitrocéramiques. L'élaboration d'une vitrocéramique peut se faire par différentes voies :

- par la voie conventionnelle : celle-ci a lieu lors d'un traitement thermique du verre et peut mettre en jeu des phases de nucléation de germes et croissance de ces derniers



- par des mécanismes de séparation de phases, puis de cristallisation sélective (nous n'emploierons pas cette voie)
- par la dispersion de cristaux au sein d'une matrice liquide en fusion
- par assemblage et densification de verre et de cristaux...

En 1926, Volmer propose une théorie décrivant les phénomènes de nucléation et de croissance opérant dans les verres ; cette théorie est appelée théorie classique de la nucléation (CNT) [66]. Elle sera ensuite modifiée par Becker et Döring en 1935 [67]. La CNT, telle qu'elle est décrite dans l'ouvrage « Du verre au cristal » [68], est basée sur plusieurs approximations :

- Le germe et la phase cristalline qui va se former ont des propriétés identiques (même structure, même composition, même densité)
- Le germe initial a une forme sphérique

La CNT différencie deux types de nucléation : la nucléation homogène et hétérogène.

I-2.2.1 Nucléation homogène

La nucléation est un processus spontanée qui se produit lors de fluctuations de densité, de composition ou d'entropie et sont activées thermiquement. La nucléation est dite homogène, lorsque la formation d'un germe est équiprobable dans tout élément du volume du verre.

D'un point de vue thermodynamique, la CNT repose sur la variation de l'énergie libre de Gibbs ou encore appelée enthalpie libre (noté G). Une transformation de phase s'accompagne d'une variation de G, de façon à la minimiser. Si on considère le refroidissement du liquide surfondu :

- Lorsque la température T du système est supérieure à la température de fusion, le liquide est la phase d'équilibre, il a l'enthalpie libre G la plus faible. L'état cristallisé n'est pas stable
- Lorsque $T < T_f$: la phase cristallisée devient plus stable, son enthalpie libre G est inférieure à celle du liquide surfondu

On définit ΔG_v , la différence d'enthalpie libre volumique qui est égale à la différence de l'enthalpie libre du cristal par rapport à celle du liquide surfondu. A l'état liquide ΔG_v représente la force motrice thermodynamique conduisant à la formation du cristal. ΔG_v peut également s'exprimer en fonction de l'entropie (S) et de l'enthalpie (H) [68] :

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v \text{ et } \Delta G_v = G_c - G_p \quad (\text{Eq. I - 29})$$

$$\text{à } T = T_f : G_v = G_c, \text{ donc } \Delta G_v = 0$$

$$\Delta H_v - T_f \Delta S_v = 0$$

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_f}$$

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \frac{\Delta H_v}{T_f}$$

$$\Delta G_v = \Delta H_v \frac{\Delta T}{T_f} \text{ avec } \Delta T = T_f - T \quad (\text{Eq. I - 30})$$



Lors de la nucléation (passage de l'état liquide à l'état solide), la formation du cristal plus stable implique que G_c est inférieure à G_l , et donc que ΔG_v est négatif. De plus, la présence d'une interface entre les deux phases (germe et liquide) induit une augmentation de l'énergie de surface. En outre, l'augmentation d'énergie élastique qui se produit peut être négligée dans le cas d'une transformation liquide-solide.

L'énergie libérée par la formation d'un germe de rayon r s'exprime à travers la grandeur W qui est le travail de formation du germe critique (Figure I-23) [68] :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{Eq. I - 31}),$$

avec γ : tension de surface germe/liquide

Le terme de gauche représente la barrière thermodynamique à franchir, alors que le terme de droite est favorable à la nucléation. La courbe $W = f(r)$ présente un extremum, la dérivée de W est donc nulle en ce point : $\frac{\partial W}{\partial r} = 0$

$$4\pi r^2 \Delta G_v = -8\pi r \gamma$$

$$r = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (\text{Eq. I - 32})$$

Ce rayon r pour lequel la dérivée de W est nulle est noté r^* et appelé rayon critique. Il correspond à la taille minimale à partir de laquelle le germe devient stable et peut commencer à croître. Tant que r est inférieur à r^* , le germe n'est pas stable et peut se redissoudre dans le liquide surfondu, W est dominé par le terme interfacial. Lorsque r est supérieur à r^* , le germe peut croître (Figure I – 23). Le travail W^* s'exprime en fonction du germe critique selon la relation :

$$W^* = 4\pi r^{*2} \gamma + \frac{4}{3} \pi r^{*3} \Delta G_v$$

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (\text{Eq. I - 33})$$

W^* représente le travail de formation maximum nécessaire pour la formation d'un germe.

Pour des valeurs de tension superficielle γ élevées, la formation d'un verre est plus favorable que celle d'un cristal et pour des valeurs faibles, la nucléation est favorisée.

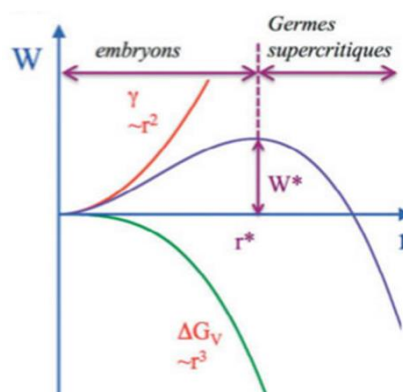


Figure I - 23 : Variation du travail de formation d'un germe sphérique et de ses deux composantes surfacique et volumique en fonction de r [68].



D'un point de vue cinétique, la nucléation d'un germe est fonction du nombre d'atomes qui viennent se déposer du liquide à la surface du germe au cours de temps. Le coefficient de diffusion D est ainsi donné par la relation de Stokes-Einstein [68] :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d_\lambda \eta} \quad (\text{Eq. I - 34}),$$

avec k_B la constante de Boltzmann, d_λ la distance de saut et η la viscosité (sa mesure donne la valeur de D).

Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité. En effet, plus la viscosité augmente et plus la mobilité des atomes devient difficile faisant diminuer le coefficient de diffusion.

Le taux de nucléation noté I_{st} est défini comme le nombre de germes critiques apparaissant par unité de volume et par unité de temps [68]. Il est représenté en Figure I-24.

$$I_{st} \propto \frac{h}{3\pi d_\lambda^3 \eta} \exp\left(\frac{-W^*}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. I - 35})$$

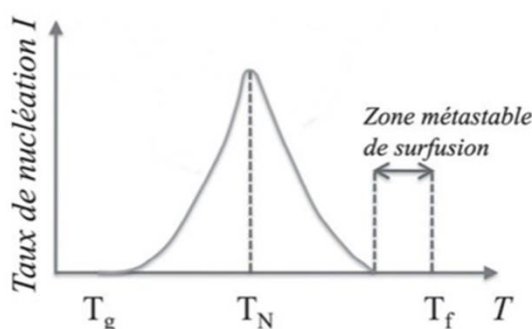


Figure I - 24 : Taux de nucléation I en fonction de la température [68].

La forme gaussienne de la courbe représentant le taux de croissance en fonction de la température, montre la compétition entre les forces thermodynamiques et cinétiques. En effet, pour des températures proches de la T_g , la mobilité des atomes est faible à cause de la viscosité élevée, la diffusion des atomes pour venir former le cristal devient alors un facteur limitant. Pour des températures proches de T_f , la viscosité diminue, la mobilité des atomes est donc facilitée, mais l'énergie interfaciale devient trop grande, les germes ne peuvent pas être stables. Une nucléation homogène ne conduit qu'à une cristallisation volumique.

I-2.2.2 Nucléation hétérogène

Lorsque les cristaux apparaissent sur des sites préférentiels (interfaces, défauts en surface, agents nucléants), la nucléation est dite hétérogène. La cristallisation qui s'en suit peut être soit volumique (nucléation autour d'agents nucléants dispersés dans le volume), soit souvent surfacique.

Dans la grande majorité des cas, les verres tellurites présentent une nucléation hétérogène conduisant le plus fréquemment à une cristallisation préférentiellement de surface [10].

I-2.2.3 Croissance cristalline

Une fois les germes formés, ils peuvent commencer à croître. Le taux de croissance cristalline dépend de la vitesse de croissance des cristaux et de la vitesse à laquelle



l'énergie thermique libérée peut être extraite du liquide surfondu. Si la croissance est continue, on peut considérer que les sites d'adsorption à la surface du cristal sont équivalents. L'adsorption est assimilée à un saut diffusif dans le liquide. La vitesse de croissance V effective dépend de la vitesse d'attachement (ou adsorption) d'un atome notée v_{lc} et de la vitesse de détachement (ou désorption) v_{cl} d'un atome (Figure I-25). Les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales au produit de la distance de saut diffusif (d_λ), de la fréquence des vibrations atomiques (ν) et de la probabilité de faire un saut diffusif (saut thermiquement activé). La vitesse de croissance s'exprime par [68] :

$$V = v_{lc} - v_{cl} \quad (\text{Eq. I - 36})$$

$$V = d_\lambda \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) - d_\lambda \nu \exp\left(\frac{-(\Delta G_D - \Delta G_V)}{k_B T}\right)$$

$$V = \frac{D}{d_\lambda} \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \quad (\text{Eq. I - 37})$$

Le taux de croissance est noté C [68] : $C(T) = f^* \times V$, où f^* est la fraction de sites disponibles sur la surface du cristal.

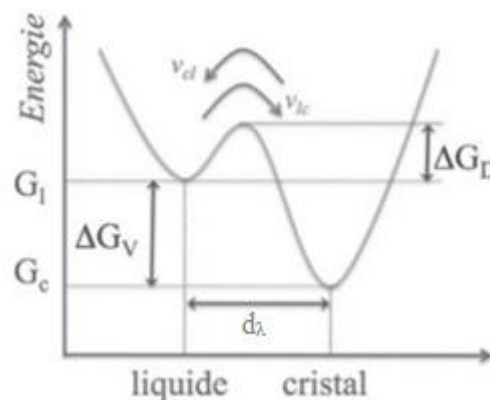


Figure I - 25 : Schéma énergétique lors du passage d'un atome de l'état liquide surfondu à l'état solide et inversement [68].

L'enthalpie libre du cristal étant plus faible que celui du liquide, l'état cristallin est plus stable, la désorption est donc moins favorisée que l'adsorption, et le germe va alors pouvoir croître.

Le taux de nucléation I et le taux de croissance C ont l'allure de gaussiennes, leur évolution en fonction de la température est représentée en Figure I-26.



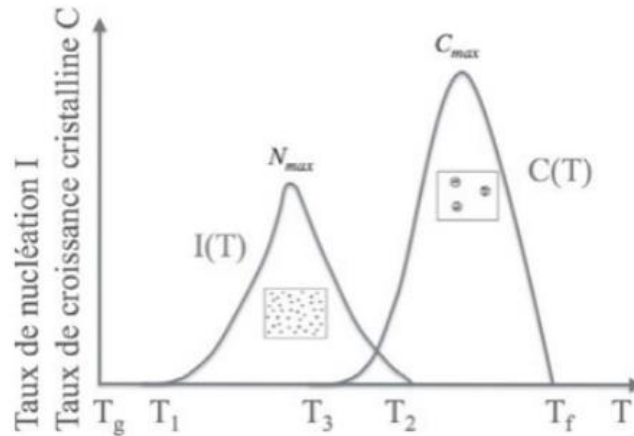


Figure I - 26 : Evolution du taux de nucléation I et du taux de croissance cristalline C en fonction de la température [68].

Plusieurs zones peuvent être différenciées :

- $T_1 < T < T_3$: formation de germes cristallins qui ne peuvent pas croître
- $T_2 < T < T_f$: les germes ne peuvent pas se former
- $T_3 < T < T_2$: les germes cristallins peuvent se former et croître

L'extremum des courbes de nucléation et de croissance correspond respectivement au taux maximum de nucléation et de croissance. Ces courbes sont utilisées lors de l'élaboration de vitrocéramiques qui demande un contrôle strict de la nucléation et de la croissance des cristaux.

Il est à noter que la croissance ultérieure des cristaux s'effectue par le processus de mûrissement d'Ostwald développé par Lifshitz, Slyozov et Wagner [69], [70].

I-2.2.4 Séparation de phases liquide-liquide

La séparation de phases ou démixtion, est due à une immiscibilité du mélange à l'état liquide. Considéré comme désavantageux dans le cas des verres, puisqu'il peut détériorer la qualité du verre et nuire à sa mise en forme, il peut être en revanche recherché dans le cas de la fabrication de vitrocéramiques. L'intérêt étant alors de pouvoir contrôler la microstructure des vitrocéramiques et d'élaborer de nouvelles compositions de vitrocéramiques.

Des théories [71] ont été développées afin d'expliquer la démixtion dans les verres. Gibbs [72] a remarqué la signification particulière des points d'inflexion de la courbe d'enthalpie libre. En effet, le suivi de la variation d'enthalpie libre au cours du processus de séparation de phases permet de distinguer deux régions pour lesquelles correspondent deux processus différents de démixtion (Figure I-27).



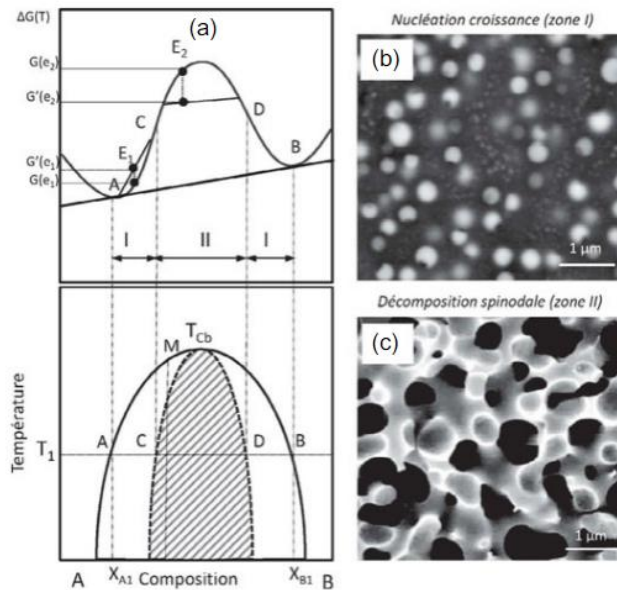


Figure I - 27 : Evolution de la variation d'enthalpie libre et de la température en fonction de la composition. Morphologie des processus de démixtion opérant par a) nucléation croissance et par b) décomposition spinodale [68].

La variation de la dérivée seconde de la fonction d'enthalpie libre (G'') en fonction de la composition donne les conditions de stabilité des phases :

- $G'' > 0$: région stable
- $G'' = 0$: points spinodaux : C et D
- $G'' < 0$: région métastable

Pour une température donnée, si on considère une fluctuation de composition autour de la composition :

- E_1 : $G(E_1)$ augmente jusqu'à atteindre $G'(E_1) > G(E_1)$ et l'apport d'une énergie supplémentaire provoque la séparation de phases de type décomposition par nucléation/croissance
- E_2 : $G(E_2)$ diminue jusqu'à atteindre $G'(E_2) < G(E_2)$, le système évolue spontanément vers son état d'équilibre, la séparation de phases est dans ce cas de type décomposition spinodale.

Dans le premier cas, le mécanisme de démixtion conduit à la formation de phases sphériques (aspect globulaire) dispersées dans une matrice résiduelle (Figure I-28 b)), la composition de ces phases n'évolue pas au cours du temps. Pour le second cas, la décomposition spinodale provoque la formation de phases de forte connectivité (Figure I-28 c)), de compositions chimiques proches et séparées par des interfaces diffuses qui évoluent au cours du temps.

La morphologie des phases est également dépendante de la vitesse de refroidissement. Pour une composition donnée M située entre les points spinodaux C et D, dans le cas d'un refroidissement très rapide, un processus par nucléation croissance peut se produire. Pour un refroidissement lent, on pourra avoir un processus par décomposition spinodale.



En jouant par exemple sur la composition du verre, il est possible de faire varier la taille des phases démixées et ainsi obtenir une nano-structuration dans le but de réaliser des vitrocéramiques transparentes composées de nanocristaux de $ZnGa_2O_4$ à partir du verre gallogermanate $GeO_2-ZnO-Ga_2O_3$ [73]. La Figure I-28 montre que l'augmentation de la teneur en GeO_2 a pour effet ici de diminuer la taille de la démixtion.

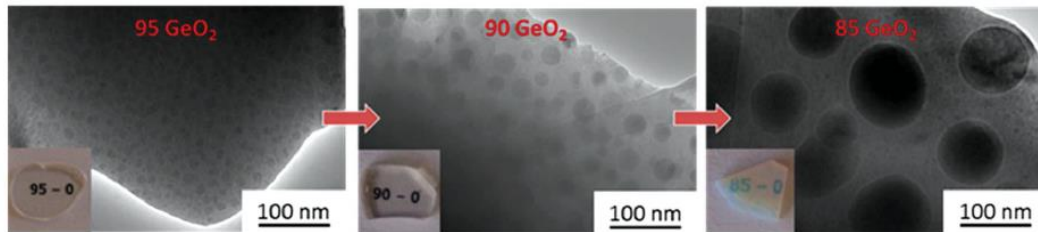


Figure I - 28 : Micrographies obtenues au TEM de verres du système $(100-2x)GeO_2-xZnO-xGa_2O_3$ montrant l'influence de la teneur en GeO_2 sur la taille de la démixtion [73].

I-2.2.5 Limites de la CNT

De nombreux désaccords sont apparus entre la CNT et les expériences, en raison des approximations faites dès le départ. La CNT ne prend par exemple pas en compte la présence, dans certains cas, de phases métastables pouvant présenter des propriétés différentes de celles de la phase stable finale. Par ailleurs, la CNT ne permet pas de prévoir les chemins conduisant à la cristallisation. La loi d'Ostwald prédit par exemple qu'il est possible de passer par des phases métastables avant d'arriver à la phase la plus stable. Le système dans son état de départ a tendance à transiter vers l'état métastable le plus proche, puis ce dernier peut transiter vers un autre état métastable plus bas énergétiquement jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

I-2.2.6 Théorie de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (KJMA)

La théorie de la CNT est applicable uniquement dans le cas de verres à un seul composant, un autre modèle a donc été proposé pour les verres à plusieurs composants.

a) Expression générale de la fraction cristallisée

Les travaux menés par Göler et Sachs [74] sur les transformations de phase solide-solide ont été repris par Johnson, Mehl, Kolmogorov et Avrami et renommés la théorie KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) [75] [76] [77]. Cette théorie traduit la cinétique globale de transformation au cours du temps au sein d'un matériau solide et permet de déterminer, au cours du temps, la fraction volumique transformée [68] :

$$y(t) = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I(\tau) \left(\int_0^{t-\tau} u(t') dt' \right)^m d\tau \right] \quad (\text{Eq. I - 38})$$

Avec y la fraction volumique transformée, $I(\tau)$ le taux de nucléation, l'intégrale de u représente le volume des particules apparues au cours de la transformation, g le facteur géométrique traduisant la forme de la phase précipitée et m le nombre qui traduit le mécanisme de croissance et la dimension du cristal. Enfin, l'application de cette formule est limitée à des transformations isothermes.

La théorie KJMA repose sur l'hypothèse que la nucléation est aléatoire et que les amas formés sont de forme sphérique. En réalité, les cristallisations sont souvent surfaciques, une extension du modèle a donc été proposée dans ce cas [78].



b) Transformation non-isotherme

Il est également important de considérer le cas d'une transformation non-isotherme qui est rencontré par exemple lors du refroidissement brutal (forte variation de la température) se produisant lors de la trempe du liquide vers la formation de verre ou de vitrocéramique. Pour décrire les mécanismes de transformation dans des conditions non-isothermes, les mécanismes de nucléation et de croissance sont supposés indépendantes du temps. L'équation précédente peut donc se simplifiée et devient [68] :

$$y(t) = 1 - \exp[-g I u^m t^n] \quad (\text{Eq. I - 39}),$$

avec n le paramètre d'Avrami et m la dimension spatiale de croissance. Les valeurs d'exposant d'Avrami sont données en Tableau I-2.

Tableau I - 2 : Valeurs des constantes n (paramètre d'Avrami) et m pour différents mécanismes de cristallisation [79].

Nucleation process	Number of nuclei	Crystal growth rate ^a	n	m
Surface	Constant	Constant	1	1
		Proportional to $r^{-1/2}$	0.5	0.5
Bulk	Constant	Constant		
		3-dimensional	3	3
		2-dimensional	2	2
Bulk	Constant	1-dimensional	1	1
		Proportional to $r^{-1/2}$		
		3-dimensional	1.5	1.5
Bulk	Constant	2-dimensional	1	1
		1-dimensional	0.5	0.5
		Inversely proportionnal to the heating rate		
Bulk	Constant	3-dimensional	4	3
		2-dimensional	3	2
		1-dimensional	2	1
Bulk	Constant	Proportional to $r^{-1/2}$		
		3-dimensional	2.5	1.5
		2-dimensional	2	1
Bulk	Constant	1-dimensional	1.5	0.5

L'équation précédente peut également s'écrire :

$$y(t) = 1 - \exp[-k t^n] \quad (\text{Eq. I - 40}),$$

avec k le taux de réaction qui varie en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (\text{Eq. I - 41}),$$

où E_a est l'énergie d'activation de la transformation globale (exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

En outre, les paramètres I et u sont compris dans l'expression du coefficient k. Enfin, quand $n = m + 1$, la nucléation est constante et lorsque $n = m$, le nombre de germes est constant.

I-2.3 Elaboration d'une vitrocéramique

En 1952, à cause d'une défaillance d'un four, Stanley Donald Stookey, chercheur pour l'entreprise Corning, découvrit accidentellement une nouvelle famille de matériaux, les vitrocéramiques. Alors qu'il chauffait une pièce de verre photosensible, il observa que le verre avait pris une couleur blanc laiteux à cause de la cristallisation [80]. Les vitrocéramiques sont des matériaux constitués d'une ou plusieurs phases cristallines dispersées dans une matrice vitreuse. Les précurseurs du verre sont portés à la fusion, le mélange est ensuite trempé et mis en forme. Le verre formé est alors traité thermiquement



pour former la vitrocéramique. Les vitrocéramiques sont ainsi formées par la nucléation et la cristallisation contrôlées du verre.

I-2.3.1 Voie classique d'élaboration d'une vitrocéramique

L'élaboration d'une vitrocéramique passe, dans un premier temps, par l'élaboration du verre par refroidissement rapide du liquide surfondu. Le verre est ensuite traité thermiquement dans un four conventionnel afin de le dévitrifier partiellement. L'étape de cristallisation partielle peut s'effectuer en deux étapes :

- Phase de nucléation : initiation des germes
- Phase de croissance des germes

L'étape de nucléation est réalisée autour d'une température notée T_N légèrement supérieure à T_g , qui correspond au maximum de vitesse de nucléation. L'ajout d'agents nucléants dans la composition peut aider à initier la nucléation. La phase de croissance s'effectue à plus haute température que l'étape de nucléation, autour de T_C qui correspond au maximum de la vitesse de croissance cristalline.

Ce processus de cristallisation en deux étapes est généralement adapté lorsque les courbes de nucléation et de croissance (Figure I-29) se recouvrent peu en température. Il est également préférable d'utiliser cette technique lorsqu'on souhaite avoir une grande quantité de cristaux. A l'inverse, pour obtenir une vitrocéramique présentant des nanocristaux, l'étape de croissance doit être la plus restreinte possible.

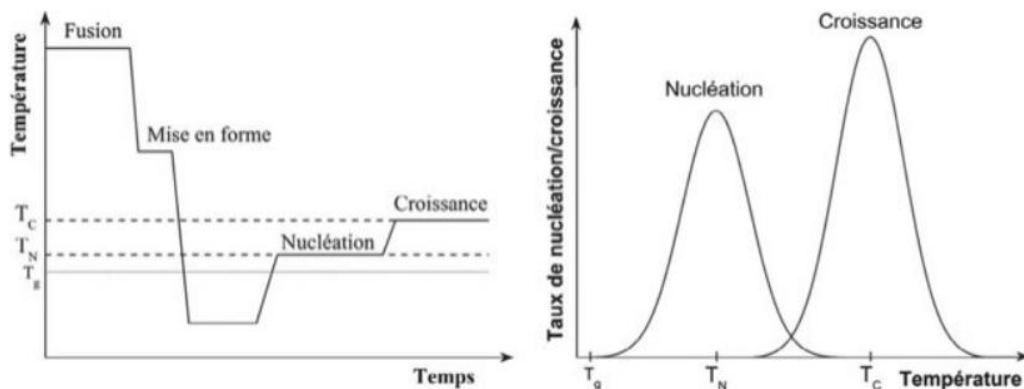


Figure I - 29 : a) Procédé d'élaboration d'une vitrocéramique. b) Courbes des vitesses de nucléation et de croissance des cristaux en fonction de la température [68].

Dans certains cas, les courbes de nucléation et de croissance ont un grand recouvrement en température (Figure I-30), les vitrocéramiques peuvent alors être obtenues en une seule étape. Les verres sont traités thermiquement avec un seul palier à une température notée T_{NC} correspondant à la vitesse optimale de nucléation/croissance.



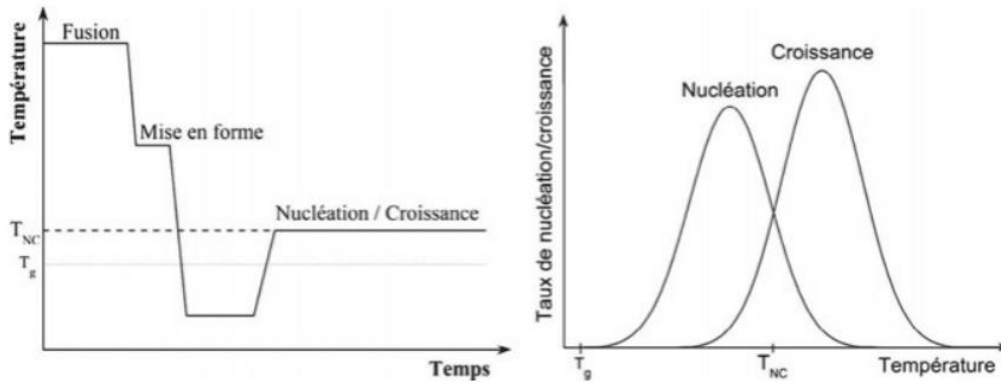


Figure I - 30 : a) Procédé d'élaboration d'une vitrocéramique en une étape. b) Courbes du taux de nucléation et de croissance en fonction de la température [68].

Remarque : L'obtention d'une vitrocéramique peut également intervenir lors de la tentative de formation du verre. En effet, dans certains cas, la dévitrification peut se produire lors du refroidissement du liquide surfondu. Ce cas de dévitrification est souvent très difficile à contrôler.

I-2.3.2 Voies non-conventionnelles d'élaboration d'une vitrocéramique

Dans la majorité des compositions chimiques vitreuses tellurites, la nucléation est hétérogène et mène à une cristallisation préférentiellement surfacique. Par exemple, une couche de $BaTiO_3$ se forme à la surface de verres du système $15BaO-15TiO_2-70TeO_2$ après traitement thermique à $420^\circ C$ pendant 5h [81] comme le montre la Figure I-31.

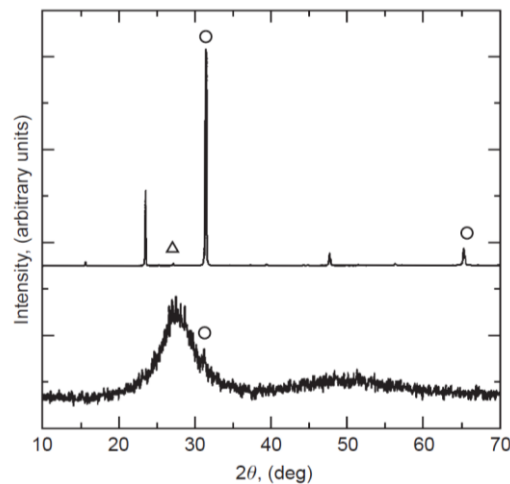


Figure I - 31 : Diffractogrammes d'une vitrocéramique sous forme massive (courbe du haut) et sous forme de poudre (courbe du bas) obtenue par traitement thermique à $420^\circ C$ pendant 5h du verre de composition $15BaO-15TiO_2-70TeO_2$. (o) $BaTiO_3$, (Δ) $Ba_2Te_3O_8$ [81].

Nukavarapu a également mis en évidence la cristallisation surfacique de cristaux de composition $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ après traitement thermique à $500^\circ C$ pendant 3h du verre $70TeO_2-7,5SrO-2,5BaO-20Nb_2O_5$ [82]. Les pics de Bragg décelés par diffraction des rayons X sur la vitrocéramique massive ne sont plus détectés après un polissage de la surface (Figure I-32).



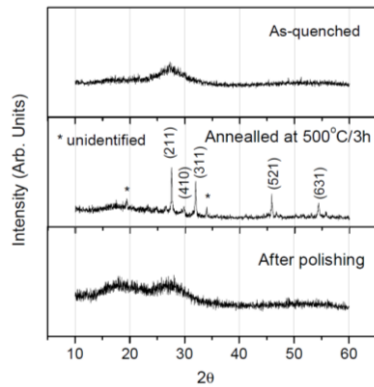


Figure I - 32 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons du système $70\text{TeO}_2\text{-}7,5\text{SrO-}2,5\text{BaO-}20\text{Nb}_2\text{O}_5$. De haut en bas : verre trempé, verre après traitement thermique à 500°C pendant 3h et (c) verre après traitement thermique et polissage [82].

Dans le cadre de cette thèse, nous explorerons donc des voies non conventionnelles, notamment la voie composite pour élaborer des vitrocéramiques composées de cristaux contenus dans tout le volume de l'échantillon.

a) Elaboration par frittage

Le frittage de poudres de verre est utilisé pour les compositions chimiques conduisant normalement à une cristallisation préférentiellement surfacique, dans le but de générer artificiellement une cristallisation se produisant dans tout le volume de l'échantillon. Le verre est préalablement broyé, permettant une nucléation et donc une cristallisation autour de chaque grain de verre, comme les grains sont présents dans tout le volume, la cristallisation obtenue est alors répartie dans tout le volume (cf. exemple ci-après [83]).

La densification d'une poudre de verre se fait par frittage en flux visqueux. Ce dernier se produit en portant la poudre au-delà de la température de transition vitreuse T_g . Ainsi, une description des mécanismes de frittage en flux visqueux a été donnée par Djohari [84]. Les grains de poudre de verre peuvent s'écouler sous l'application d'une force appliquée et à une certaine température où la viscosité du verre devient assez faible pour permettre cet écoulement. En raison des effets de tension de surface qui varient en fonction de la courbure de la surface, les flux de matière sont entraînés vers les cols de particules, densifiant ainsi un cru de poudre. Une représentation schématique du mécanisme est présentée en Figure I-33.



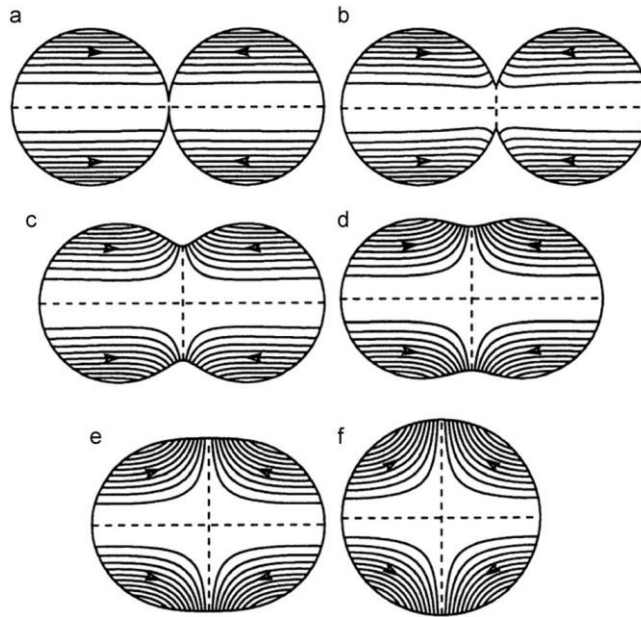


Figure I - 33 : Evolution de la morphologie des particules de verre au cours du frittage en flux visqueux. Les flux sont indiqués par les lignes, les flèches donnent la direction de l'écoulement et le débit volumétrique est proportionnel à l'espacement entre les lignes [84].

Au début du processus, la courbure très élevée dans la région du cou confère à l'interface une force normale beaucoup plus faible que celle exercée ailleurs, entraînant ainsi un écoulement depuis les extrémités extérieures des particules vers le cou. Cet écoulement de matière conduit au remplissage et à la croissance du cou. Comme l'écoulement provient principalement des extrémités extérieures des particules, le remplissage du col s'accompagne simultanément d'un raccourcissement des particules, entraînant une densification ou un retrait. Le frittage en flux visqueux produit donc simultanément un rétrécissement et une croissance du cou entre particules de verre.

Plusieurs auteurs relatent l'utilisation du frittage en flux visqueux pour l'élaboration de vitrocéramiques [85]. Des vitrocéramiques biocompatibles $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ contenant de la néphéline ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) comme phase cristalline ont ainsi été préparées par SPS sous vide à 750°C en 3 min sous 32 MPa, pour des applications dentaires [86].

Pour des applications de lentilles IR, des verres de chalcogénures transparents ont été obtenus par frittage SPS sous vide à 390°C pendant 2 min sous 50MPa à partir de poudres amorphes $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (Figure I-34). Des vitrocéramiques avec une nucléation/croissance homogène de nanoparticules de Ga_2Se_3 ont également été préparées durant cette étude pour des temps plus longs 2 à 60 min [85].



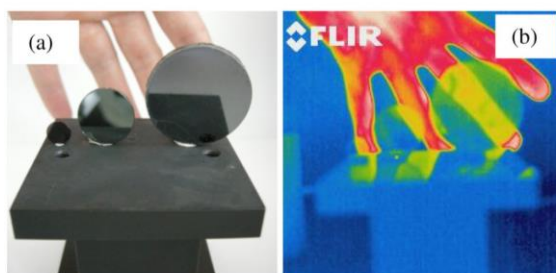


Figure I - 34 : Photographies des verres du système $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ de 9, 20 et 36 mm de diamètre a) dans le visible et b) dans l'IR avec une caméra thermique [85].

A. Bertrand *et al.* ont utilisé cette technique de frittage de poudre de verre pour faire cristalliser la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ dans le volume du verre. Le verre du système $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$ est obtenu par fusion/trempe classique. La réduction du verre sous forme pulvérulente permet de créer une quantité très importante de surface réactive. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ va se former à la surface de chaque grain de poudre de verre et comme les grains sont présents dans tout le volume, les cristaux le sont aussi. Cette voie a été utilisée pour élaborer des vitrocéramiques transparentes contenant la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ à partir du verre du système $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$. Les micrographies MEB des vitrocéramiques montrent la présence de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ au niveau des joints de grains de verre (Figure I-35). Les vitrocéramiques transparentes obtenues par frittage SPS génèrent un signal de SHG [83].

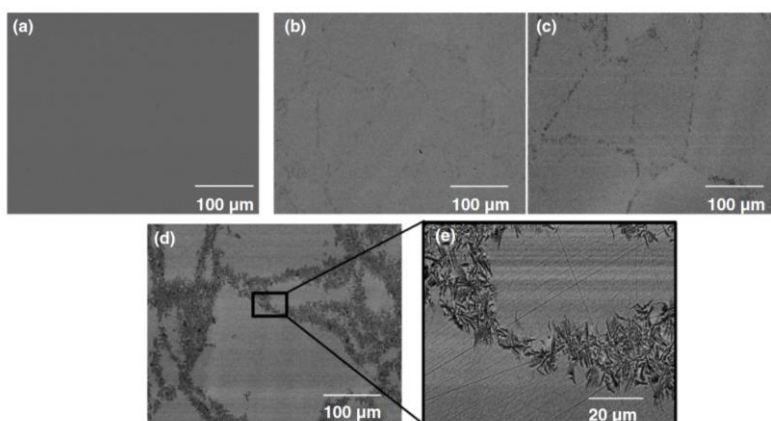


Figure I - 35 : Micrographies MEB d'un verre et de vitrocéramiques élaborées par SPS ($370^\circ\text{C} - 50$ MPa) avec des temps de palier de (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min et (d) 5 min. (e) Zoom de (d) [83].

b) Elaboration de vitrocéramiques composites

Dispersion de cristaux

La dispersion des cristaux dans la matrice vitreuse peut se faire par co-fusion de poudres par exemple. Cette technique consiste à disperser des cristaux, par exemple ferroélectriques, déjà formés au sein d'une matrice vitreuse. Komatsu et al ont ainsi élaboré un verre par fusion/trempe et ont porté à la fusion le mélange d'une poudre de verre $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ et d'une poudre de KNbO_3 , le mélange est ensuite trempé à l'air [8].

La technique de co-fusion de la poudre de verre et des cristaux est cependant peu reproductible et conduit, dans la majorité des cas, à une répartition spatiale inhomogène des cristaux avec la formation d'agrégats, comme le montre la Figure I-36.



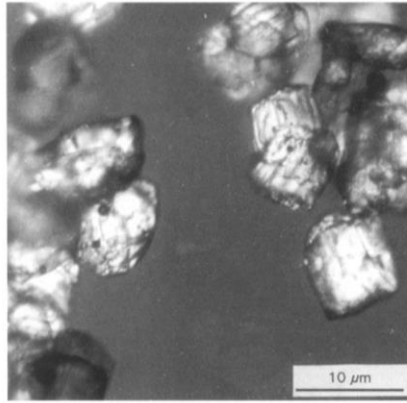


Figure I - 36 : Micrographie optique d'un composite vitrocéramique obtenu par co-fusion à 950°C pendant 1 min 30s du mélange de la poudre de verre 80TeO₂-15Li₂O-5Nb₂O₅ et la poudre de cristaux de LiNbO₃ (15% en masse) [9].

D'autres travaux relatent l'incorporation de cristaux de KNbO₃ (n = 2,21) dans une matrice tellurite TeO₂-K₂O-Nb₂O₅ (n = 2,0) pour former des composites vitrocéramiques transparents [8]. La taille des cristaux de KNbO₃ est de 10 μm (Figure I-38) et une amélioration de la transparence est observée avec l'augmentation de la durée (4,5 à 5,5 min) de fusion à 900°C en raison d'une dissolution partielle des cristaux (Figure I-37).

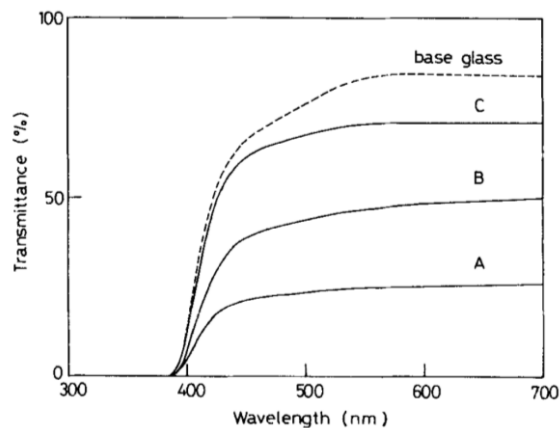


Figure I - 37 : Spectre de transmission optique du verre parent et des vitrocéramiques obtenues par co-fusion du mélange de la poudre de verre 80TeO₂-15K₂O-5Nb₂O₅ et des cristaux KNbO₃ à 900°C pendant (A) 4min 30s ; (B) 5 min et (C) 5 min 30s [8].

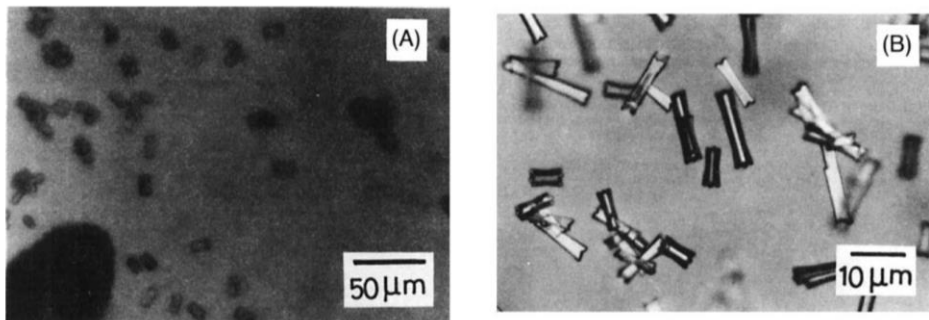


Figure I - 38 : Micrographies de vitrocéramiques obtenues par co-fusion de cristaux de KNbO₃ et de poudre de verre de compositions (A) 80TeO₂-15K₂O-5Nb₂O₅ (fusion à 900°C pendant 4min 30s) et (B) 80TeO₂-10K₂O-10Nb₂O₅ (fusion à 1000°C pendant 2 min) [8].



A. Bertrand a également rencontré des problèmes de répartition inhomogène de cristaux de LiNbO_3 au sein de matrice vitreuse $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ en utilisant la technique de co-fusion. Malgré l'agitation du mélange au cours de la fusion, les cristaux forment des agrégats (Figure I-39), les composites élaborés sont donc peu transparents et le signal SHG détecté est inhomogène [3].

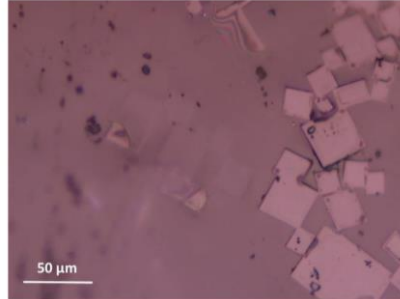


Figure I - 39 : Cliché de microscopie optique de la surface d'un composite (verre 62,07 TeO_2 -27,1 Li_2O -10,83 Nb_2O_5 + poudre de LiNbO_3 commerciale) obtenue par fusion à 900°C pendant 5 min [3].

Des problèmes de réactivité et de reproductibilité ont également été rencontrés lors de l'élaboration de composites vitrocéramiques du système $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ avec des cristaux de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT). Des composites transparents sont obtenus par fusion à 850°C pendant 3 min, mais la phase NBT disparaît au profit d'une phase inconnue. Des essais réalisés à plus basse température 825°C permettent de conserver la phase NBT, mais les composites sont translucides [3].

Plus récemment, Chai et al. [87] ont utilisé une technique de co-fusion pour élaborer des composites vitrocéramiques composés d'une matrice vitreuse de composition molaire $60\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$ et de nanocristaux (30 nm) de YAG co-dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Les auteurs ont démontré que ces vitrocéramiques composites présentent une émission à $2,7\ \mu\text{m}$, liée au dopage Er^{3+} et renforcé par le co-dopage $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

« Frozen sorbet »

Les équipes de Nakanishi et al. ont développé en 2009 [88] une technique d'élaboration de vitrocéramiques composites en une seule étape appelée « Frozen sorbet » schématisée en Figure I-40. Les précurseurs utilisés CaCO_3 , Eu_2O_3 et SiO_2 sont portés à une température de 1550°C pour laquelle les cristaux de Ca_2SiO_4 se forment et coexistent avec le liquide surfondu.

Les vitrocéramiques sont directement obtenues par trempe du mélange surfondu démixé composé du liquide en fusion et de cristaux. La composition utilisée $60\ \text{CaO} - 40\ \text{SiO}_2$ présente dans son diagramme de phase (Figure I-41) une région à deux phases constituée de cristaux $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha$ et d'une phase liquide riche en silicate.



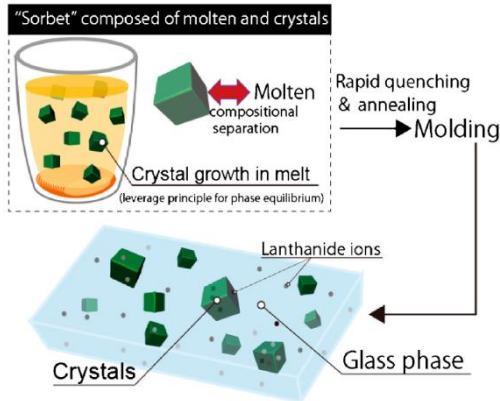


Figure I - 40 : Représentation schématique de la technique d'élaboration de vitrocéramique appelée « frozen sorbet » [26].

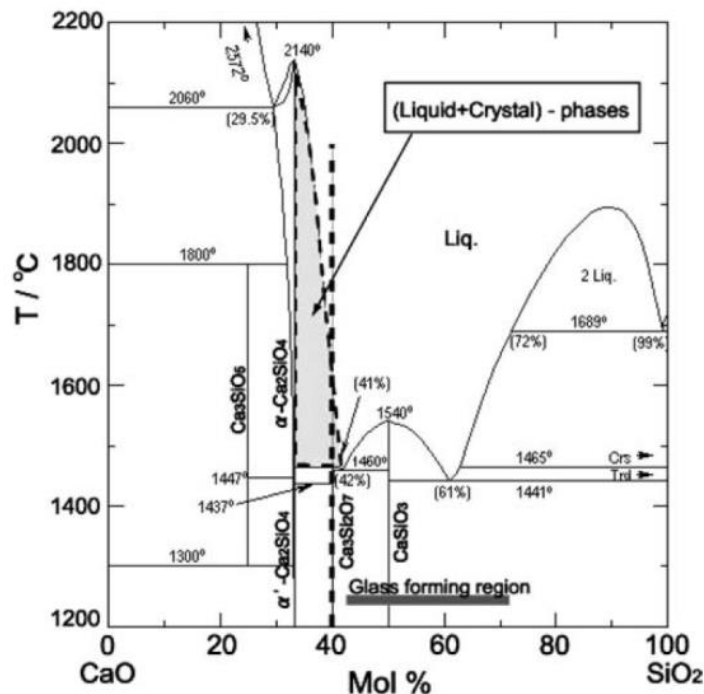


Figure I - 41 : Diagramme de phase du système binaire CaO-SiO₂ [26].

Plus récemment, Nakanishi et al. [89] ont élaboré, via la même approche, des vitrocéramiques composites dopées europium constituées de cristaux de SrAl₂O₄ dans le système SrO-Al₂O₃-B₂O₃. Les cristaux de SrAl₂O₄ sont alors figés dans la phase vitreuse lors de la trempe du mélange.

Cette technique offre la possibilité d'élaborer des vitrocéramiques, difficiles à réaliser par les procédés classiques, en raison de leur température de cristallisation élevée. De plus ce procédé permet de s'affranchir de l'étape de traitement thermique du verre.

c) Autres voies d'élaboration d'une vitrocéramique

D'une manière très brève, sont présentées ici les autres voies non-conventionnelles permettant de fabriquer des vitrocéramiques.



Procédé Sol-gel

Le procédé sol-gel [90] est une technique permettant d'obtenir une vitrocéramique à une température plus basse que celle utilisée dans la méthode classique de fusion/trempe. Elle est donc adaptée pour les compositions réfractaires, mais aussi lorsqu'il y a des problèmes de dévitrification et de démixtion lors de la trempe. Les limitations de cette technique sont les coûts élevés des matières premières, des longs temps de synthèse et des problèmes de porosité dans la vitrocéramique finale.

Projection plasma ou pulvérisation pyrolytique

L'élaboration d'une vitrocéramique par projection plasma [91] consiste à introduire des poudres céramiques dans un jet plasma qui sont projetées sur un substrat froid. Cette méthode est utilisée, comme la voie sol-gel dans le cas de compositions réfractaires où la température de fusion est difficilement atteignable. Par ailleurs, le plasma peut atteindre des températures de 12 000 K permettant de fondre partiellement ou totalement les poudres, ces dernières subissent ensuite une trempe très brutale avec des vitesses de refroidissement atteignant $10^6 - 10^7$ °C/s. Ce refroidissement brutal limite la nucléation et la croissance et permet ainsi de contrôler les conditions d'élaboration des vitrocéramiques.

Photothermie/photogravure

La nucléation est induite par exposition du verre sous un rayonnement UV ou laser. La croissance des cristaux est ensuite effectuée au cours d'un recuit au-dessus de T_g . La photothermie est effectuée en focalisant le laser à la profondeur souhaitée puis en effectuant un balayage selon le chemin désiré dans le matériau. L'avantage de cette technique est qu'il est possible de maîtriser la forme en 3D de la vitrocéramique [92]. La croissance des cristaux peut également avoir lieu lors de l'irradiation, sans besoin de recuit ultérieur.

I-2.4 Conditions de transparence d'une vitrocéramique

Nous terminerons cette partie par les conditions de transparence à satisfaire afin d'obtenir une vitrocéramique transparente.

Il existe deux types de diffusion suivant la taille des particules, la diffusion de Mie et la diffusion de Rayleigh.

La diffusion de Mie [93] n'est valable que dans le cas de particules dont la taille est plus grande que la longueur d'onde incidente, c'est le cas des cristallites micrométriques. La transparence optique ne sera alors possible que si et seulement si la différence entre les indices de réfraction des particules et de la matrice est extrêmement faible (typiquement $\Delta n < 0,01$).

Pour des cristaux ayant des diamètres inférieurs (au moins 10 fois) aux longueurs d'ondes incidentes, c'est la diffusion de Rayleigh qui s'applique. L'intensité lumineuse diffusée s'exprime par la relation [94] :

$$I = \frac{(1 + \cos^2 \theta) 8\pi^4}{L^2 \lambda^4} r^6 \left(\frac{M^2 - 1}{M^2 + 1} \right)^2 I_0 \quad (\text{Eq. I - 42}),$$

avec I_0 l'intensité de la lumière incidente, θ l'angle de diffusion, λ la longueur d'onde incidente, M le rapport entre l'indice de réfraction des particules et celui de la matrice, r le rayon des particules, L la distance entre deux particules diffusantes.



Pour conserver une bonne transparence, il faut satisfaire l'un des deux critères suivants :

- $M \approx 1$, autrement dit les indices de réfraction du verre et de la phase cristallisée doivent être proches
- $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$, la taille des cristallites doit être très petite devant la longueur d'onde incidente

Ces modèles font l'approximation de particules sphériques, pour les géométries plus complexes (dendrites, fils, ...), il faut utiliser une diffusion de type Rayleigh-Gans-Debye [95].

Dans la littérature, la grande majorité des vitrocéramiques transparentes comporte des tailles de cristaux inférieures à 100 nm [96]. Des vitrocéramiques contenant des cristaux de YLiF_4 de 8 nm [97], de ZnO et de CaF_2 de 5-15 nm [98] ont ainsi été rapportées dans la littérature.

Velásquez *et al.* [99] ont ainsi élaboré des vitrocéramiques transparentes dopées Er^{3+} contenant des nanocristaux (10 à 25 nm) de NaLuF_4 cubiques (Figure I-42). Les vitrocéramiques sont obtenues par cristallisation du verre de composition $70\text{SiO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{AlF}_3\text{-}2\text{Na}_2\text{O}\text{-}18\text{NaF}\text{-}3\text{Lu}_2\text{O}_3$ dopé Er^{3+} , à 600°C pendant 20h.

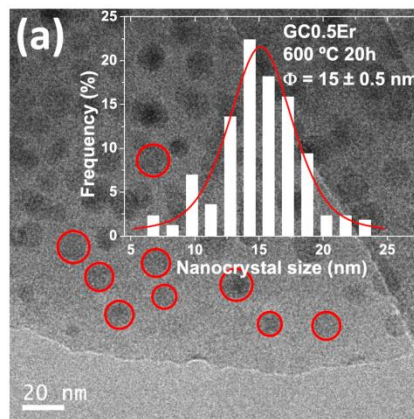


Figure I - 42 : Micrographie TEM d'une vitrocéramique dopée Er^{3+} (insert : distribution en taille des nanocristaux) [96].

La transparence peut également être obtenue pour des vitrocéramiques présentant des cristaux de taille micrométrique. Zanotto *et al.* [100] ont ainsi rapporté l'élaboration de vitrocéramiques transparentes dans le système $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2$ présentant des cristaux micrométriques (Figure I-43) proches de la composition stœchiométrique de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ avec une fraction volumique cristallisée élevée de 97%. La transparence résulte principalement de variations simultanées de la composition vitreuse et cristalline au cours de la cristallisation, ce qui a pour effet de diminuer la différence entre les indices de réfraction respectifs.



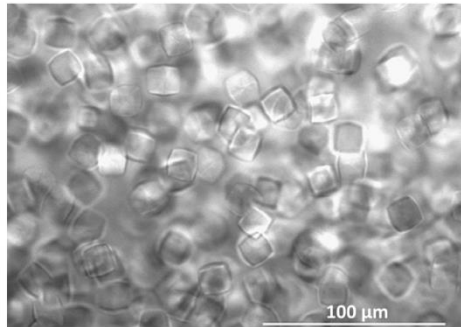


Figure I - 43 : Micrographie optique montrant la morphologie cubique des cristaux présents dans la vitrocéramique du système $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ [100]

Les applications des vitrocéramiques transparentes sont nombreuses [68], la plus connue étant les plaques de cuisson. En effet les vitrocéramiques obtenues à partir de verres d'aluminosilicates de lithium présentent une dilatation pratiquement nulle et une capacité à supporter, pendant plusieurs heures, des températures de l'ordre de 700°C . Les vitrocéramiques transparentes sont également utilisées en tant que miroir de télescope (matériau Zerodur®) [101] (Figure I-44), mais aussi comme substrats de dispositifs photovoltaïques, ...[68].

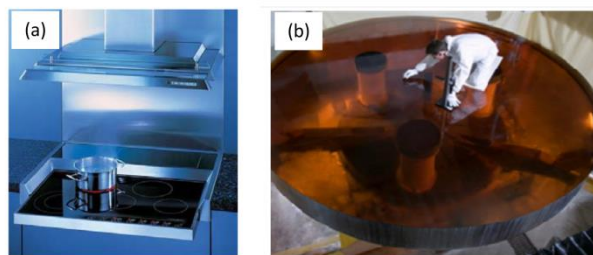


Figure I - 44 : Quelques exemples d'applications des vitrocéramiques transparentes : plaques de cuisson (a) et miroir de télescope (b) [101].

Nous nous sommes également intéressés, au cours de cette thèse, à l'élaboration de céramiques transparentes.

I-3 Etat de l'art sur les céramiques transparentes

I-3.1 Conditions de transparence d'une céramique

Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, composé de grains et de joints de grains. Contrairement aux matériaux amorphes, les céramiques présentent un ordre à longue distance.

Dans la continuité, il est possible d'établir les conditions permettant d'obtenir une céramique transparente. Les principales sources de diffusion dans le cas d'une céramique polycristalline sont schématisées en Figure I-45.



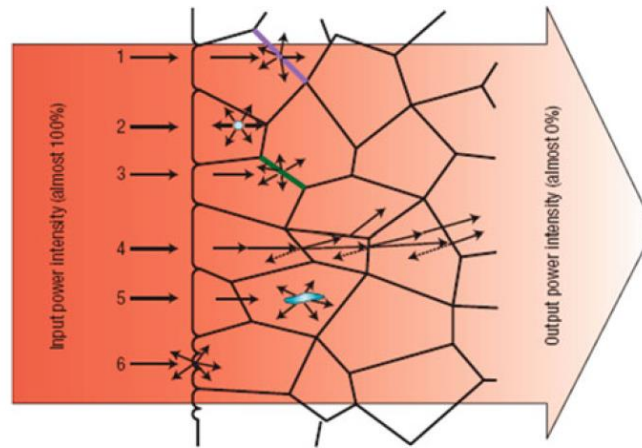


Figure I - 45 : Schématisation des sources de diffusion potentielles dans le cas d'une céramique :
 (1) joint de grain, (2) porosité résiduelle, (3) phase secondaire, (4) double réfraction,
 (5) inclusions et (6) état de surface [102].

La diffusion de la lumière peut se produire au niveau de plusieurs centres de diffusion telle que les joints de grains, les pores, les inclusions (phases secondaires), la rugosité de surface... Pour tous les matériaux, une préparation de l'état de surface par polissage est nécessaire afin de réduire au maximum la diffusion à la surface. Afin de limiter la diffusion due à la présence de phases secondaires, il est impératif d'utiliser comme précurseurs des poudres ultra pures (>99,99 %) et de vérifier tout au long du processus d'élaboration de la céramique l'absence de phase secondaire.

Le paramètre RIT (Real-In-line Transmission) mentionné au paragraphe I-1.1 d'une céramique transparente complètement dense peut être décrit par l'équation suivante :

$$RIT = T_{th} = \exp \left[-3\pi^2 \left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 \frac{rd}{\lambda^2} \right] \quad (\text{Eq. I - 43}),$$

avec Δn la différence entre l'indice de réfraction de la polarisation perpendiculaire et celui de la polarisation parallèle à l'axe c, n l'indice de réfraction moyen, $2r$ la taille d'un grain, λ la longueur d'onde de la lumière incidente et d l'épaisseur de la céramique. Le paramètre RIT est ici corrigé de la réflexion. D'après cette équation, le paramètre RIT est donc dépendant de $\Delta n/n$ et de r , plus ces derniers sont faibles, plus la transmission sera élevée. Le rapport $\Delta n/n$ est intrinsèque au matériau alors que r est un paramètre extrinsèque qu'il est possible de contrôler durant l'élaboration de la céramique. Le but étant de minimiser ce dernier au maximum. **La majorité des auteurs partent donc de poudres nanométriques (dizaine à la centaine de nanomètres) [103] [104] [105] pour élaborer les céramiques transparentes.**

I-3.2 Poudres céramiques

I-3.2.1 Caractéristiques des poudres céramiques

Une céramique est, en général, élaborée par frittage à haute température des poudres précurseurs qui peuvent être au préalable consolidées et/ou pré-traitées. Les caractéristiques des poudres de départ dépendent de la technique employée pour les synthétiser et influencent directement la microstructure et les performances de la future céramique.



En vue d'obtenir des céramiques transparentes avec un contrôle de la composition chimique et de la microstructure, il est nécessaire d'adapter les caractéristiques des poudres de départ. Une attention particulière doit donc être apportée à la pureté et à la composition chimique des poudres, ainsi qu'à leur état d'agglomération. La taille et la morphologie des particules sont également à prendre en compte. En effet, ces paramètres conditionnent les étapes de consolidation et de densification.

Lorsque la taille des particules diminue, le taux de densification a tendance à augmenter. La distribution en taille joue également un rôle sur la compaction de la poudre, une poudre dont la répartition en taille est large pourra avoir un effet négatif lors du frittage de la poudre, les grosses particules vont croître plus vite en consommant les plus petites particules. Une distribution plus resserrée permettra un meilleur contrôle de la microstructure.

La poudre céramique idéale doit donc présenter des particules non agglomérées, de taille nanométrique avec une distribution en taille monomodale et resserrée. Les poudres doivent également être très pures et de forme quasi-sphérique.

I-3.2.2 Voies d'élaboration des poudres céramiques

Deux types de technique peuvent être employés pour l'élaboration des poudres céramiques ; les voies physique et chimique. Les méthodes qualifiées de physique incluent par exemple le dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition). Ce procédé est adapté à l'élaboration de petites quantités. Les méthodes dites chimiques, comme la réaction à l'état solide et les voies en phase liquide sont les plus répandues et permettent d'élaborer de plus grandes quantités de poudres.

a) Réaction à l'état solide

Cette méthode consiste à traiter thermiquement les poudres. Trois types de réaction à l'état solide existent ; la décomposition chimique, la réaction chimique entre solides et la réduction chimique et mécanique.

La décomposition chimique est observée pour des composés tels que les carbonates, les hydroxydes, les nitrates, les acétates... La formation d'un nouveau composé intervient avec dégagement gazeux d'une ou plusieurs espèces. Il s'agit d'un procédé simple, où les précurseurs sont peu coûteux et permet d'en produire de grande quantité.

Le deuxième procédé, qualifié de frittage réactif, consiste à faire réagir plusieurs solides entre eux pour élaborer un composé avec la stœchiométrie désirée. Les réactifs généralement utilisés sont des oxydes, des carbonates, des nitrates, des sulfates... Le taux de réaction a tendance à diminuer lorsque la taille des particules augmente en raison d'une distance moyenne de diffusion plus grande. Le rendement augmente en revanche avec la température. Cette technique est par exemple utilisée pour la synthèse de poudres céramiques YAG dopé Dy^{3+} [106].

La mécanosynthèse est un procédé utilisant l'énergie mécanique pour initier les réactions chimiques, le broyage à billes est alors généralement le plus employé. Il permet de réduire la taille des particules et augmente l'homogénéité du mélange de réactifs. Des carbures de titane ont ainsi été élaborés via ce procédé [107].

b) Voies chimiques en phase liquide

Les procédés appartenant à la voie liquide sont par exemple l'évaporation, la précipitation, la voie sol-gel, l'émulsion...



La voie par précipitation fait intervenir une solution de sels métalliques (chlorures, nitrates, sulfates, acétates, alkoxydes) réagissant avec une solution adéquate (carbonate d'ammonium, potasse, carbonate de sodium). Des nucléis de la future poudre se forment alors, puis la croissance de ces derniers intervient alors. Des étapes de filtration, de nettoyage et de séchage sont ensuite nécessaires pour obtenir les poudres d'oxyde.

Les méthodes d'évaporation de liquide, telle que la spray pyrolyse consiste à pulvériser une solution de sels métalliques en fines gouttelettes sous atmosphère réactive et à haute température. La solution est séchée et se décompose.

Pour la synthèse d'oxydes complexes, la voie sol-gel est couramment utilisée. Cette technique inclut la formation d'un gel à partir de précurseurs liquides, puis un traitement thermique du gel permet d'obtenir les poudres céramiques. Cette voie de synthèse permet également d'obtenir des poudres céramiques présentant une distribution granulométrique étroite. Ianculescu et al. ont ainsi choisi la voie sol-gel pour préparer une poudre céramique de titanate de baryum $BaTiO_3$ [108]. Aussi, les faibles températures d'élaboration de ce procédé permettent par exemple d'élaborer le composé $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT) à seulement $460^\circ C$ [109].

I-3.3 Mécanismes de frittage

I-3.3.1 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide s'effectue via le transport de la matière des régions de potentiel chimique supérieur vers les régions de potentiel chimique inférieur. Ce type de frittage peut être gouverné par différents processus représentés en Figure I-46.

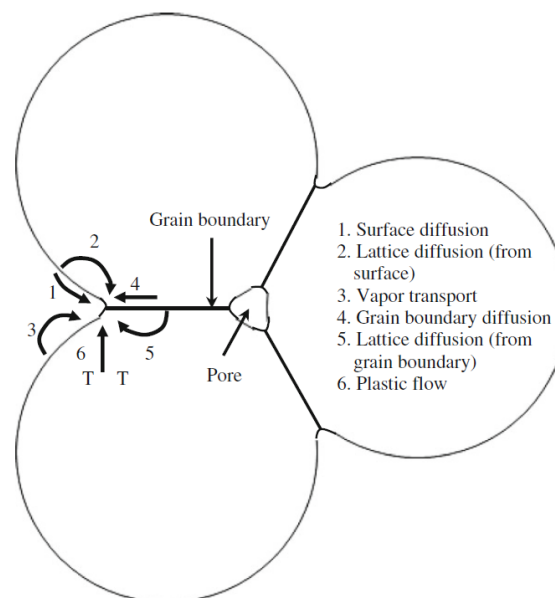


Figure I - 46 : Six mécanismes peuvent contribuer au frittage : (1) diffusion de surface, (2) diffusion au sein du réseau cristallin à partir de la surface, (3) transport de matière en phase vapeur, (4) diffusion au joint de grain, (5) diffusion au sein du réseau cristallin à partir du joint de grain et (6) écoulement plastique [47].

Ces processus conduisent à la formation et à la croissance de cols entre particules et sont de deux types en fonction de l'effet qu'ils ont sur la densification. Les processus qui ne provoquent pas de densification sont par exemple la diffusion de surface, le transport de gaz,



ils mènent au grossissement du col et réduisent sa courbure. A l'inverse, la diffusion au joint de grains contribue à la densification.

I-3.3.2 Frittage assisté par une phase liquide

Afin d'augmenter le taux de densification durant le frittage, il est possible d'utiliser un ajout de frittage à la poudre céramique, cet ajout devient liquide à la température de frittage. Cette phase liquide permet un meilleur réarrangement des grains et vient combler la porosité. L'ajout de frittage n'a pas forcément le même indice de réfraction que la céramique, la quantité utilisée doit donc être très faible afin de ne pas détériorer les propriétés optiques.

Le mécanisme de frittage assisté par une phase liquide se divise en trois étapes :

- Le réarrangement des grains
- La dissolution-précipitation
- La coalescence des grains

La première étape correspond au réarrangement des grains les uns par rapport aux autres, qui est dû à des gradients de contraintes capillaires causés par la répartition de la phase liquide dans la porosité. Le réarrangement est facilité par le mouillage de la phase liquide dont la viscosité est faible. En effet, la présence d'un film liquide diminue les frictions entre grains ce qui les rendent plus mobiles. Le mouillage des grains conduit à la formation de ménisques entre deux grains.

Pour rendre compte du processus, on utilise le modèle de deux particules sphériques (Figure I-47) séparées par une distance h et ayant le même rayon a .

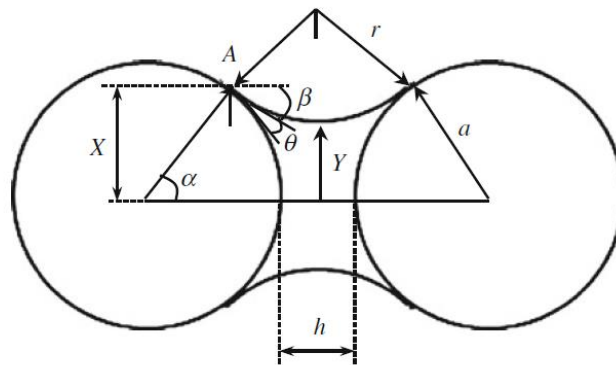


Figure I - 47 : Paramètres géométriques pour un modèle de deux sphères séparées par un pont liquide [47].

La différence de pression à l'interface liquide-air est donnée par la loi de Young et Laplace [47] :

$$\Delta P = -\frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad \text{(Eq. I - 44),}$$

avec r le rayon du pore et γ_{LV} la tension interfaciale liquide-air. La pression appliquée au liquide est plus faible que celle appliquée au pore, ce qui conduit à des contraintes capillaires en compression appliquées aux grains.

L'efficacité du frittage en phase liquide dépend de la mouillabilité du liquide qui est définie par l'angle θ formé entre les tensions interfaciales γ_{LV} et γ_{SL} , appelé angle de contact. Cet angle est donné par l'équation :



$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Eq. I - 45})$$

Pour des valeurs d'angle $< 90^\circ$, le liquide est considéré mouillant.

La deuxième étape correspond au processus de densification via un mécanisme de dissolution-précipitation. Cette densification s'accompagne d'un grossissement des grains et d'une diminution du nombre de grains.

Plusieurs mécanismes sont observés lors de cette étape. Le premier mécanisme correspond à la diminution de l'épaisseur du film liquide au cours du temps, conduisant au rapprochement des grains et donc à une augmentation de la compacité du matériau. En effet, une force de compression est exercée par le liquide aux points de contact entre grains.

Cette force capillaire provoque une dissolution préférentielle du solide aux points de contact avec une re-précipitation s'effectuant loin des points de contact. Ce mécanisme n'explique pas la croissance des grains, un autre mécanisme implique la dissolution de petits grains avec re-précipitation sur les gros grains. Les petits grains disparaissent au profit de la croissance des plus gros grains. Un troisième processus est la croissance de la zone de contact entre grains par diffusion le long du joint de grain mouillé, ce qui s'accompagne d'une contraction des grains.

La troisième étape est la croissance des grains par mûrissement d'Ostwald (Figure I-48) développé par Lifshitz, Slyozov et Wagner [69], [70]. La croissance ne correspond pas à une coalescence, c'est-à-dire à une fusion de petits cristaux pour en former des plus grands. En réalité, des petits cristaux, cinétiquement favorisés, se forment, mais leur rapport surface sur volume étant élevé, ils ne sont pas stables. En effet, les atomes présents à la surface des petits cristaux sont énergétiquement moins stables que ceux déjà présents en volume. Ces petits cristaux vont donc se redissoudre dans le liquide surfondu au profit de la croissance des grands cristaux thermodynamiquement plus stables.

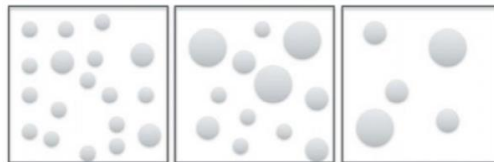


Figure I - 48 : Schéma représentant le mûrissement d'Ostwald par dissolution des cristaux de petites tailles au profit du grossissement des cristaux plus grands [68].

I-3.3.3 Frittage en flux visqueux

La viscosité du matériau est dans ce cas élevée, des gradients de pression générés par les courbures causent la lente répartition de la phase visqueuse. Ce comportement est notamment observé dans le cas des verres, dont la viscosité reste élevée dans un large domaine de température au-dessus de la T_g . La viscosité (Pa.s) s'exprime en fonction de la température selon la relation [110] :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. I - 46}),$$

avec Q l'énergie d'activation apparente, R la constante molaire des gaz, T la température absolue et η_0 une constante (Pa.s).

Par ailleurs, la vitesse de l'écoulement visqueux $d\epsilon/dt$ est proportionnelle à la contrainte σ et inversement proportionnelle à η_0 :



$$\frac{d\varepsilon}{dt} \propto \frac{\sigma}{\eta_0} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. I - 47})$$

Frenkel [111] a été le premier à essayer de modéliser le frittage en flux visqueux, il a décrit la coalescence de deux sphères par une règle de balance énergétique : « le travail effectué par la tension de surface qui correspond à la diminution de la surface extérieure du système est égale à l'énergie totale dissipée par les flux ». Des études expérimentales couplées à de la modélisation ont également été mises en œuvre, comme dans la thèse de Damien Gendron [112], où deux cylindres de verre de borosilicate sont accolés et frittés à 950°C. L'évolution morphologique en fonction du temps est montrée en Figure I-49.

Le mécanisme de frittage à 900°C correspond à un écoulement visqueux et à 950°C la cinétique est plus rapide et le comportement du verre se rapproche d'un comportement viscoélastique.

Il est à noter que le frittage en flux visqueux sera employé lors de la densification de matériaux composites (verres et cristaux) afin d'élaborer des vitrocéramiques par voies non-conventionnelles (cf. Chapitre II).

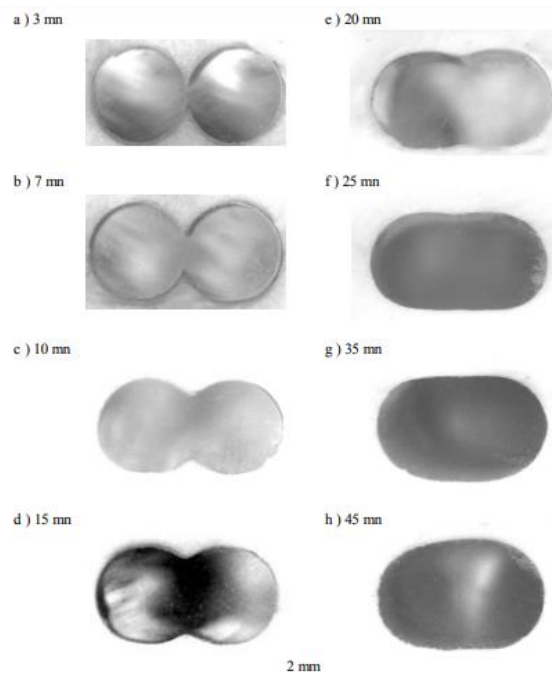


Figure I - 49 : Evolution morphologique de deux cylindres de verre en fonction du temps de frittage à 950°C [112].

I-3.4 Voies d'élaboration d'une céramique transparente

L'obtention de céramiques transparentes passe par l'utilisation de technologies de frittage, souvent à hautes pressions et à hautes températures, le frittage sous haute pression HP (Hot-Pressing), qui peut être isostatique HIP (Hot Isostatic Pressing), le frittage SPS (Spark Plasma Sintering), ainsi que le frittage sous vide. La combinaison de plusieurs techniques offre dans certains cas une meilleure efficacité de frittage.



I-3.4.1 Frittage sous vide

Cette technique de frittage repose sur un équipement à haut niveau de vide (10^{-6} Torr) pour atteindre la densification souhaitée. La littérature rapporte ainsi la synthèse de spinelles, d'alumine, de grenats, de céramiques sesquioxides...[113]. Le frittage sous vide est la technique la plus utilisée pour fabriquer des céramiques transparentes, souvent de nombreux réfractaires. En effet c'est un procédé simple, peu coûteux, utilisable pour l'élaboration de céramiques de grandes tailles. Des céramiques transparentes d'oxyde de zirconium ont ainsi été élaboré par frittage sous vide (1×10^{-3} Pa) à 1650°C pendant 3h [114]. Nous n'utiliserons pas le frittage sous vide pour l'élaboration de la céramique tellurate KNbTeO_6 , car le tellure au degré d'oxydation VI pourrait se réduire en Te^{4+} et donc former des phases secondaires.

I-3.4.2 Techniques de pressage à chaud

a) Hot pressing (HP)

Le procédé de pressage à chaud, par l'application simultanée de la pression uniaxiale et de la température, permet de fritter ou faire fluer une poudre. Cette technologie permet d'élaborer des céramiques à des températures plus basses comparées à une technique de frittage naturelle permettant de développer des céramiques préservant une microstructure avec des grains nanométriques. La forte pression appliquée élimine la porosité et limite la croissance des grains.

b) Hot Isostatic Pressing (HIP)

Similaire à la technique précédente, mais la pression est ici exercée de manière isostatique, c'est-à-dire de la même façon dans toutes les directions. Le HIP est utilisé pour réduire la porosité et augmenter la densité des céramiques par application d'une température et d'une pression via un gaz. Ce procédé est souvent combiné avec d'autres techniques (HP, frittage sous vide ou SPS), où il est utilisé en dernière étape afin d'éliminer la porosité résiduelle.

c) Frittage Spark Plasma Sintering (SPS)

Le frittage SPS permet d'obtenir des céramiques transparentes variées, comme l'alumine [19], le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [20], les sesquioxides [105], les spinelles [21], les hydroxyapatites [115]...

Cette technique permet de réaliser des céramiques en quelques minutes quand cela prendrait plusieurs heures dans le cas d'un frittage naturel. Les vitesses de chauffe élevées et les temps de traitement courts ont également l'avantage de conserver une microstructure fine. La pression appliquée aide à la fermeture de la porosité et offre dans le cas du SPS, tout comme du HP et du HIP une réduction de la température de frittage.

Il s'agit là de la technique de frittage qui a été employée principalement lors de cette thèse.

I-3.4.3 Frittage micro-ondes

Différentes céramiques transparentes, comme l'alumine, le YAG, la mullite, ont été élaborées par le frittage micro-ondes, qui reste encore peu connu. Il a par exemple permis de convertir le cœur d'une céramique polycristalline en monocristaux dépourvu de joints de grains [116]. La transmission a ainsi été améliorée de 20% comparée à celle de céramiques frittées sans étape de post-frittage par micro-ondes.



Le champ de micro-ondes a permis d'augmenter la diffusion d'espèces ioniques telle que Al^{3+} dans le cas du YAG [117] et de réduire ainsi la température de frittage du YAG.

I-3.4.4 Cristallisation complète à partir du verre

Une méthode d'élaboration de céramiques transparentes à partir de certaines compositions de verres a été développée au laboratoire CEMHTI d'Orléans en 2012. Cette technique consiste à convertir un verre en céramique polycristalline en cristallisant complètement le verre par un simple traitement thermique sous air, sans appliquer de pression. Plusieurs céramiques ont été élaborées via ce procédé, comme les aluminates de baryum BaAl_4O_7 qui se présente sous la forme de deux polymorphes orthorhombiques avec des cristallites de taille micrométrique [118]. Des aluminates de strontium $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [119] ont également été obtenus par cristallisation complète du verre à 840°C pendant 5h sous air.

Les chercheurs du CEMHTI ont aussi réalisé des céramiques transparentes de symétrie hexagonale avec un diamètre de plusieurs centimètres (Figure I-50) à partir d'une solution solide $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ ($0 < x \leq 0,4$) en contrôlant le degré de désordre chimique dans la structure [120]. Après élaboration du verre par la voie classique de fusion/trempe, la céramisation est effectuée à 1020°C pendant 3h dans un four sous air.

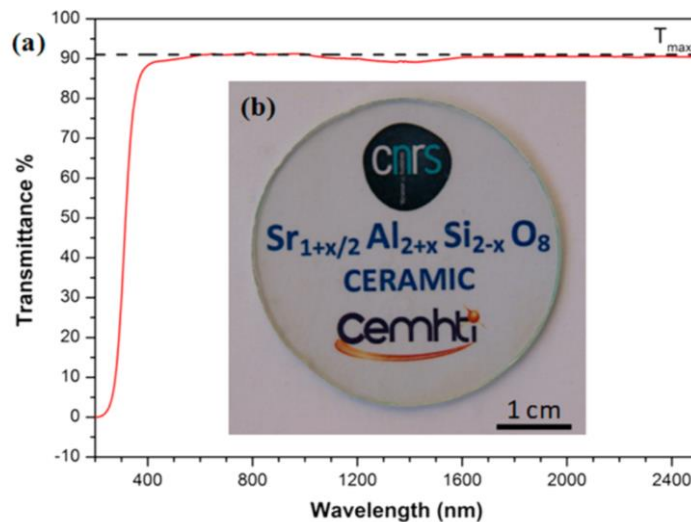


Figure I - 50 : Transparence d'une céramique transparente $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$.

- a) Spectre de transmission mesuré pour un échantillon de composition $\text{Sr}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ ($x = 0,2$).
- b) Photographie du même échantillon [120].

Plus récemment, des nanocéramiques composites de YAG- Al_2O_3 [121] ont été obtenues à partir de ce procédé avec une transmission jusqu'à $6 \mu\text{m}$. Elles présentent une dureté 10% plus élevée par rapport aux monocristaux de YAG. L'efficacité quantique interne mesurée (87,5%) pour les nanocéramiques dopées à 2% Ce^{3+} est de l'ordre de grandeur des monocristaux commerciaux de YAG : Ce^{3+} . Les propriétés optiques associées aux propriétés mécaniques font des nanocéramiques des candidats potentiels en tant que scintillateur, lentilles, LED blanche de haute énergie.

Par cette approche, il a été possible de développer au sein du laboratoire IRCER la première céramique transparente polycristalline tellurite (Figure I-51) [122]. Après élaboration du verre de composition $75\text{TeO}_2\text{-}12,5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ par fusion à 850°C dans un creuset en platine, puis trempe, le verre est traité thermiquement dans un four à 510°C pendant 1h30.



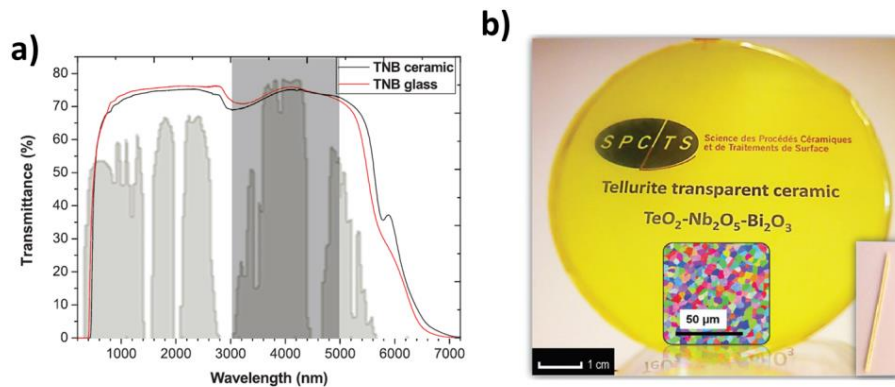


Figure I - 51 : a) Transmission optique du verre et de la céramique obtenue après un traitement thermique à 510°C pendant 1h30. b) Photographie d'une céramique de 60 mm de diamètre, placé à 15 cm du texte. L'encart est une cartographie EBSD-MEB de la microstructure de la céramique [122].

Cette technique innovante ne nécessite pas l'application de pression et permet donc d'élaborer des céramiques polycristallines transparentes assez variées (parfois même présentant une symétrie cristalline non cubique) et semblant dépourvues de porosité. En effet, comme le verre est un matériau dense, il est possible, sous certaines conditions (qui seront discutées en chapitre III de ce manuscrit), de s'affranchir des problèmes de porosités résiduelles rencontrées lors de l'élaboration de céramiques transparentes via les procédés classiques.

I-3.4.5 Autres techniques

a) Direct Ink Write (DIW)

Récemment, Jones *et al.* [123] ont élaboré des céramiques transparentes YAG dopé Nd^{3+} par une technique appelée Direct Ink Write. La suspension colloïdale (appelée encre) est délivrée à travers une buse de 610 μm , le cru cylindrique est élaboré couche par couche (Figure I-52 a et b). Le cru est ensuite densifié par pressage isostatique à froid à 200 MPa. Après déliantage à 1000°C, un frittage sous vide est effectué à 1750°C, suivi d'un pressage isostatique à chaud à 1750°C sous 200 MPa [123]. Les céramiques transparentes sont composées d'une partie centrale de YAG dopé Nd^{3+} entourée d'une partie YAG non dopée (Figure I-52 c et d).

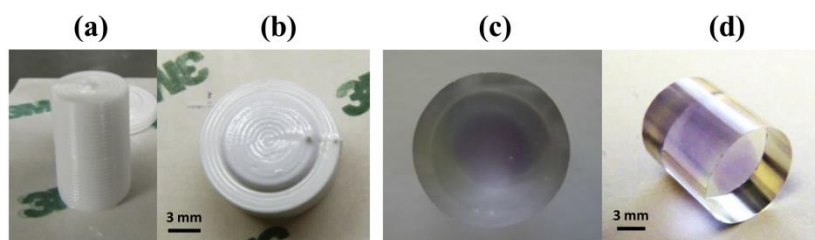


Figure I - 52 : Photographies de deux crus fabriqués par DIW (Direct Ink Write) (a) et (b). Photographies d'une céramique transparente composée d'une partie centrale de YAG dopé Nd^{3+} entourée d'une partie YAG non dopée. (c) Vue de dessus et (d) vue de côté [123].

b) Orientation sous champ magnétique

Des céramiques anisotropes transparentes ont également été rapportées dans la littérature [124]. Afin d'obtenir la transparence, des techniques spécifiques sont utilisées, telle que l'orientation des grains sous champ magnétique. Des céramiques fluoroapatites



transparentes dopées Yb^{3+} ont ainsi été obtenues par cette technique en utilisant un champ magnétique de 1,4 Tesla [124]. La poudre céramique anisotrope est d'abord mise en suspension, un champ magnétique est appliquée pendant cette étape, le tout est ensuite suivi d'un frittage naturel sous air à 1600°C , puis d'un pressage isostatique à 1600°C . Une fois que les grains sont orientés, ces derniers restent orientés pendant le frittage [124].

I-3.5 Applications et exemples de céramiques transparentes

De nombreuses applications peuvent être envisagées pour les céramiques transparentes ; les applications optiques (laser, scintillateurs) sont bien sûr les principales et celles qui nous intéressent plus particulièrement.

Plusieurs matériaux dopés aux ions de terres rares ou aux métaux de transition ont été développés pour les lasers solides, des grenats, tel que YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), YSGG ($\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) [125] [126], des fluorures comme CaF_2 et MgF_2 [127].

Les propriétés requises pour une telle application incluent une haute transparence dans les régions spectrales du pompage et de l'émission laser. Les matériaux doivent également présenter des temps de vie de fluorescence longs, une section efficace élevée, des seuils d'émission laser faibles et une oscillation laser stable en mode continu. En termes de propriétés physiques, il est nécessaire d'avoir des conductivités thermiques et stabilités chimiques élevées, un coefficient de dilatation thermique faible, ainsi qu'une bonne tenue mécanique. Le matériau le plus connu qui satisfait à toutes ces conditions est le YAG [128].

Les scintillateurs sont capables de détecter des rayonnements de haute énergie, comme les rayons X et gamma, et ils sont utilisés dans diverses applications telles que l'imagerie médicale, la dosimétrie, ... Les scintillateurs émettent des photons dans le domaine du visible lorsqu'ils sont excités par ces rayonnements. Le matériau adéquat pour une telle application doit être transparent et capable de stopper les rayonnements ionisants, sa densité et son numéro atomique doivent donc être élevés. La transparence est nécessaire afin de transporter efficacement les photons émis par le scintillateur vers le photomultiplicateur où ils seront collectés. L'oxyde de lutétium Lu_2O_3 présente une densité de $9,42 \text{ g/cm}^3$ [129] et son numéro atomique est $Z = 71$, l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est également un candidat potentiel avec une densité de 5 g/cm^3 , un numéro atomique de 39 pour Y et une large gamme de transmission ($2 - 8 \mu\text{m}$) [130].

Les céramiques transparentes sont des candidats prometteurs dans le domaine militaire en tant qu'armures transparentes, comme protections de détecteurs IR, fenêtres de véhicules blindés, dômes de missiles. Ces composants sont soumis à des conditions difficiles (intempéries, abrasion par les poussières, ...), le matériau utilisé doit donc être robuste et d'une dureté élevée. Les céramiques telles que AION (oxynitride d'aluminium) peuvent donc être utilisées en raison de leur forte dureté ($16,8 \text{ GPa}$) [131] et de leur transparence jusqu'à $5 \mu\text{m}$. Les spinelles MgAl_2O_4 de symétrie cubique avec une dureté de $14 - 15 \text{ GPa}$ et une résistance élevée à l'érosion et gamme de transmission large ($2 - 5,5 \mu\text{m}$) sont des candidats prometteurs [132] pour de telles applications.

La Figure I-53 donne quelques exemples d'applications des céramiques transparentes.



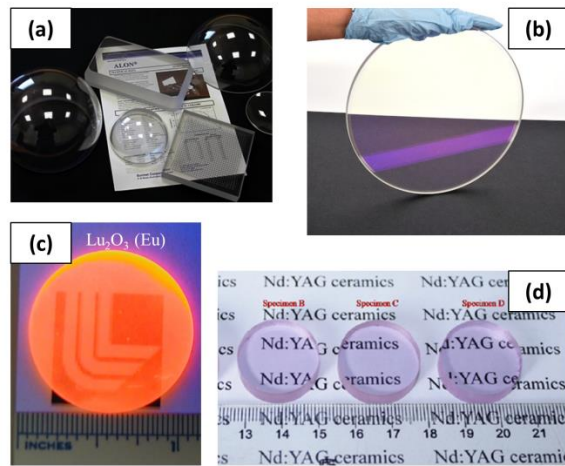


Figure I - 53 : (a) Lentilles et dômes (oxynitride d'aluminium AlON) [133], (b) (spinnelle MgAl₂O₄) pour des armures transparentes [134], (c) scintillateurs (Lu₂O₃ dopé Eu³⁺) [135] et (d) céramique laser (YAG dopé Nd³⁺) [136].



Références bibliographiques

- [1] S. Kostić *et al.*, "Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals," *Mater. Res. Bull.*, vol. 63, pp. 80–87, 2015.
- [2] R. C. Eckardt, H. Masuda, Y. X. Fan, and R. L. Byer, "Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO:LiNbO₃, and KTP measured by phase-matched second-harmonic generation," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, no. 5, pp. 922–933, 1990.
- [3] A. Bertrand, "Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO₂ pour l'optique," Thèse, Limoges, 2015.
- [4] C. Lasbrugnas, "Matériaux doubleurs de fréquence : verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure - élaboration et caractérisation," Thèse, Limoges, 2004.
- [5] D. Hamani, "Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure : vers un modèle structural pour l'étude des composés vitreux," thesis, Limoges, 2010.
- [6] M. Soulis, J.-R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Dutreilh-Colas, and P. Thomas, "Second Harmonic Generation induced by optical poling in new TeO₂-Ti₂O- ZnO glasses," *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 5, pp. 551–557, 2010.
- [7] A. Narazaki and N. Soga, "Second Harmonic Generation in BaTiO₃ Film Crystallized on Tellurite Glass Surface," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, no. 13, pp. 1063–1065, 1998.
- [8] T. Komatsu, K. Shioya, and K. Matusita, "Fabrication of Transparent Tellurite Glasses Containing Potassium Niobate Crystals by an Incorporation Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 11, pp. 2923–2926, 1993.
- [9] H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, and K. Matusita, "Incorporation of LiNbO₃ crystals into tellurite glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 8, pp. 2159–2164, 1996.
- [10] H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, and K. Matusita, "Crystallization of LiNbO₃ in tellurite glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 162, no. 1–2, pp. 201–204, 1993.
- [11] A. Bertrand *et al.*, "A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 1, pp. 163–172, 2014.
- [12] M. Allix *et al.*, "Highly transparent BaAl₄O₇ polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 41, pp. 5570–5575, 2012.
- [13] J. Cornette, "Cristallochimie et étude vibrationnelle de composés à base de Te^{VI}O₃," Thèse, Limoges, 2010.
- [14] A. Plat, "Apport à la compréhension des propriétés optiques non linéaires des matériaux à base d'oxyde de tellure VI," Thèse, Limoges, 2014.
- [15] T. Komatsu and K. Shioya, "Role of Te valence on phases crystallized in K₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 209, no. 3, pp. 305–308, 1997.
- [16] L. B. Kong *et al.*, *Transparent Ceramics*. Springer International Publishing, 2015.
- [17] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006.
- [18] M. Tokita, "Mechanism of Spark Plasma Sintering," Kanagawa, 2001.
- [19] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida, "Spark plasma sintering of transparent alumina," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 607–610, Oct. 2007.
- [20] R. Chaim, M. Kalina, and J. Z. Shen, "Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 11, pp. 3331–3337, 2007.
- [21] C. Wang and Z. Zhao, "Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering," *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 2, pp. 193–196, 2009.
- [22] A. V. Knyazev, W. Paraguassu, A. G. Blokhina, M. I. Lelet, S. S. Knyazeva, and G. B. Corrêa Junior, "Thermodynamic and spectroscopic properties of KNbTeO₆," *J. Chem.*



- Thermodyn.*, vol. 107, pp. 26–36, 2017.
- [23] M. Planck, “On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum,” *Verhandl Dtsch Phys Ges* 2, 1900.
- [24] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [25] A. J. Fresnel, H. H. de Sénarmont, E. (Émile) Verdet, and L. F. Fresnel, *Œuvres complètes d’Augustin Fresnel*. Paris, Imprimerie impériale, 1866.
- [26] R. Apetz and M. P. B. Bruggen, “Transparent Alumina: A Light-Scattering Model,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 3, pp. 480–486, 2003.
- [27] J. Phalippou, “Verres - Propriétés et applications,” *Techniques de l’Ingénieur*, 2001. .
- [28] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, New edition. New York: Dover Publications Inc., 1989.
- [29] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1991.
- [30] I. Ledoux, “Optique non linéaire quadratique,” 1997. .
- [31] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 118–119, 1961.
- [32] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic Press : Elsevier, 2010.
- [33] C. Lasbrugnas *et al.*, “Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass,” *Opt. Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 775–780, 2009.
- [34] “<https://www.thorlabs.com>.” .
- [35] F. Hache, *Optique non linéaire Ed. 1*. EDP Sciences, 2016.
- [36] “https://www.rp-photonics.com/supercontinuum_generation.html.” .
- [37] A. J. Freeman and R. E. Watson, “Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 6, pp. 2058–2075, 1962.
- [38] F. Auzel and R. Moncorgé, “Propriétés optiques des terres rares,” *Tech. Ing. Matér. Pour Opt.*, 2017.
- [39] M. F. Reid, “Theory of Rare-Earth Electronic Structure and Spectroscopy,” in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 50, Elsevier, 2016, pp. 47–64.
- [40] B. R. Judd, “Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 3, pp. 750–761, 1962.
- [41] G. S. Ofelt, “Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 511–520, 1962.
- [42] S. Surendra Babu *et al.*, “Spectroscopic investigations of 1.06 μm emission in Nd³⁺-doped alkali niobium zinc tellurite glasses,” *J. Lumin.*, vol. 130, no. 6, pp. 1021–1025, 2010.
- [43] J.-P. Prenel, “Physique du laser - Historique et principes de base,” 1999. .
- [44] T. H. Maiman, “Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, no. 11, pp. 564–566, 1960.
- [45] H. Qin, R. Fu, Z. Wang, and J. Liu, “Extraordinary variation of pump light intensity inside a four-level solid-state laser medium,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 46, no. 8, pp. 628–634, 2008.
- [46] J. Xia *et al.*, “Pure-three-level Yb:GdCOB CW laser at 976 nm,” *Opt. Lett.*, vol. 43, no. 16, p. 3981, 2018.
- [47] L. B. Kong *et al.*, *Transparent Ceramics*. Springer International Publishing, 2015.
- [48] R. Fournié and R. Coelho, “Diélectriques - Bases théoriques,” *Techniques de l’ingénieur*, 2000.
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*. .
- [50] A. Toureille, “Mesures électriques des matériaux diélectriques solides,” *Tech. Ing.*,



- 2009.
- [51] M. Aubourg and P. Guillon, "A Mixed Finite Element Formulation for Microwave Devices Problems. Application to MIS Structure," *J. Electromagn. Waves Appl.*, vol. 5, no. 4–5, pp. 371–386, Jan. 1991.
- [52] D. D. Marco *et al.*, "Dielectric properties of pure alumina from 8 GHz to 73 GHz," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 14, pp. 3355–3361, 2016.
- [53] D. Hamani *et al.*, "Origin of the strong optical nonlinearity of tellurium oxide-based compounds: The specific case of BaTe₂O₆," *J. Alloys Compd.*, vol. 661, pp. 92–99, 2016.
- [54] O. Noguera, "Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure," thesis, Limoges, 2003.
- [55] G. Vrillet *et al.*, "Efficient second harmonic generation in γ -TeO₂ phase," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 18, pp. 4975–4977, 2005.
- [56] N. Berkaine, "Propriétés optiques non-linéaires de composés métastables du système TeO₂ - Bi₂O₃ : apports de la chimie quantique," Thèse, Limoges, 2009.
- [57] M. Dužek and J. Loub, "Powder Diffraction," vol. 3, pp. 175–176, 1988.
- [58] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, "Oxide pyrochlores - A review," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 15, no. 2, pp. 55–143, 1983.
- [59] C. F. Simon, "The synthesis and characterisation of pyrochlore frameworks," Thèse, University of Southampton, 2010.
- [60] N. G. Chernorukov, N. P. Egorov, and E. V. Suleimanov, *J Inorg Chem*, vol. 34, p. 1711, 1989.
- [61] R. Galati, C. Simon, P. F. Henry, and M. T. Weller, "Cation displacements and the structures of the superconducting pyrochlore osmates AOs₂O₆ (A = K , Rb, and Cs)," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 10, 2008.
- [62] P. Yongsiri and K. Pengpat, "Materials Characterization of Potassium Sodium Niobate based Tellurite Glass-Ceramics," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 141, no. 1, pp. 154–166, 2013.
- [63] P. Yongsiri, P. Mhuangthong, A. Munpakdee, and K. Pengpat, "Preparation of Potassium Sodium Niobate in Tellurite Glass System Doped with Er₂O₃," *Ferroelectrics*, vol. 459, no. 1, pp. 153–159, 2014.
- [64] J. Zarzycki, *Glasses and vitreous state*, Cambridge University Press. 1991.
- [65] A. Faivre, "Les verres et la transition vitreuse," *Matér. Tech.*, vol. 103, no. 4, p. 404, 2015.
- [66] M. Volmer and A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden," *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 119U, no. 1, 1926.
- [67] R. Becker and W. Döring, "Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen," *Ann. Phys.*, vol. 416, no. 8, pp. 719–752, 1935.
- [68] D. R. Neuville, *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP Sciences, 2012.
- [69] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, no. 1–2, pp. 35–50, 1961.
- [70] C. Wagner, "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)," vol. 65, 1961.
- [71] J. W. Greig, "Immiscibility in silicate melts; Part I," *Am. J. Sci.*, vol. Series 5 Vol. 13, no. 73, pp. 1–44, 1927.
- [72] J. W. Gibbs, *The collected works of J. W. Gibbs*. Green, 1928.
- [73] S. Chenu *et al.*, "Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 364–372, 2014.
- [74] F. V. Göler and G. Sachs, "Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen," *Z. Für Phys.*, vol. 77, no. 5–6, pp. 281–286, 1932.



- [75] W. A. Johnson and R. F. Mehl, *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*, vol. 135. 1939.
- [76] A. Johnson, *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*, vol. 135. 1939.
- [77] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.
- [78] M. Weinberg, *Phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems*, vol. 91. The Journal of Chemical Physics, 1989.
- [79] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, and C. Fillet, "Crystallization study of (TiO₂, ZrO₂)-rich SiO₂-Al₂O₃-CaO glasses Part I Preparation and characterization of zirconolite-based glass-ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 843–852, 2003.
- [80] S. D. Stookey, "Chemical Machining of Photosensitive Glass," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, no. 1, pp. 115–118, 1953.
- [81] A. Narazaki and N. Soga, "Second harmonic generation in BaTiO₃ film crystallized on tellurite glass surface," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, no. 13, pp. 1063–1065, 1998.
- [82] S. P. Nukavarapu, H. Jain, J. Toulouse, B. Esembeson, I. Biaggio, and J. Wang, "Transparent ferroelectric glass-ceramics for second harmonic generation and electro-optic device applications," presented at the Optics East, Philadelphia, PA, 2004, p. 140.
- [83] A. Bertrand *et al.*, "A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 1, pp. 163–172, 2014.
- [84] H. Djohari, J. I. Martínez-Herrera, and J. J. Derby, "Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 17, pp. 3799–3809, 2009.
- [85] M. Hubert *et al.*, "An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range," *Opt. Express*, vol. 19, no. 23, p. 23513, 2011.
- [86] S. López-Esteban *et al.*, "Mechanical performance of a biocompatible biocide soda-lime glass-ceramic," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 34, pp. 302–312, 2014.
- [87] G. Chai, G. Dong, J. Qiu, Q. Zhang, and Z. Yang, "2.7 μm Emission from Transparent Er³⁺, Tm³⁺ Codoped Yttrium Aluminum Garnet (Y₃Al₅O₁₂) Nanocrystals–Tellurate Glass Composites by Novel Comelting Technology," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 37, pp. 19941–19950, 2012.
- [88] T. Nakanishi, "Novel Eu²⁺-Activated Glass Ceramics Precipitated With Green and Red Phosphors for High-Power White LED," 2009.
- [89] Nakanishi T., "Preparation of europium-activated SrAl₂O₄ glass composites using the frozen sorbet technique," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 123, no. 1441, pp. 862–867, 2015.
- [90] G. Gorni *et al.*, "Transparent Glass-Ceramics Produced by Sol-Gel: A Suitable Alternative for Photonic Materials," *Materials*, vol. 11, no. 2, p. 212, 2018.
- [91] G. Wang, Z. Lu, X. Liu, X. Zhou, C. Ding, and H. Zreiqat, "Nanostructured glass-ceramic coatings for orthopaedic applications," *J. R. Soc. Interface*, vol. 8, no. 61, pp. 1192–1203, 2011.
- [92] J. Kim, "Fabrication of microstructures in photoetchable glass ceramics using excimer and femtosecond lasers," 2004.
- [93] G. Mie, "Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions," *Ann. Phys.*, vol. 25, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [94] G. H. Beall and D. A. Duke, "Transparent glass-ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 340–352, 1969.
- [95] M. Kerker, "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation - 1st Edition," *Physical Chemistry*, 1969.
- [96] J. J. Velázquez, "Transparent glass-ceramics of sodium lutetium fluoride co-doped with erbium and ytterbium," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018.



- [97] T. Suzuki, S. Masaki, K. Mizuno, and Y. Ohishi, "Synthesis and Luminescent Properties of Transparent Oxyfluoride Glass-Ceramics Containing $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$ Nanocrystals," *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 7, p. 072601, 2010.
- [98] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, and J. R. Qiu, "Infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, p. 141112, 2008.
- [99] J. J. Velázquez *et al.*, "Transparent glass-ceramics of sodium lutetium fluoride co-doped with erbium and ytterbium," *J. Non-Cryst. Solids*, 2018.
- [100] T. Berthier, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, "New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, no. 15–16, pp. 1721–1730, 2008.
- [101] T. Doehring, R. Jedamzik, V. Wittmer, and A. Thomas, "Production of the 4.1-m Zerodur mirror blank for the VISTA Telescope," presented at the SPIE Astronomical Telescopes + Instrumentation, USA, 2004, p. 340.
- [102] A. Ikesue, Y. L. Aung, and V. Lupei, *Ceramic Lasers*, 1st ed. Cambridge University Press, 2013.
- [103] T. Tachiwaki, "Novel synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics," 2001.
- [104] R. Chaim, R. Marder-Jaeckel, and J. Z. Shen, "Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 429, no. 1–2, pp. 74–78, 2006.
- [105] L. An, A. Ito, and T. Goto, "Fabrication of Transparent Lutetium Oxide by Spark Plasma Sintering: Fabrication of Transparent Lutetium Oxide by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 3, pp. 695–698, 2011.
- [106] M. A. Almessiere, B. Unal, and A. Baykal, "Dielectric and microstructural properties of YAG:Dy $^{3+}$ ceramics," *J. Rare Earths*, 2018.
- [107] N. Lyakhov *et al.*, "Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 19, pp. 13584–13591, 2018.
- [108] A. C. Ianculescu *et al.*, "Formation mechanism and characteristics of lanthanum-doped BaTiO_3 powders and ceramics prepared by the sol-gel process," *Mater. Charact.*, vol. 106, pp. 195–207, 2015.
- [109] F. Rémondière, B. Malič, M. Kosec, and J.-P. Mercurio, "Synthesis and crystallization pathway of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film obtained by a modified sol-gel route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4363–4366, 2007.
- [110] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide," *Tech. Ing.*, 2005.
- [111] J. Frenkel, "Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension," *J Phys UR*, vol. 9, no. 5, p. 385, 1945.
- [112] D. Gendron, "Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain," thèse, Université Bordeaux I, 2001.
- [113] T. Yanagida *et al.*, "Scintillation properties of transparent ceramic and single crystalline Nd:YAG scintillators," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 631, no. 1, pp. 54–57, 2011.
- [114] U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, and A. Ikesue, "Transparent cubic- ZrO_2 ceramics for application as optical lenses," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 2, pp. 283–291, 2009.
- [115] B.-N. Kim, E. Prajatelista, Y.-H. Han, H.-W. Son, Y. Sakka, and S. Kim, "Transparent hydroxyapatite ceramics consolidated by spark plasma sintering," *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 5, pp. 366–369, 2013.
- [116] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, and R. Roy, "Microwave sintering of transparent alumina," *Mater. Lett.*, vol. 56, no. 4, pp. 587–592, 2002.
- [117] M.-J. Li, Y.-C. Wu, F.-S. Yen, and C.-Y. Huang, "Influence of ionic mobility on the



- phase transformation route in $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) stoichiometry,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, pp. 2099–2106, 2011.
- [118] M. Allix *et al.*, “Highly Transparent $BaAl_4O_7$ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 41, pp. 5570–5575, 2012.
- [119] S. Alahraché *et al.*, “Perfectly Transparent $Sr_3Al_2O_6$ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 20, pp. 4017–4024, 2013.
- [120] K. Al Saghir *et al.*, “Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 508–514, 2015.
- [121] X. Ma *et al.*, “Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018.
- [122] A. Bertrand *et al.*, “Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no. 10, pp. 1482–1486, 2016.
- [123] I. K. Jones, Z. M. Seeley, N. J. Cherepy, E. B. Duoss, and S. A. Payne, “Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media,” *Opt. Mater.*, vol. 75, pp. 19–25, 2018.
- [124] Y. Sato, M. Arzakantsyan, J. Akiyama, and T. Taira, “Anisotropic Yb:FAP laser ceramics by micro-domain control,” *Opt. Mater. Express*, vol. 4, no. 10, p. 2006, 2014.
- [125] P. F. Moulton, J. G. Manni, and G. A. Rines, “Spectroscopic and laser characteristics of Er,Cr:YSGG,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 24, no. 6, pp. 960–973, 1988.
- [126] J. A. Caird, M. D. Shinn, T. A. Kirchoff, L. K. Smith, and R. E. Wilder, “Measurements of losses and lasing efficiency in GSGG:Cr, Nd and YAG:Nd laser rods,” *Appl. Opt.*, vol. 25, no. 23, p. 4294, 1986.
- [127] D. Welford and P. F. Moulton, “Room-temperature operation of a Co:MgF₂ laser,” *Opt. Lett.*, vol. 13, no. 11, p. 975, 1988.
- [128] W. Liu, J. Li, B. Jiang, D. Zhang, and Y. Pan, “2.44KW laser output of Nd:YAG ceramic slab fabricated by a solid-state reactive sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 538, pp. 258–261, 2012.
- [129] Q. Chen, Y. Shi, J. Chen, and J. Shi, “Photoluminescence of $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphors Obtained by Glycine-nitrate Combustion Synthesis,” *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 06, pp. 1409–1414, 2005.
- [130] A. Fukabori *et al.*, “Optical and scintillation characteristics of Y_2O_3 transparent ceramic,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 7, p. 073501, 2010.
- [131] P. J. Patel, J. Swab, M. Staley, and G. Quinn, “Indentation Size Effect (ISE) of Transparent AlON and $MgAl_2O_4$,” p. 20, 2006.
- [132] A. Goldstein and A. Krell, “Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 10, pp. 3173–3197, 2016.
- [133] “<http://www.surmet.com/technology/alon-optical-ceramics/>.”
- [134] “<https://www.nrl.navy.mil/news/releases/transparent-armor-nrl-spinel-could-also-ruggedize-your-smart-phone>.”
- [135] N. J. Cherepy *et al.*, “Transparent ceramic scintillators for gamma spectroscopy and radiography,” presented at the SPIE Optical Engineering and Applications, San Diego, California, United States, 2010, p. 78050I.
- [136] W. Liu, W. Zhang, J. Li, D. Zhang, and Y. Pan, “Preparation of spray-dried powders leading to Nd:YAG ceramics: The effect of PVB adhesive,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 259–264, 2012.



Chapitre II – Vers l’élaboration de composites vitrocéramiques tellurites par frittage flash





Chapitre II – Vers l'élaboration de composites vitrocéramiques tellurites par frittage flash

Dans ce premier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composites vitrocéramiques par frittage flash (Spark Plasma Sintering), pour des applications en photonique.

Actuellement, les céramiques polycristallines transparentes sont très utilisées, dans le domaine de la photonique pour les capteurs, transducteurs, actionneurs... Les applications futures en photonique ont besoin de matériaux transparents et optiquement actifs pour exploiter la lumière afin d'exécuter plus efficacement des fonctions existantes ou pour créer de nouveaux dispositifs. Les matériaux optiquement non-linéaires, tels que les monocristaux de KTP (KTiOPO_4), KDP (KH_2PO_4) ou encore LiNbO_3 possèdent d'excellentes performances et sont largement utilisés. Les monocristaux de LiNbO_3 sont par exemple utilisés pour les modulateurs des interféromètres Mach-Zehnder [1], [2].

Pour certaines applications, les verres sont préférés aux monocristaux, pour leur facilité d'élaboration et de mise en forme et leur coût moins élevé. Les verres tellurites sont des candidats intéressants en raison de leur réponse non-linéaire élevée, leurs indices de réfraction élevés (2,0-2,2 [3]), leur températures de fusion relativement basses (<700-850°C) et leur bonne transmission dans l'IR [3]–[6]. L'isotropie optique des verres fait que leur susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est nulle, ce qui empêche leur utilisation dans certaines applications utilisant par exemple la génération de seconde harmonique. La rupture de l'isotropie optique peut être réalisée par des techniques de poling, comme le poling thermique/électrique par exemple [7], ou le poling optique [8], [9].

Les vitrocéramiques transparentes constituent également un moyen de rompre l'isotropie des verres, par cristallisation d'une phase non-centrosymétrique possédant des propriétés d'optique non-linéaire d'ordre deux [10]. De plus, une amélioration des propriétés mécaniques est généralement observée par rapport au verre parent.

Comme vu précédemment au chapitre I, afin de conserver une bonne transparence, les caractéristiques de la vitrocéramique doivent satisfaire à l'un des deux critères suivants [11] :

- Soit la différence entre les indices de réfraction entre la matrice vitreuse et les cristaux est petite, c'est-à-dire au moins inférieure à 0,1
- soit les cristaux ont une taille dix fois inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente

Ainsi, dans le premier système (70TeO_2 - 20WO_3 - $10\text{La}_2\text{O}_3$ contenant des cristaux de LiNbO_3) qui sera exploré, afin de viser l'élaboration de composites, nous essaierons de combiner ces deux critères en minimisant la différence d'indice et en réduisant la taille des cristaux.

Dans le second système investigué, la dispersion de cristaux polaires présentant un indice de réfraction très proche de la matrice vitreuse sera l'axe de recherche privilégié.



II-1 Etat de l'art

Nous présenterons tout d'abord quelques travaux antérieurs concernant l'élaboration de composites vitrocéramiques tellurites par frittage flash et nous décrivons donc la technique de frittage SPS.

II-1.1 Elaboration d'une vitrocéramique composite par frittage flash de poudres de verre

La voie classique d'élaboration d'une vitrocéramique transparente consiste à faire précipiter et croître des cristaux au sein d'une matrice vitreuse par traitement thermique du verre. Ce processus peut parfois présenter quelques limitations, notamment liées à la cristallisation préférentiellement surfacique des verres tellurites [12]–[14] (cf. Chapitre I-2.2.2).

Nous avons donc choisi d'utiliser une autre voie d'élaboration appelée la voie composite qui consiste à disperser des cristaux préalablement synthétisés dans une matrice vitreuse. Grâce à ce processus d'assemblage de verre et d'une phase cristalline, il est possible de choisir la matrice vitreuse et les cristaux afin d'obtenir le composite présentant des propriétés optiques originales. Ainsi, il est possible d'adapter l'indice de réfraction des matériaux assemblés et ainsi limiter la diffusion de la lumière. Il est également possible de contrôler la taille des cristaux de départ en minimisant cette dernière pour optimiser la transparence. En résumé, cette approche offre, théoriquement, davantage de souplesse.

La technique de dispersion généralement utilisée est la fusion d'un mélange de poudres de verre et de cristaux. Cette voie est cependant limitée par des problèmes de réactivité chimique et d'agrégation des cristaux [16] qui sont délétères pour la transparence de la vitrocéramique (cf. Chapitre I). Nous avons donc choisi d'utiliser une autre technique, pour l'élaboration des composites vitrocéramiques, le frittage par SPS (Spark Plasma Sintering) de poudre de verre. Comme vu au chapitre I, cette technique consiste à densifier par SPS une poudre de verre préalablement élaborée par fusion/trempe. Le SPS a pour avantage d'utiliser des températures modérées (environ 400°C), permettant de limiter la réactivité entre le verre et les cristaux. Toutefois, le verre étant sous forme de poudre, la stabilité thermique du système vitreux choisi est très importante.

Le frittage de poudres a été utilisé par A. Bertrand pour élaborer des verres (Figure II-1-a) et des composites vitrocéramiques (Figure II-1-b) dans le système $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ [17]. Le mélange (poudre de verre et de cristaux) est préalablement traité thermiquement dans un four conventionnel, un ramollissement et un fluage de la poudre s'opère sous l'effet combiné de la température et de la pression conduisant à la densification du matériau (étape qualifiée de pré-frittage). Une deuxième étape consiste à poursuivre le frittage par SPS pour finaliser la densification du composite.

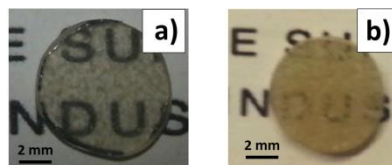


Figure II - 1 : Photographies a) d'un verre SPS $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ et b) d'un composite SPS (verre $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ + cristaux $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) [17].

Les composites obtenus étaient toutefois translucides (Figure II-1-b) et la phase ferroélectrique $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) n'était malheureusement pas conservée (une phase non



identifiée apparaît). En réduisant la durée de l'étape de frittage en flux visqueux, la phase NBT est conservée, mais les composites sont opaques. A. Bertrand *et al.* concluent qu'il est nécessaire d'utiliser une poudre de verre stable thermiquement et ayant une composition chimique limitant la réactivité du mélange pour pouvoir élaborer des composites vitrocéramiques présentant davantage de transparence.

Ce premier chapitre expérimental a donc pour objectif de trouver des compositions vitreuses stables thermiquement pouvant être utilisées pour la réalisation de composites vitrocéramiques obtenus par fluage/frittage de poudres.

II-1.2 Description et intérêt du SPS

II-1.2.1 Principe du SPS

Le frittage SPS est une technique de frittage en température sous haute pression permettant de fritter de nombreux matériaux tels que les céramiques, les métaux, les verres... Le principal avantage du procédé SPS est de pouvoir atteindre des vitesses de chauffe (jusqu'à 1000°C/min [18]) et des températures très élevées (jusqu'à 2500°C) en un temps très court (quelques minutes) [19]. Les cinétiques de frittage permettent, entre autres, d'obtenir des densifications proches de 100% tout en conservant des grains de taille nanométrique.

La configuration du SPS est présentée en Figure II-2 ; la matrice (graphite, carbure de tungstène, ...) contenant la poudre ou le cru est placée entre deux pistons en graphite appliquant une pression uniaxiale. Deux électrodes sont situées de part et d'autre de la matrice, celles-ci sont séparées des pistons par des entretoises en graphite. L'ensemble est placé dans une enceinte dont l'atmosphère (air, argon, azote, vide,...) est contrôlée. Dans notre cas, le piston supérieur du SPS Dr Sinter 825 Syntex Machine (Kawasaki, Japon) est fixe, seul le piston inférieur peut se déplacer verticalement. Du graphite souple (papyex®), du molybdène ou du tantale sous forme de feuille sont généralement utilisés pour tapisser la paroi interne de la matrice et pour séparer l'échantillon des pistons, ces feuilles permettent de retirer plus facilement l'échantillon de la matrice sans l'endommager après frittage.

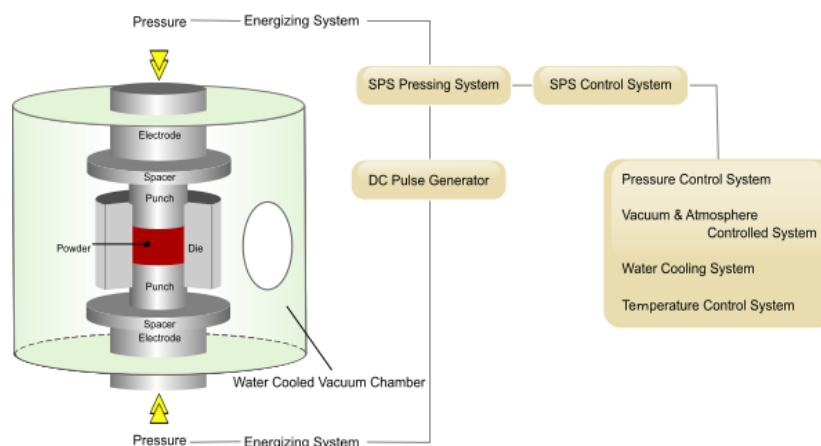


Figure II - 2 Configuration du frittage SPS [19].

Un courant, sous forme de pulses ultra-rapides de quelques milli-secondes, est injecté à travers la matrice et les pistons : c'est pourquoi les éléments du SPS sont conducteurs (généralement en graphite). La pression uniaxiale couplée au courant permet de densifier la poudre qui est chauffée par effet Joule.



Les mécanismes mis en jeu durant le frittage SPS ont fait l'objet de nombreux travaux, plusieurs hypothèses ont été proposées [19]–[23].

L'une des approches les plus connues est schématisée en Figure II-3 ; cette théorie considère qu'aux premiers stades du processus, les pulses de tension créent des arcs électriques ou décharges de plasma entre les grains. Un état local de haute température de plusieurs dizaines de milliers de degrés est alors généré momentanément. La surface des grains fond, permettant la vaporisation des particules adsorbées, puis une jonction se crée entre les particules. La surface des particules est ainsi activée, ce qui augmente la diffusion aux joints de grains [20], [25] dans le cas d'une poudre céramique.

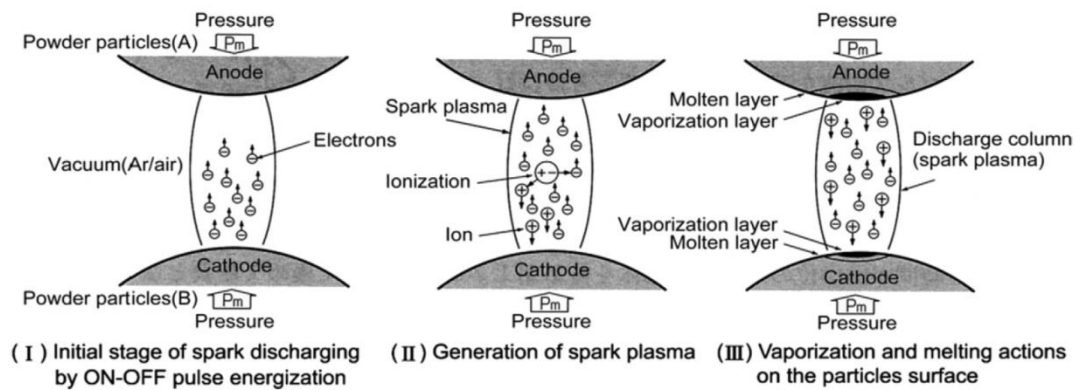


Figure II - 3 : Mécanismes se produisant lors du processus de frittage SPS [26].

Parmi les autres mécanismes proposés, nous pouvons par exemple citer le phénomène d'électromigration basé sur le déplacement d'atomes [27], [28].

II-1.2.2 Contamination au carbone

La densification par SPS peut également être la source de certains inconvénients. Ainsi, une contamination au carbone des échantillons réalisés par SPS est couramment observée [27]–[30] ; il s'agit du principal inconvénient de cette technique de frittage. Bernard-Granger *et al.* [29] ont ainsi détecté la présence de particules de carbone de 22 μm dans des spinelles transparents MgAl_2O_4 . Les échantillons sont préparés par frittage SPS sous vide à partir de la poudre sous forme de cru. Des échantillons noirs/marrons sont obtenus par SPS (Figure II-4).



Figure II - 4 : Photographie d'un échantillon de spinnelle MgAl_2O_4 préparé par SPS [29].

Morita *et al.* ont observé une dépendance de la contamination au carbone de spinelles MgAl_2O_4 avec la vitesse de chauffe du SPS [30]. En effet, une accentuation de la contamination au carbone est observée pour des vitesses de chauffe élevées comme le montrent les photographies de la Figure II-5.



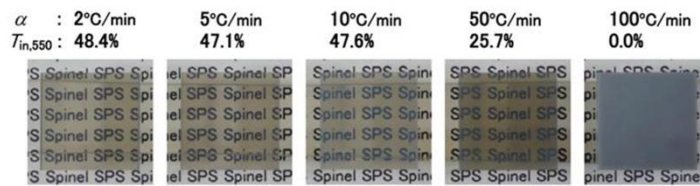


Figure II - 5 : Photographies de spinelles obtenues par frittage SPS à 1300°C pendant 20 minutes, à différentes vitesses de chauffe $\alpha = 2 - 100$ °C/min. Les échantillons sont placés à 1 cm du texte.

Selon Bernard-Granger [29], même pour des expériences réalisées sous vide ou sous argon, il semblerait qu'une faible teneur résiduelle en oxygène persiste et réagisse avec le carbone présent dans la chambre pour former des espèces gazeuses telles que CO et CO₂. Ces espèces s'infiltrent dans la porosité ouverte de la poudre au début du frittage et se retrouvent piégées dans les pores une fois que ces derniers se referment. Les espèces gazeuses sont ensuite libérées dans tout le volume de l'échantillon au cours du frittage SPS sous l'effet de la pression appliquée. Ensuite, il se produit une précipitation de particules carbonées aux interfaces gaz-céramique. La réaction mis en jeu durant le processus correspond à l'équilibre inverse de Boudouard :



Cette réaction est favorisée pour des températures inférieures à 700°C. Il est possible dans certains cas d'éliminer cette pollution au carbone par un traitement thermique ex-situ à 600°C. Cette méthode n'est malheureusement pas transposable aux verres tellurites dont les températures de cristallisation et de fusion sont plus faibles.

Wang *et al.* ont récemment réussi à éliminer la pollution au carbone de céramiques CaF₂ en utilisant une feuille de molybdène comme barrière physique de diffusion [31]. La feuille de graphite communément utilisée, est remplacée par une feuille de molybdène placée entre la poudre CaF₂ et la matrice graphite. Les photographies de la Figure II-6 montrent l'aspect de deux céramiques CaF₂ élaborées l'une en utilisant une feuille de graphite (a), et l'autre en utilisant une feuille de molybdène (b).

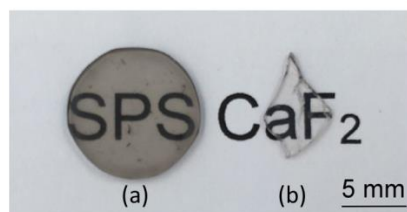


Figure II - 6 : Photographies des céramiques CaF₂ (épaisseur de 1 mm) élaborées par SPS avec une feuille de graphite (a) ou une feuille de molybdène (b) placée entre la matrice et l'échantillon [31].

L'échantillon densifié avec la feuille de graphite est gris et présente une transmission maximale à 1100 nm de 63%, alors que celui obtenu en utilisant une feuille de molybdène offre une transmission maximale de 86% (Figure II-7-a). De même dans l'UV à 300 nm, une nette augmentation de la transmission (8% à 54%) est observée avec l'utilisation du molybdène.



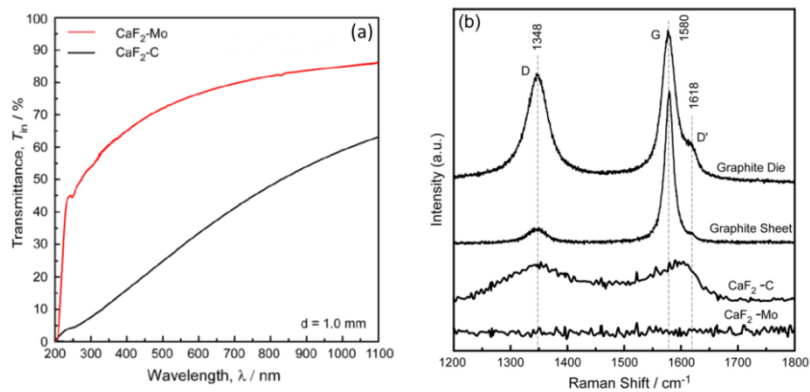


Figure II - 7 : (a) Transmission optique des céramiques CaF_2 obtenues par frittage SPS en utilisant une feuille de graphite (courbe noire) ou une feuille de molybdène (courbe rouge) placée entre la matrice et l'échantillon (b) Spectres Raman de la matrice graphite et de la feuille de graphite comparés aux céramiques SPS [31].

Les spectres Raman en Figure II-7-(b) mettent en évidence les bandes D et G du carbone à 1350 et 1600 cm^{-1} . La bande G traduit la présence de carbone sous forme graphitique et la largeur de la bande D renseigne sur le degré d'ordre de la structure [33]. Les bandes D et G sont présentes dans les céramiques SPS obtenues uniquement avec la feuille de graphite et non dans le cas du molybdène, prouvant ainsi l'efficacité du procédé face à la contamination par le carbone.

A. Bertrand *et al.* ont combiné l'utilisation d'une barrière physique en alumine et d'une étape de préfrittage de la poudre de verre avant le frittage par SPS afin de diminuer la porosité et ainsi limiter les chemins de diffusion du carbone [32]. Dans cette étude, la poudre de verre de composition $85 \text{ TeO}_2 - 15 \text{ WO}_3$ est traitée thermiquement dans un four à mouffles au-dessus de la T_g afin de la pré-densifier. En effet, grâce à l'élévation de température, la poudre de verre ramollit et flue, ce qui permet une certaine densification des préfrittés. Leur compacité est de 95%.

Deux tailles de poudres ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la granulométrie sur la pollution carbone ; une poudre qualifiée de fine ($d_{\text{médian}} = 5 \mu\text{m}$) et une poudre dite grossière ($d_{\text{médian}} = 165 \mu\text{m}$). Des verres SPS ont ainsi été élaborés à partir de ces deux poudres avec (Figure II-8 (c et e)) et sans (Figure II-8 (b et d)) barrière de diffusion en alumine.

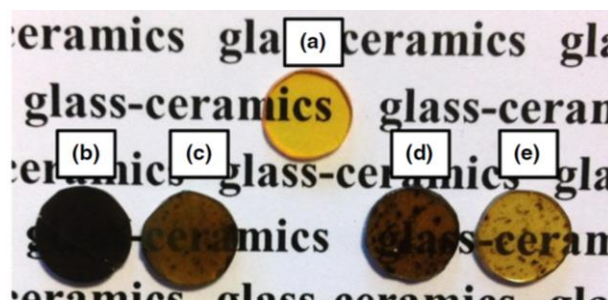


Figure II - 8 : Photographies (a) du verre élaboré par fusion/trempe, de verres SPS réalisés à partir de poudre fine sans (b) et avec (c) l'utilisation d'une barrière de diffusion du carbone, de même avec de la poudre grossière (d) et (e) [32].

L'ajout d'une étape de préfrittage à 350°C pendant 1h avant le frittage par SPS permet de réduire, de manière considérable la pollution au carbone comme illustré en Figure II-9.

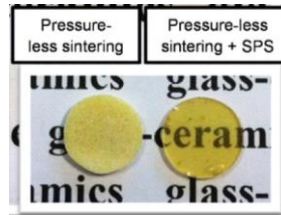


Figure II - 9 : Photographies d'un échantillon avant (gauche) et après (droite) SPS [32].

Après cette introduction bibliographique, nous allons nous intéresser à la première série de composites vitrocéramiques, c'est-à-dire ceux contenant des cristaux de LiNbO_3 (cristaux conduisant à la génération de seconde harmonique).

II-2 Vitrocéramiques composites dans le système $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ La}_2\text{O}_3$ contenant la phase LiNbO_3

L'objectif de cette partie est l'élaboration de composites vitrocéramiques contenant la phase ferroélectrique LiNbO_3 qui présente d'excellentes propriétés de SHG [34]. La voie utilisée est le co-frittage SPS d'une poudre de verre du système $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ La}_2\text{O}_3$ et de la poudre de cristaux.

II-2.1 Description de la phase cristalline LiNbO_3

Le niobate de lithium (LiNbO_3) est une phase ferroélectrique en dessous de sa température de Curie (1210°C) et est utilisé par exemple dans le secteur des télécommunications pour la conversion de fréquences et la modulation électro-optique [35]. La phase LiNbO_3 possède d'excellentes propriétés d'optique non-linéaires, notamment un signal de SHG environ 600-800 fois supérieur à celui du quartz [34].

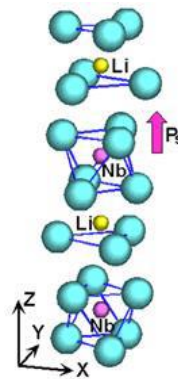


Figure II - 10 : Représentation schématique de la structure de LiNbO_3 [36].

La structure de la phase LiNbO_3 a été déterminée en 1966 [37], elle est de symétrie rhomboédrique (Figure II-10), de groupe d'espace $R3c$. La structure peut être aussi décrite comme une maille hexagonale constituée d'atomes d'oxygène formant l'empilement, de paramètres de maille $a = 5,148 \text{ \AA}$ et $c = 13,863 \text{ \AA}$. Les sites octaédriques sont occupés de manière ordonnée par un atome de lithium, un atome de niobium et un site vacant selon l'axe z créant un axe polaire à l'origine des propriétés ferroélectriques. La phase LiNbO_3 présente un indice de réfraction de 2,23 à $1 \mu\text{m}$ [12].

II-2.2 Choix du système $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ La}_2\text{O}_3$ (TWL)

Le choix du système vitreux est primordial. En effet afin de limiter la diffusion de la lumière et obtenir une vitrocéramique transparente, les indices de réfraction des cristaux et de la



matrice vitreuse doivent être proches (cf. Chapitre I). Nous avons donc choisi le système ternaire de composition $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ La}_2\text{O}_3$ car il possède un indice de réfraction de 2,09 (mesuré par ellipsométrie), ce qui n'est pas trop éloigné de celui de la phase LiNbO_3 qui est de 2,23 [12].

Il a été montré dans la littérature que l'ajout d'oxyde de lanthane La_2O_3 a pour effet d'augmenter la stabilité thermique des verres du système $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ [36]–[40].

Dorofeev *et al.* se sont intéressés aux verres de composition $69\text{TeO}_2\text{-}23\text{WO}_3\text{-}8\text{La}_2\text{O}_3$ (TWL) et $67,7\text{TeO}_2\text{-}22,45\text{WO}_3\text{-}7,85\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (TWLB) pour la fabrication de fibres optiques [41]. Les courbes DSC en Figure II-11 montrent l'absence de pics de cristallisation pour les verres contenant La_2O_3 (notés TWL et TWLB) à l'inverse du système $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ (noté TW) qui présente un pic exothermique de cristallisation autour de 520°C . Une augmentation de la T_g (370°C à 425°C) est également observée avec l'ajout d'oxyde de lanthane.

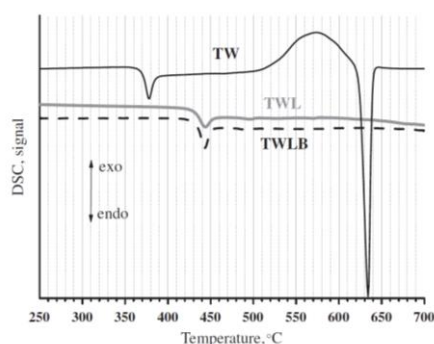


Figure II - 11 : Courbes DSC des verres des systèmes $75\text{TeO}_2\text{-}25\text{WO}_3$ (TW), $69\text{TeO}_2\text{-}23\text{WO}_3\text{-}8\text{La}_2\text{O}_3$ (TWL) et $67,7\text{TeO}_2\text{-}22,45\text{WO}_3\text{-}7,85\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (TWLB) [41].

Ceci a également été confirmé pour le verre $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ puisque l'analyse par DSC ne révèle aucun phénomène de cristallisation [39]. Kut'in a également montré la grande stabilité des verres $72\text{TeO}_2\text{-}24\text{WO}_3\text{-}4\text{La}_2\text{O}_3$ face à la cristallisation [42]. Les courbes DSC des verres massifs TWL avec des teneurs différentes en La_2O_3 (0, 2, 4, 6 et 8% mol) sont présentées en Figure II-12. Pour une teneur en oxyde de lanthane nulle ou inférieure à 4%, un pic de cristallisation est observé vers $510\text{-}520^\circ\text{C}$ et pour une teneur en La_2O_3 supérieure ou égale à 4%, aucun effet de cristallisation n'est détecté en DSC. L'ajout de La_2O_3 a également pour effet d'augmenter la T_g , en effet celle-ci passe d'environ 370°C (0% de La_2O_3) à 435°C (8% de La_2O_3).

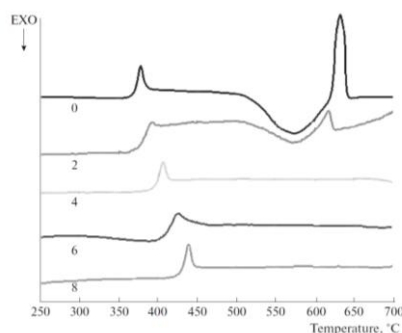


Figure II - 12 : Courbes DSC des verres du système TWL avec différentes concentrations molaires en La_2O_3 (0, 2, 4, 6 et 8%) [42].



Cependant, une tendance à la cristallisation est observée lorsque le verre de composition $72\text{TeO}_2\text{-}24\text{WO}_3\text{-}4\text{La}_2\text{O}_3$ est broyé. Les propriétés thermiques de quatre populations de poudre ont été étudiées par les auteurs (Figure II-13).

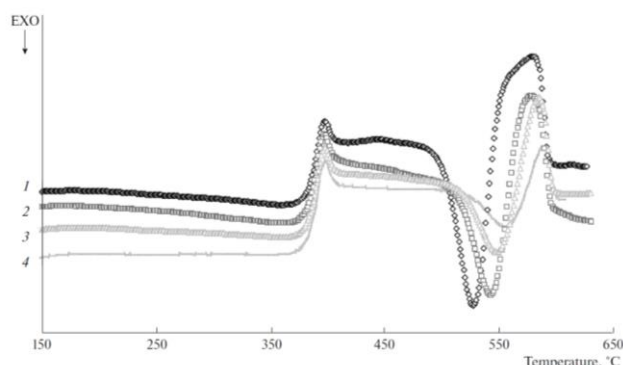


Figure II - 13 : Courbes DSC des quatre populations de poudres de verre TWL (1) 30 - 94 μm (2) 94 - 140 μm (3) 140 - 355 μm et (4) 355 - 450 μm [42].

Les caractéristiques thermiques des poudres sont résumées dans le Tableau II-1. Les poudres présentent une T_g similaire d'environ 375°C. Une diminution de la T_c , et donc une diminution de la stabilité thermique est observée lorsque la taille des grains de verre diminue. Cette observation est en accord avec le fait que sous forme pulvérulente la surface spécifique de la poudre et donc sa réactivité augmente. Il faut toutefois noter que même pour la plus petite granulométrie, la stabilité thermique du verre reste élevée $\Delta T = 125^\circ\text{C}$.

Tableau II - 1 : Caractéristiques thermiques des quatre populations de poudres de verre TWL. Données recueillies dans la publication [42].

N°	Taille des poudres	T_g	T_c	ΔT
1	30-94 μm	375	500	125
2	94-140 μm	375	510	135
3	140-355 μm	375	520	145
4	355-450 μm	375	530	155

Le système $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ semble donc avoir une bonne stabilité thermique même sous forme pulvérulente, et un indice de réfraction proche de celui de la phase LiNbO_3 ; c'est donc ce système qui a été choisi pour cette étude.

II-2.3 Frittage SPS de matériaux vitreux.

L'élaboration de verres et vitrocéramiques par frittage SPS de poudres de verre dépend de paramètres intrinsèques au matériau (granulométrie des poudres, l'état de surface des grains, ...) et des paramètres liés au frittage SPS (pression, température, temps de palier, ...). Une attention particulière sera donc portée à ces paramètres. La stratégie utilisée pour cette partie est d'élaborer, dans un premier temps, un verre transparent par SPS ayant une transparence la plus proche possible du verre élaboré par fusion/trempe qui nous servira de référence. Dans un deuxième temps, en se basant sur les conditions expérimentales précédemment optimisées pour le verre SPS, un composite vitrocéramique sera élaboré par co-frittage SPS de poudre de verre et de cristaux LiNbO_3 .



II-2.3.1 Synthèse de la poudre de verre et du verre massif $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$

Le verre de composition $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ est élaboré par fusion des précurseurs TeO_2 (99,9%, Todini), WO_3 (99,8%, Alfa Aesar) et La_2O_3 (99,9%, Strem Chemicals) à 850°C pendant 1h dans un creuset en platine. Le mélange en fusion est trempé à l'air entre deux plaques d'acier. La poudre de verre, obtenue par broyage manuel, est ensuite tamisée pour avoir deux populations de poudres de verre :

- Poudre qualifiée de « fine » : tamisée en-dessous de $50\ \mu\text{m}$
- Poudre qualifiée de « grossière » : tamisée entre $100\ \mu\text{m}$ et $250\ \mu\text{m}$

Ces deux populations de poudre seront utilisées pour étudier l'influence de la granulométrie de la poudre de verre sur la transparence des composites. Comme vu précédemment, A. Bertrand [17] a observé qu'une meilleure transparence était obtenue pour des verres SPS $85\ \text{TeO}_2 - 15\ \text{WO}_3$ réalisés à partir de poudre grossière comparativement à ceux obtenus à partir de la poudre fine, car les chemins de diffusion du carbone sont notamment plus nombreux dans le cas de la poudre fine.

Par ailleurs, comme vu au chapitre I, afin de limiter les phénomènes de diffusion de la lumière et ainsi obtenir des vitrocéramiques les plus transparentes possibles, la taille des cristaux doit être petite devant la longueur d'onde de la lumière incidente. Une réduction de la taille de la poudre de LiNbO_3 sera donc entreprise par broyage planétaire au préalable, avant l'élaboration des composites à partir des poudres de verre fine et grossière.

Dans le cas de la poudre fine, un co-broyage des poudres de verre et de cristaux sera effectué afin de mélanger intimement les deux poudres et réduire une fois de plus la taille des cristaux. Ce co-broyage ne sera pas possible dans le cas de la poudre grossière, car cela transformerait la poudre de verre grossière en poudre de verre fine.

Deux stratégies seront donc envisagées pour l'élaboration des composites vitrocéramiques :

- A partir de poudre de verre fine, en co-broyant la poudre de verre et la poudre de cristaux de LiNbO_3
- A partir de poudre de verre grossière en mélangeant manuellement et précautionneusement la poudre de verre et la poudre de cristaux, sans étape de broyage afin de conserver la granulométrie de la poudre de verre

La distribution granulométrique des poudres fine et grossière a été mesurée par granulométrie laser (données non présentées ici). La poudre de verre grossière présente un diamètre médian de $232\ \mu\text{m}$ et la fine un diamètre de $20\ \mu\text{m}$.

Un verre massif a également été préparé par fusion/trempe afin de servir de référence pour les comparaisons avec les verres re-densifiés par SPS. Le mélange des précurseurs est fondu à 850°C , puis coulé dans un moule en laiton préchauffé à 420°C . Le verre est recuit mécaniquement à 420°C pendant 3h avec un retour lent (5h) à température ambiante, afin de libérer les éventuelles contraintes mécaniques accumulées lors de la trempe.

Afin de déterminer la stabilité thermique du verre $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$, des analyses DSC ont été effectuées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'air (Figure II-14) sur le verre massif, la poudre de verre grossière et sur la poudre de verre fine.



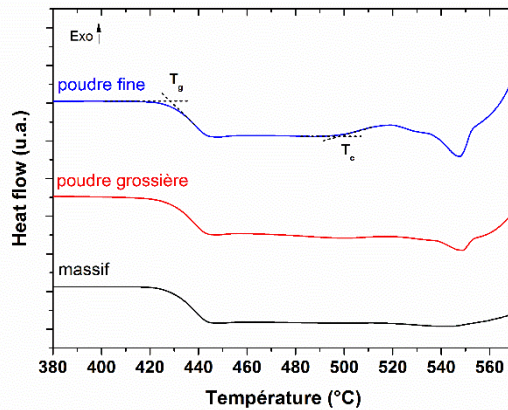


Figure II - 14 : Courbes DSC réalisées sur le verre $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ La}_2\text{O}_3$ sous forme massive, sous forme de poudre grossière et de poudre fine.

D'après les courbes DSC, la température de transition vitreuse T_g est d'environ 430°C pour les trois échantillons, ce qui est classique puisque la T_g n'est pas impactée par la granulométrie de l'échantillon. Le verre sous forme massive ou bien sous forme de poudre grossière ne semblent pas présenter d'effets exothermiques avant 550°C , ce qui équivaut à une grande stabilité thermique d'environ 120°C . Le début d'un phénomène exothermique de faible intensité semble en revanche visible sur les courbes de la poudre fine à plus basse température (vers 500°C). La réduction de la granulométrie du verre engendre une diminution de la température de cristallisation du verre, ce qui est le signe d'une nucléation inhomogène, conduisant à une cristallisation surfacique.

II-2.3.2 Frittage SPS à partir de la poudre de verre fine

L'ensemble des essais SPS (pour les deux granulométries de poudre – cf. récapitulatif en annexe 1) a été réalisé dans des matrices en graphite de 8 mm de diamètre en utilisant du papyex placé sur la paroi interne de la matrice ainsi qu'entre l'échantillon et les pistons. L'atmosphère utilisée est l'argon, car les températures employées sont supérieures à 400°C , température pour laquelle les éléments du SPS en graphite s'oxydent en présence d'air.

Pour la poudre fine, le cycle présenté en Figure II-15, a été utilisé. Il est composé d'une montée en température en 6 min, un palier en température de 1 min et une descente en température en 5 min. Une pression de 50 MPa (correspondant à une force de 2,5 kN appliquée sur une matrice de 8 mm de diamètre) est appliquée et relâchée à froid en 1 minute. Une masse de 0,1g de poudre d'alumine est placée de part et d'autre de l'échantillon afin de limiter la diffusion du carbone.



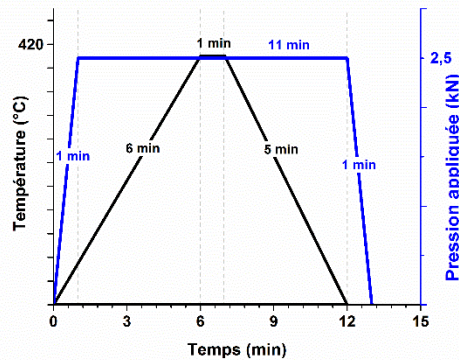


Figure II - 15 : Cycle SPS utilisé lors de la densification de la poudre de verre fine.

Effet du lavage à l'éthanol

L'étape de broyage du verre crée des débris submicroniques visibles à la surface des grains de poudre de verre. Ces débris pouvant favoriser la nucléation aux interfaces des grains, il est donc préférable de les éliminer. A. Bertrand *et al.* ont montré qu'une étape de « lavage » de la poudre dans un bain d'éthanol permettait d'éliminer ces débris de verre, améliorant ainsi la transparence finale des verres SPS [17]. Le « lavage » à l'éthanol consiste à placer dans un bain à ultrasons de la poudre de verre dans un bécher rempli d'éthanol. Après 5 minutes d'ultrasons, le surnageant contenant les particules de verre les plus fines, est vidé ; l'opération est répétée jusqu'à obtenir une solution limpide. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 90°C pendant 6h. Deux échantillons SPS ont été élaborés dans les mêmes conditions (430°C - 1 minute ; 50 MPa) en utilisant une poudre « lavée » et « non lavée ». Leurs densités sont proches, 5,96 (non lavée) et 5,97 (lavée), ce qui correspond respectivement à une compacité de 99,7% et 99,8%. La compacité est calculée en utilisant comme densité théorique, la densité du verre obtenu par fusion/trempe qui nous sert de référence.

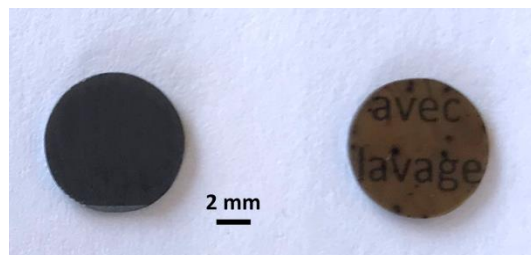


Figure II - 16 : Photographies de deux échantillons SPS (430°C - 1 minute ; 50 MPa) élaborés à partir de poudre fine non lavée (gauche) et lavée (droite).

Une nette amélioration de l'aspect de l'échantillon est observée avec l'étape de nettoyage de la poudre, comme le montre la photographie en Figure II-16. En effet, le verre SPS élaboré à partir de poudre non lavée est complètement noir et opaque, alors que le verre SPS obtenu avec la poudre lavée est plus transparent avec des taches noires. Le lavage de la poudre a donc été réalisé avant chaque essai SPS.

Effet du préfrittage

A. Bertrand *et al.* ont montré qu'une étape de préfrittage avant SPS permettait de fermer la porosité restreignant les chemins de diffusion du carbone. Dans la même optique, nous



avons entrepris une étape de préfrittage. Une masse de 0,5g de poudre de verre fine a été traitée thermiquement dans un four sous air dans un creuset en platine pendant 1h à différentes températures au-dessus de la T_g (430°C). Les diagrammes de diffraction correspondants sont présentés en Figure II-17.

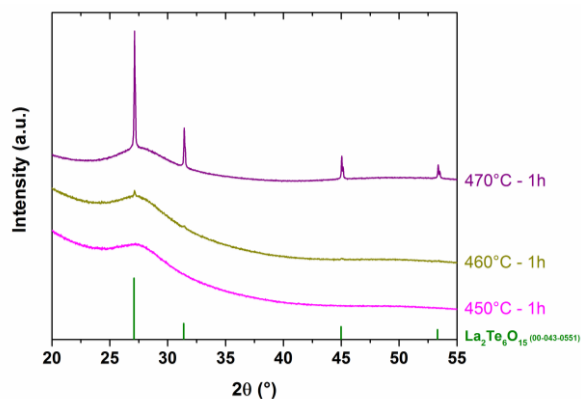


Figure II - 17 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur des préfrittés obtenus par traitement thermique du verre pendant 1h à différentes températures.

La tenue mécanique des préfrittés s’améliore avec l’augmentation de la température de préfrittage et la cristallisation de la phase cubique $\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ est observée dès 460°C. Cette phase a déjà été observée dans la littérature, en surface de verre du système $\text{TeO}_2\text{-BaO-La}_2\text{O}_3$ [43] et est associée par M. Trömel *et al.* à une phase de type « anti-verre » [44]. La température de préfrittage ne doit donc pas excéder 450°C pour ne pas dévitrifier le verre.

Afin d’optimiser le temps de palier, des traitements thermiques à 450°C pendant un temps de palier variable ont donc été effectués. Les diffractogrammes des rayons X associés aux différents temps de préfrittage sont illustrés en Figure II-18.

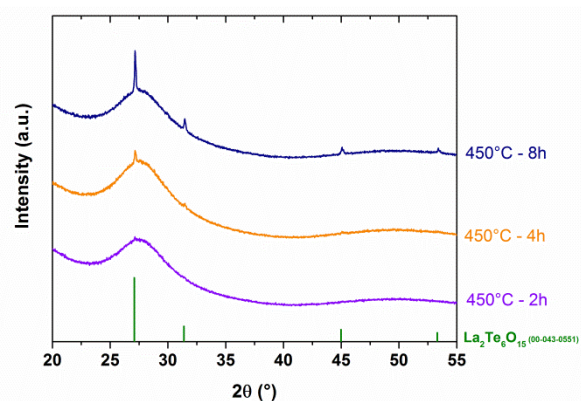


Figure II - 18 : Diffractogrammes des rayons X collectés sur les échantillons préfrittés obtenus par traitement thermique du verre à 450°C à différents temps de palier.

La phase cubique $\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ apparaît au bout de 2h à 450°C. Le temps de préfrittage ne devra donc pas dépasser 1h à 450°C. Des mesures DSC (Figure II-19) ont alors été effectuées sur les préfrittés afin de déceler, via le décalage du pic de cristallisation, la présence d’éventuels nucléis qui se seraient formés lors du préfrittage. Le but étant bien entendu de minimiser le plus possible la formation de nucléis afin d’éviter la dévitrification ultérieure de la matrice vitreuse lors des essais SPS.



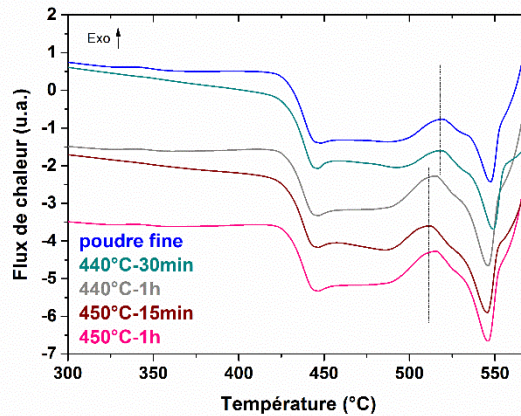


Figure II - 19 : Courbes DSC des échantillons préfrittés réalisés à 450°C et à 440°C.

Comparé à la poudre fine de départ (courbe bleue de la Figure 19), un léger décalage (7°C) du pic de cristallisation vers les basses températures est observé pour les préfrittés réalisés à 450°C, quel que soit le temps de palier (de 15 à 60 minutes). Ceci peut être corrélé à la présence éventuelle de nucléis. Ainsi, la température de préfrittage a été diminuée. Un traitement thermique à 440°C pendant 30 minutes a donc été testé. Aucun décalage du pic de cristallisation n'est observé pour ce traitement thermique, alors que c'est le cas après 1h à 440°C. Un traitement de 30 minutes à 440°C a donc été retenu pour préfritter les échantillons vitreux.

Des essais SPS (440°C - 1 minute ; 50 MPa) ont été conduits avec une poudre non préfrittée et une poudre préfrittée à 440°C pendant 30 minutes. La transmission optique des verres SPS (Figure II-20) est comparée à celle du verre élaboré par fusion/trempe qui nous sert de référence, et où la transmission atteint au maximum 78%.

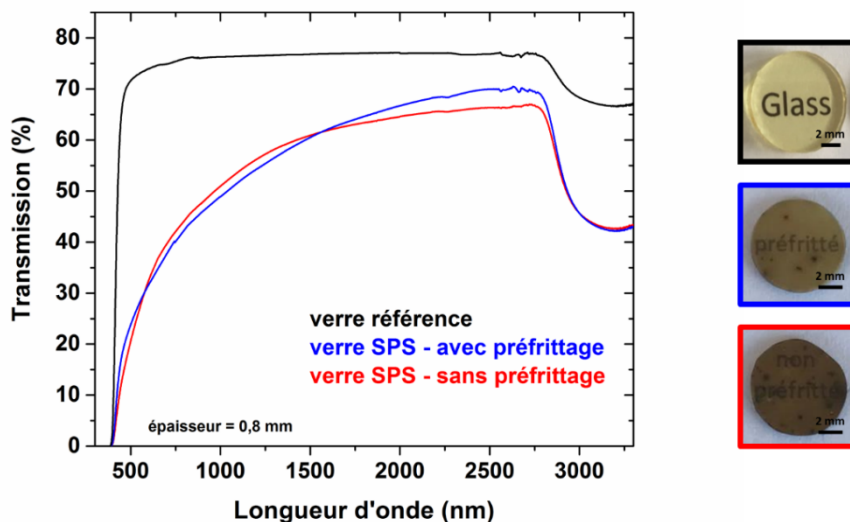


Figure II - 20 : Courbes de transmission optique des verres SPS (440°C - 1 minute ; 50 MPa) élaborés à partir de poudre fine non préfrittée et préfrittée à 440°C pendant 30 minutes, comparées à celle du verre référence.

Remarque : Les mesures de transmission optique ont systématiquement été réalisées sur des échantillons polis.



Visuellement, l'échantillon préfritté (courbe bleue Figure II-20) semble moins sombre que celui non préfritté (courbe rouge). On note également une diminution du nombre de taches noires et l'échantillon est plus clair. Aux incertitudes de mesure près, les densités des échantillons sont équivalentes, 5,97 (non préfritté) et 5,94 (préfritté). Les compacités associées étant de 99,8% et 99,3%, la densification est donc quasiment totale. De plus, le verre SPS obtenu à partir de poudre préfrittée atteint une transmission légèrement supérieure dans la zone 1500 - 2800 nm et, aux incertitudes de mesure près, les courbes sont très similaires dans la zone 300-1500 nm. Une chute de la transmission est observée pour les deux courbes dans la région 300 – 2000 nm, cette diminution est causée principalement par la pollution au carbone. La bande d'absorption large autour de 3000 nm correspond aux groupements OH présents dans les verres.

Par ailleurs, la valeur de l'indice de réfraction de ce verre, mesuré à 800 nm par ellipsométrie, est de 2,09; ce qui correspond à une transmission maximale d'environ 78%. Ceci est en accord avec la transmission mesurée pour le verre obtenu par fusion/trempe (courbe noire de la Figure II-20). Cette transmission servira de référence pour cette étude.

Remarque :

La valeur de 78% a été calculée à partir de la formule évoquée au chapitre I :

$$T_{max} = \frac{2n}{n^2 + 1}$$

L'absence de cristallinité des échantillons a été confirmée par diffraction des rayons X. Aucun pic de diffraction n'est détecté et les échantillons SPS présentent le même type de diffractogramme (halo diffus) que le verre de référence élaboré par fusion/trempe (Figure II-21), attestant du caractère amorphe de ces matériaux. L'étape de préfrittage a donc été conservée pour la suite des essais SPS.

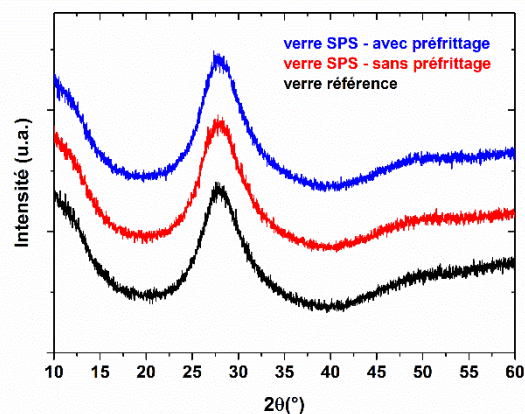


Figure II - 21 : Diagrammes de diffraction des rayons X du verre de référence et des verres SPS réalisés à partir de poudre non préfrittée et préfrittée.

Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale, différentes températures de frittage ont été testées au SPS (poudre préfrittée ; 1 minute de palier ; 50 MPa). Les essais SPS conduits à des températures inférieures à 420°C n'étaient pas assez densifiés, seuls les essais



conduits à 420°C et 430°C sont donc présentés ici. Les photographies des échantillons ainsi que leurs courbes de transmission sont montrées en Figure II-22. Les deux échantillons présentent une densité équivalente, 5,97 (420°C) et 5,96 (430°C) et des compacités élevées 99,8% et 99,7%. L'échantillon élaboré à 420°C présente un aspect moins grisâtre et une transmission supérieure aux autres échantillons SPS. Il atteint une transmission maximale de 72 % à 2600 nm, ce qui reste encore inférieure à la transmission du verre référence qui est de 78%. La pollution au carbone reste encore trop importante. Aucune phase cristalline n'est décelée par diffraction des rayons X (données non présentées ici). Une température de 420°C a donc été retenue pour la suite.

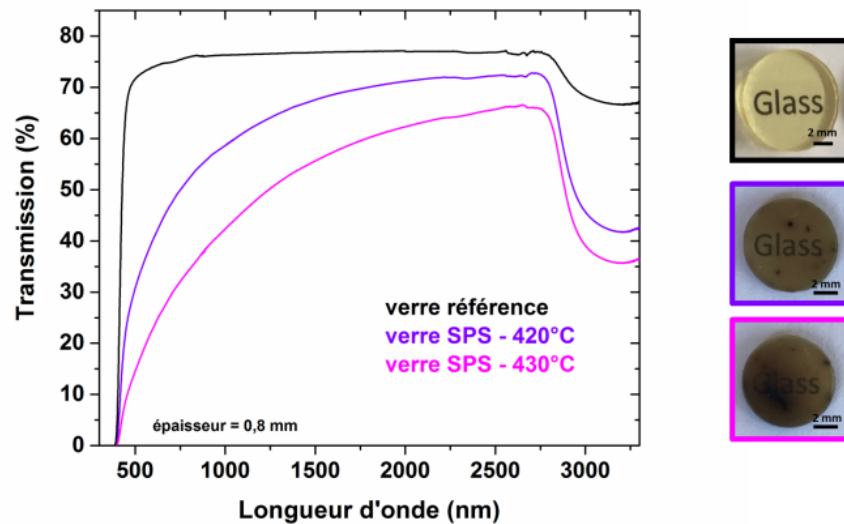


Figure II - 22 : Courbes de transmission optique des verres SPS (1 minute de palier ; 50 MPa) élaborés à différentes températures à partir de poudre de verre fine lavée et préfrittée.

Les paramètres retenus pour la poudre fine sont donc un lavage de la poudre de verre à l'éthanol, un préfrittage à 440°C pendant 30 minutes et un frittage SPS à 420°C pendant 1 minute sous 50 MPa.

Afin d'étudier l'impact de la granulométrie de la poudre de verre sur la transparence des verres SPS, une optimisation des paramètres a également été réalisée dans le cas de la poudre grossière.

II-2.3.3 Frittage SPS à partir de la poudre de verre grossière

Les premiers essais SPS (1 minute de palier ; 50 MPa) ont été conduits sous argon à 50 MPa en utilisant le même cycle que celui utilisé pour la densification de la poudre fine. Les échantillons élaborés sont fissurés et quasiment opaques. Deux nouveaux cycles SPS (cycles 1 et 2) ont donc été utilisés : le cycle 1 (Figure II-23) est composé d'une montée en température en 6 minutes jusqu'à 440°C, un palier de 1 minute et un retour à température ambiante en 3 minutes. La pression est appliquée et relâchée à froid. Le cycle 2 est identique au cycle 1 sauf que la pression est relâchée à chaud.



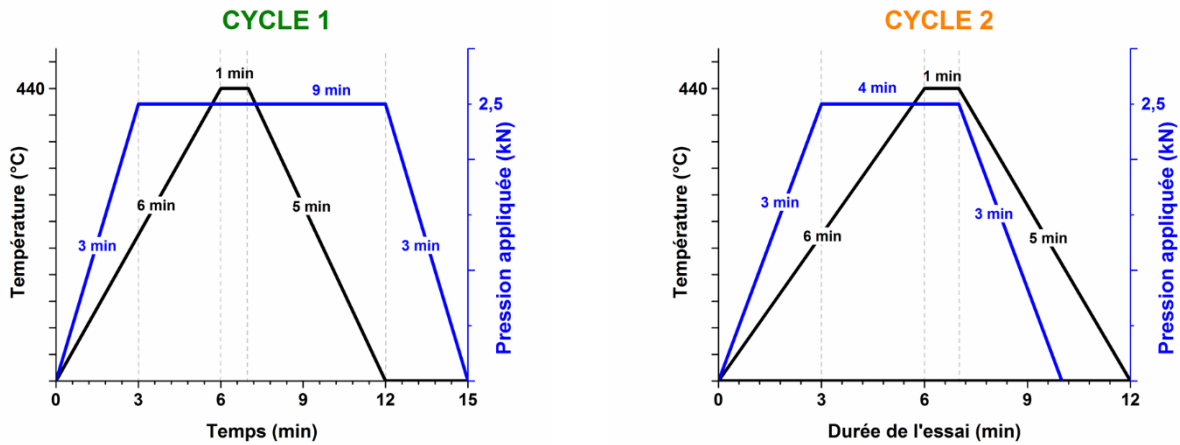


Figure II - 23 : Cycles SPS utilisés lors des essais de densification par SPS de poudre grossière.

Les échantillons élaborés avec le cycle 1 sont fissurés et quasiment opaques, comme le montre la valeur de la transmission optique en Figure II-24. Ils présentent également une compacité de seulement 91,8%. Des échantillons non fissurés et transparents sont obtenus avec le cycle 2, la transmission atteint alors environ 60% à 2500 nm. La fissuration des échantillons peut alors probablement s'expliquer par le relâchement de la pression effectué à froid. De plus, la densité de l'échantillon élaboré avec le cycle 2 (5,94) est supérieure à celle de l'échantillon obtenu avec le cycle 1 (5,49). Le cycle 2 a donc été retenu pour la suite de l'étude. Une forte diffusion de la lumière est observée dans la gamme de longueur d'onde 500 - 2000 nm par rapport à la transmission du verre de référence, due à la contamination au carbone. L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé la nature amorphe des échantillons SPS (non montré ici).

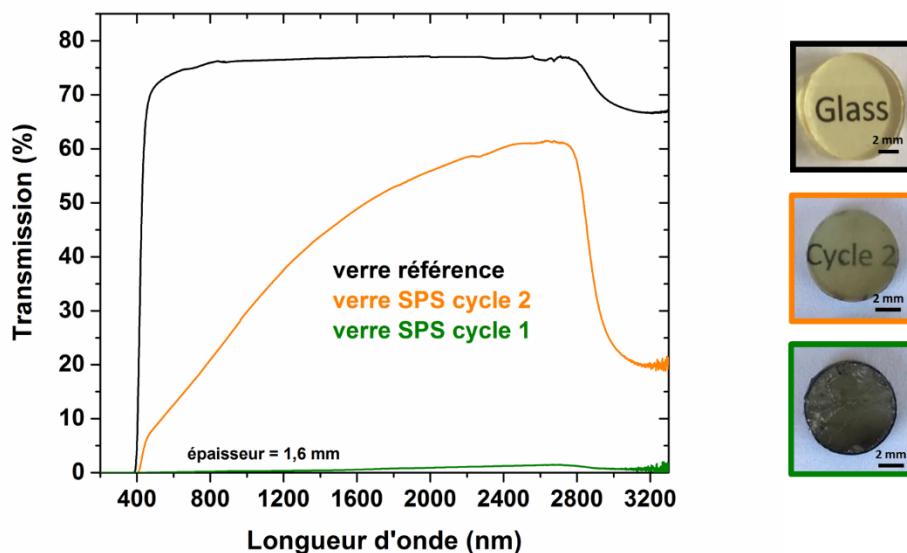


Figure II - 24 : Courbes de transmission optique et photographies du verre de référence et des échantillons SPS (1 minute de palier ; 50 MPa) obtenus avec les cycles 1 et 2 à 440°C.

Remarque : Il est à noter que l'épaisseur des échantillons est ici beaucoup plus élevée que dans le cas de la poudre fine. Une comparaison des courbes de transmission optique à épaisseur égale est faite au paragraphe « Effet de la granulométrie de la poudre ».



Effet du lavage à l'éthanol

De manière surprenante, les essais SPS conduits en partant de poudre grossière nettoyée ont conduit à des échantillons complètement cassés. Dans le cas de poudre de verre grossière, nous avons donc choisi de ne pas utiliser d'étape de nettoyage de la poudre de verre. Les débris de verre submicroniques présents dans la poudre de verre non lavée commencent peut-être à se densifier au SPS, en premier, à plus basse température que les grains de poudre plus gros. Cela crée peut-être des jonctions (cf. Chapitre I) entre les gros grains de verre fournissant une meilleure tenue mécanique au verre final. La présence de ces débris de verre dans la poudre grossière non lavée n'a toutefois pas induit de cristallisation dans les verres SPS.

Effet de la présence/absence d'une barrière en alumine

Afin de diminuer la contamination par le carbone, un lit de poudre d'alumine a été mis de part et d'autre de la poudre de verre pour jouer le rôle de barrière physique de diffusion du carbone. Des essais SPS ont été menés avec et sans Al_2O_3 à 440°C pendant 1 minute sous 50 MPa. Les photographies et les transmissions optiques des échantillons sont présentées en Figure II-25. En présence d'alumine, la couleur de l'échantillon semble se rapprocher de celle du verre élaboré par fusion/trempe. En effet, l'échantillon sans Al_2O_3 est plus sombre. Les compacités des échantillons sont plutôt élevées et très proches : 99,3% (avec alumine) et 99,2% (sans alumine). Une transmission maximale de 60% est atteinte à 2400 nm. Cependant, la diffusion de la lumière aux basses longueurs d'onde est plus marquée, dans le cas où une barrière physique a été utilisée. On peut supposer que la poudre d'alumine a pour effet de diminuer la pression réellement ressentie par la poudre de verre lors du frittage. La poudre d'alumine n'a donc pas été utilisée pour la suite de l'étude. Aucune dévitrification n'a été détectée par diffraction des rayons X sur les échantillons SPS.

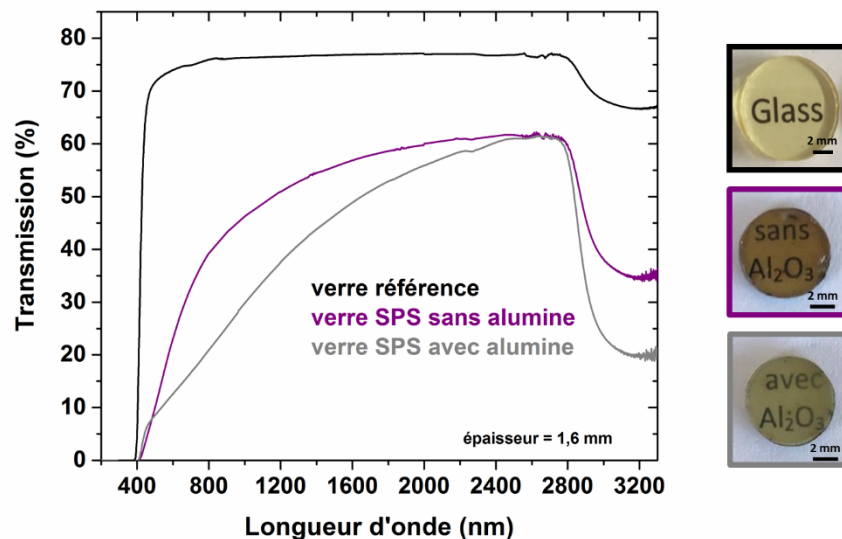


Figure II - 25 : Spectres de transmission optique et photographies du verre référence et des échantillons SPS (440°C - 1 minute ; 50 MPa) : effet d'une barrière physique en alumine.

Effet de la température de palier

Afin de déterminer la température optimale permettant d'obtenir la meilleure transparence, des essais SPS (palier de 1 minute ; 50 MPa ; sans alumine) ont été réalisés à différentes



températures supérieures à la T_g . Les photographies et transmissions optiques sont illustrées en Figure II-26.

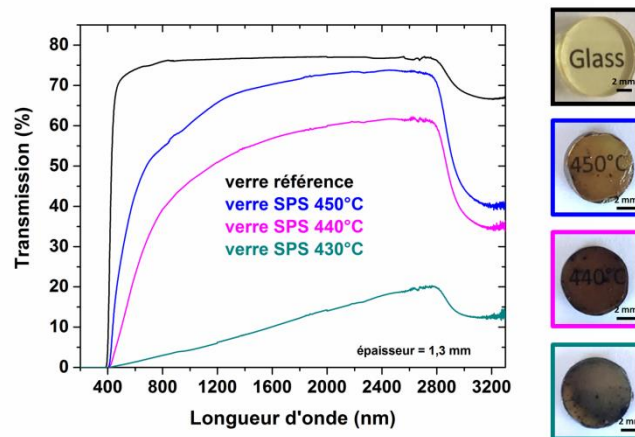


Figure II - 26 : Courbes de transmission optique et photographies des échantillons SPS (palier de 1 minute ; 50 MPa) à différentes températures de frittage, comparées au verre "référence".

L'opacité de l'échantillon obtenu à 430°C montre que cette température n'est pas suffisante pour densifier totalement la poudre de verre. En effet la compacité de cet échantillon n'est que de 94,5 %, alors que les deux autres échantillons ont une compacité de 99,2%. La transmission optique associée n'atteint que 20%, alors qu'une transmission de 60% et 74% est atteinte pour les échantillons réalisés respectivement à 440°C et 450°C. Les échantillons sont très sombres en raison de la contamination au carbone, ce qui impacte la transparence, empêchant la transmission d'atteindre celle du verre de référence dans toute la gamme de longueur d'onde (300-3300 nm). Les diagrammes de diffraction des échantillons SPS ne montrent, encore une fois, aucune dévitrification des verres.

Effet du préfrittage

L'acquisition d'une matrice acier de 8 mm de diamètre a permis de précompacter à froid la poudre de verre avant préfrittage à T_g+10 , soit 440°C pendant 30 minutes. Sans cette étape de précompaction à froid, les préfrittés n'ont pas une tenue mécanique suffisante permettant leur manipulation.

Deux échantillons ont été densifiés par frittage SPS (450°C - 1 minute ; 50 MPa) avec et sans étape de préfrittage (Figure II-27). L'échantillon préfritté (courbe rouge Figure II-27) est moins sombre que celui non préfritté (courbe bleue). Les compacités des échantillons sont élevées avec 99,3% (avec préfrittage) et 99,7% (sans préfrittage). La transmission de l'échantillon préfritté est beaucoup plus élevée avec une transmission de 72% contre 54%. Les compacités étant proches, l'écart de transmission s'explique principalement par la pollution au carbone.



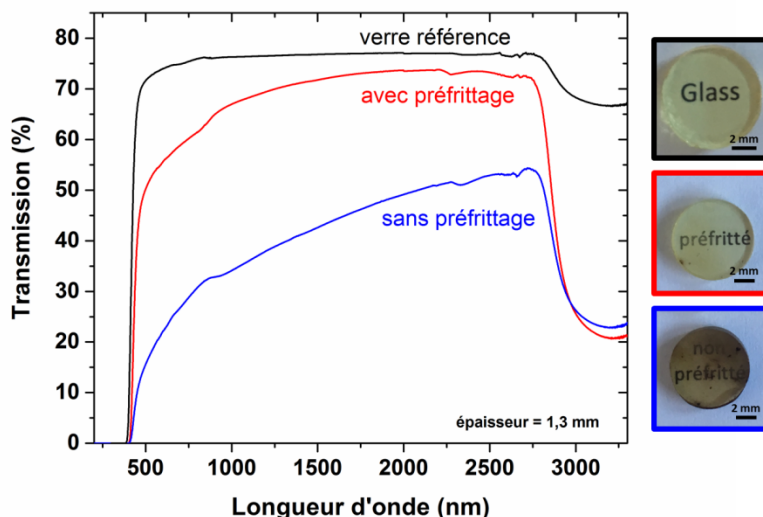


Figure II - 27 : Courbes de transmissions et photographies des échantillons SPS (450°C - 1 minute ; 50 MPa) avec et sans étape de préfrittage, comparées au verre "référence".

Les paramètres retenus pour la poudre grossière sont donc un préfrittage de la poudre de verre à 440°C pendant 30 minutes et un frittage SPS à 450°C pendant 1 minute sous 50 MPa.

II-2.3.4 Effet de la granulométrie de la poudre

Les deux populations de poudres conduisent à des verres de densités élevées, 5,97 (fine) et 5,94 (grossière). Une comparaison de la transmission optique des verres SPS obtenus à partir de poudre grossière et de poudre fine est présentée en Figure II-28.

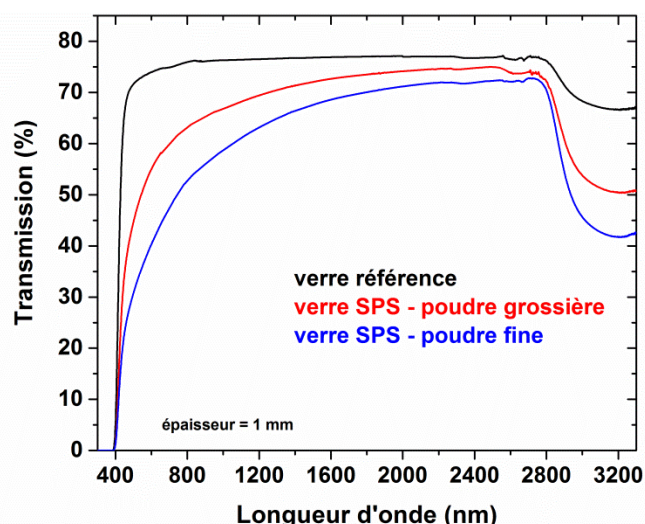


Figure II - 28 : Comparaison des courbes de transmission des verres SPS : effet de la granulométrie de la poudre de verre.

La bande des groupements OH est observée pour les deux courbes vers 3200 nm. Une diffusion de la lumière dans la zone 400-1600 nm est observée pour les deux granulométries de poudre, mais est plus prononcée dans le cas de la poudre fine. La transmission maximale atteinte vers 2500-2600 nm par le verre SPS obtenu à partir de poudre grossière (74%) est



quasiment égale à celle du verre référence (78%). Une meilleure transparence est donc obtenue en partant d'une poudre grossière. Les chemins de diffusion du carbone étant moins nombreux dans le cas de la poudre grossière, la pollution carbone est probablement moins importante.

Afin de s'affranchir du problème de pollution lié au carbone, des verres du même système ont été élaborés par frittage HP (Hot Pressing), en environnement non graphitique (matrice acier).

II-2.4 Frittage en environnement non graphitique

Cette étude s'inscrit dans une collaboration entre le laboratoire IRCER et le centre de recherche CREOL (Center for Research and Education in Optics and Lasers) situé à Orlando aux Etats-Unis, au sein duquel deux étudiantes ingénieures (Léna Roumiguier et Justine Benghozi-Bouvrande) de l'Université de Limoges ont effectué leur stage de fin d'études. Le but est ici de comparer la densification du verre de composition $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ dans un environnement graphitique (SPS-IRCER) avec le pressage à chaud (HP : Hot Pressing) dans un environnement non graphitique. L'ensemble des essais HP ont été conduits à partir de poudre grossière identique à celle utilisée au SPS. En effet, la poudre de verre grossière utilisée pour les essais de pressage à chaud (HP) a été préparée au préalable au laboratoire IRCER.

II-2.4.1 Technique de pressage à chaud

La presse à chaud utilisée dans cette étude comprend une matrice en acier et un dispositif de chauffage résistif placé dans une enceinte étanche couplé à une presse hydraulique (Figure II-29) [45]. Un thermocouple, inséré dans la paroi de la matrice, mesure la température pendant le processus de frittage et un capteur électrique (LVDT, pour Linéaire Variable Différentiel Transformer) enregistre le déplacement du piston.

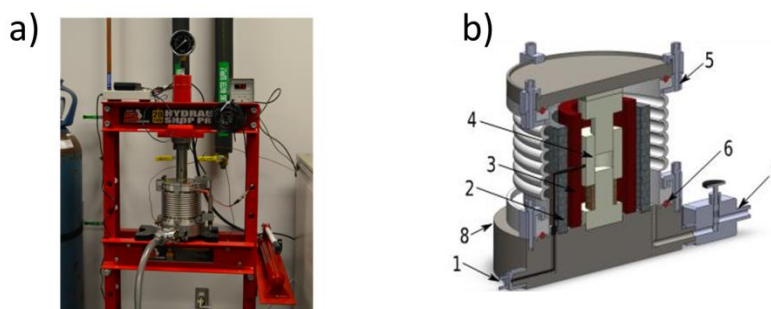


Figure II - 29 : a) La chambre de pressage montée sur un châssis de pressage hydraulique. b) Vue schématique de l'intérieur de la chambre avec 1/ thermocouple, 2/ isolation en laine de verre, 3/ appareil de chauffage, 4/ matrice, 5/ pince, 6/ joint, 7/ vanne de vide et 8/ alimentation électrique [45].

Le temps de palier et la nature de l'atmosphère peuvent être choisis (par exemple, air, vide, argon, azote) et les conditions de frittage accessibles à cet équipement sont :

- Température < 800°C
- Pression < 100 MPa
- Vitesses de chauffage et de refroidissement > 15°C/min



II-2.4.2 Elaboration de verres 70TeO₂-20WO₃-10La₂O₃ par pressage à chaud

L'ensemble des essais HP a été réalisé sous flux continu d'argon en utilisant une pression de 50 MPa. La poudre de verre grossière (environ 3g) est chargée dans une matrice en acier inoxydable (19 mm de diamètre intérieur et 50 mm de hauteur) entre deux pistons en acier mobiles. La pression est appliquée lorsque la température de palier est atteinte, et elle est maintenue pendant tout le processus. Les vitesses de chauffage et de refroidissement ont été respectivement de 500°C/h et 200°C/h, ce qui équivaut à une durée de 1h et 2h30 en considérant une température de 450°C.

Afin de faciliter le démoulage des échantillons, un revêtement de nitrure de bore a été appliqué, avant chaque essai, à l'intérieur de la matrice et est ensuite soumis à un traitement thermique à 500°C pendant 2 heures pour éliminer les liants organiques avant de remplir la matrice de poudre de verre. L'utilisation du papyex est exclue pour prévenir la contamination par le carbone. Même en présence de nitrure de bore, un recuit mécanique de la matrice est nécessaire pour pouvoir retirer l'échantillon sans le casser. Le recuit mécanique post-frittage est effectué à 400°C pendant 24h dans un four tubulaire avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 100°C/h.

La photographie (Figure II-30-a) d'un échantillon obtenu au HP (450°C – 12 minutes ; 50 MPa) montre que celui-ci est transparent, mais il présente des inclusions noires dispersées dans le volume de l'échantillon. Ces inclusions peuvent provenir de particules de nitrure de bore qui se détachent du revêtement de la matrice pendant le chargement et le compactage initial de la poudre.

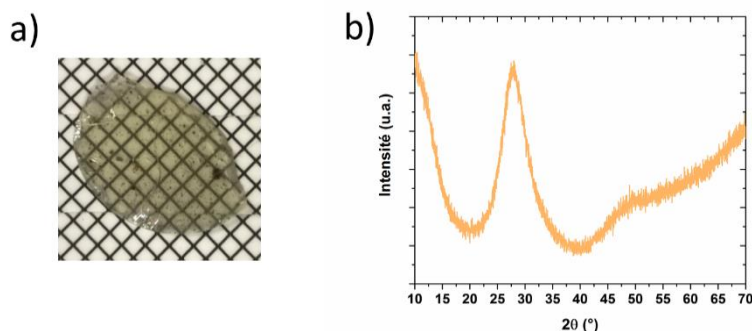


Figure II - 30 : a) Photographie (quadrillage : 1 mm²) et b) Diagramme de diffraction de l'échantillon obtenu au HP à 450°C pendant 12 minutes sous 50 MPa.

Une analyse par diffraction des rayons X (Figure II-30-b) réalisée sur l'échantillon fritté a permis de vérifier qu'aucune cristallisation ne s'était produite. Afin de déterminer la nature des taches noires, des mesures par spectroscopie Raman (Figure II-31) ont été effectuées sur le verre élaboré au HP et comparées avec les spectres Raman enregistrés sur du papyex® et du nitrure de bore. Le laser de longueur d'onde 514,8 nm est focalisé dans l'échantillon avec un objectif x10. La durée d'acquisition des spectres est de 20 secondes et la gamme spectrale est comprise entre 1300 et 1700 cm⁻¹.



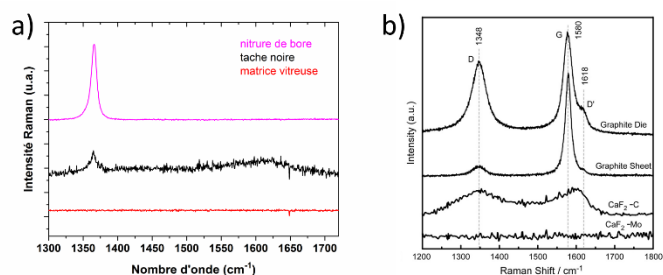


Figure II - 31 : Spectres Raman enregistrés sur le verre obtenu par HP, le nitrure de bore et le papyex®.

Le spectre Raman collecté au niveau d'une tache noire (courbe noire sur la Figure II-31) présente une bande fine vers 1362 cm^{-1} ainsi qu'une bande large vers $1550\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$. La bande fine peut être associée à la bande du nitrure de bore vers 1364 cm^{-1} . La bande large correspond aux bandes G et D' du carbone situées à 1580 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} (Figure II-31-b). La légère pollution au carbone est surprenante puisqu'à l'inverse du SPS les éléments du HP ne sont pas en graphite. Cette pollution carbone pourrait peut-être provenir du CO_2 absorbé par la poudre de verre avant l'essai HP et/ou du carbone de la matrice acier, mais ces hypothèses restent à confirmer. La pollution au nitrure de bore est nettement visible et plus prévisible puisqu'un revêtement au nitrure de bore est utilisé.

Les verres élaborés par HP ont une densité (5,92) proche de celle des verres SPS (5,94). La transmission optique (Figure II-32) du verre élaboré par HP a été comparée à celle du verre SPS obtenu à partir de poudre grossière. Le niveau de transmission du verre HP, dans la gamme $600\text{-}2800\text{ nm}$, est inférieur à celui du verre référence avec un écart d'environ 12%. Cet écart peut s'expliquer par la présence des inclusions de nitrure de bore (principalement), voire de carbone, qui sont beaucoup plus grandes (agglomération) que la longueur d'onde incidente, ce qui réduit la transmission sur toute la plage de longueur d'onde. La pollution carbone est globalement plus diffuse (chimiquement) au sein du verre SPS par rapport au verre HP, ce qui pourrait expliquer que le seuil de transmission (lié à la largeur de la bande interdite) soit plus abrupt dans le cas du verre HP. La bande d'absorption vers 3200 nm liée aux groupements OH est présente dans tous les échantillons (SPS et HP).

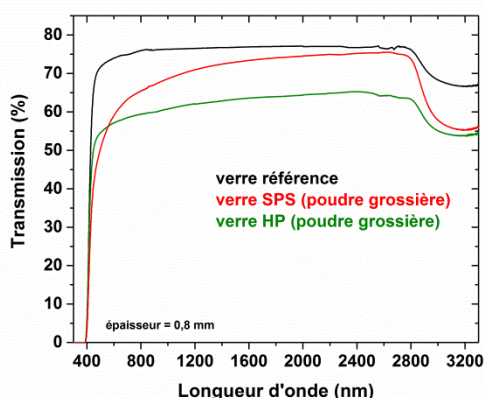


Figure II - 32 : Comparaison des courbes de transmission optique du verre HP, du verre SPS et du verre référence.



Le pressage à chaud, dans un environnement non graphitique, semble donc rencontrer également des problèmes de contamination, comme dans le cas de la densification par SPS. Par ailleurs, des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés. Une autre voie de densification par simili pressage isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressing) est donc en cours d'étude au CREOL. Afin de résoudre les problèmes de pollution, un enrobage de l'échantillon avec de la poudre de chlorure de potassium (KCl) a été utilisé (Figure II-33 a et b). La poudre de KCl se transforme en céramique transparente au cours du pressage et peut être facilement enlevée après frittage, par simple dissolution dans l'eau. Une diminution de la quantité d'inclusions est nettement observée comme le montre la photographie d'un essai test en Figure II-33-c. Malheureusement, les quelques essais réalisés par « pseudo HIP » ont tous conduit à des échantillons brisés, pour lesquels il était délicat de mesurer la transmission optique.

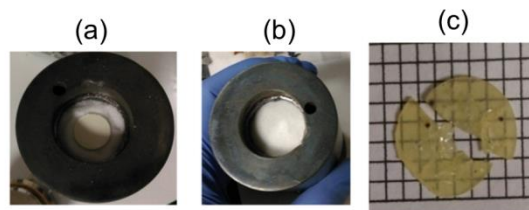


Figure II - 33 : a) et b) Photographies de l'enrobage avec la poudre de KCl et c) Photographie d'un échantillon obtenu par « pseudo HIP ».

En bilan, après plusieurs essais HP, les meilleurs paramètres sont : 450°C sous 50 MPa en moins de 12 minutes. En outre, le frittage SPS semble conduire à des échantillons présentant de meilleures « performances optiques » que les échantillons obtenus par frittage HP.

Les premiers résultats de frittage par HIP sont encourageants mais demande une étude plus approfondie.

II-2.5 Elaboration des vitrocéramiques composites (TWL/LiNbO₃) par frittage SPS

Après optimisation de la transparence du verre par SPS, des composites vitrocéramiques ont été réalisés à partir de poudre fine et de poudre grossière. Comme vu au chapitre I, la transparence d'une vitrocéramique est obtenue soit par concordance des indices de réfraction de la matrice vitreuse et des cristaux (idéalement $\Delta n < 0,01$), soit par une faible taille de cristaux (nanométrique). Afin de limiter les effets de diffusion de la lumière, nous avons choisi de combiner les deux méthodes (concordance des indices de réfraction et taille des cristaux). Le système TWL a été choisi, car son indice de réfraction ($n = 2,09$) est relativement proche de celui des cristaux LiNbO₃ ($n = 2,23$), l'écart Δn est égal à 0,14. De plus, un broyage de la poudre de LiNbO₃ a également été entrepris pour diminuer la taille des cristaux.

II-2.5.1 Broyage planétaire de la poudre de LiNbO₃

Une poudre commerciale de LiNbO₃ (99,998% ; Alfa Aesar) a été broyée dans l'éthanol à 400 tours/min pendant 5h avec un broyeur planétaire dans une jarre en zircone et des billes en zircone de 10 mm de diamètre. Le broyage comporte un temps de pause de 10 minutes toutes les 30 minutes afin d'éviter l'échauffement de la jarre. La granulométrie en volume de



la poudre non broyée et broyée est présentée en Figure II-34-a. Les courbes granulométriques en nombre et en volume de la poudre broyée pendant 5h sont en Figure II-34-b.

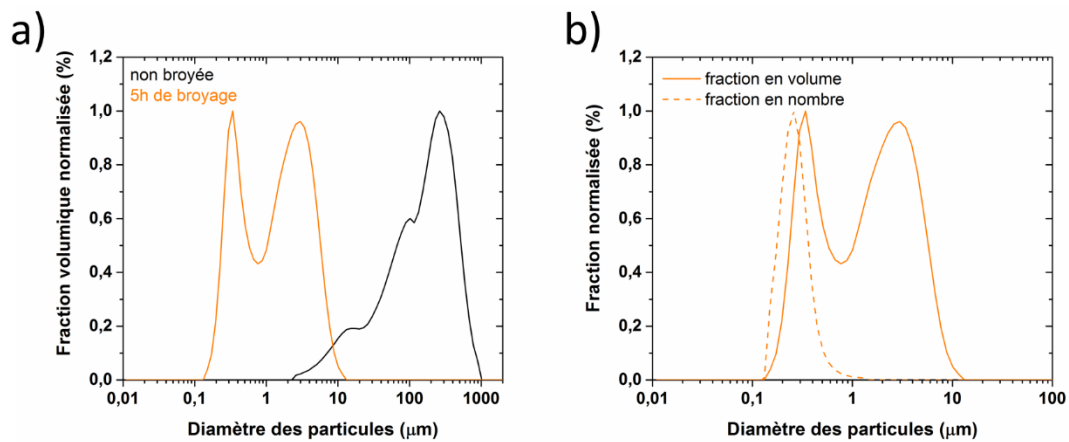


Figure II - 34 : a) Répartition volumique de la taille de la poudre LiNbO_3 avant broyage et après 5h de broyage et b) Répartition en volume et en nombre de la taille de la poudre LiNbO_3 après broyage.

La poudre non broyée a une distribution en taille très large s'étendant de 2 à 1000 μm . Après 5h de broyage, la poudre a une distribution bimodale en volume et la distribution en nombre révèle que la majorité des grains de poudre a une taille d'environ 0,2 μm . On constate sur les données de diffraction en Figure II-35 (zoom de la réflexion à $2\theta = 23,7^\circ$) que la largeur à mi-hauteur est quasiment 1,4 fois plus grande dans le cas de la poudre broyée (0,13° contre 0,09°), ce qui est en accord avec les mesures faites par granulométrie laser. Le diffractogramme de la poudre broyée pendant 5h, enregistré sur la plage angulaire en 2θ 10-70° ne détecte pas de phase secondaire, ni d'éventuelle pollution (ZrO_2 par exemple).

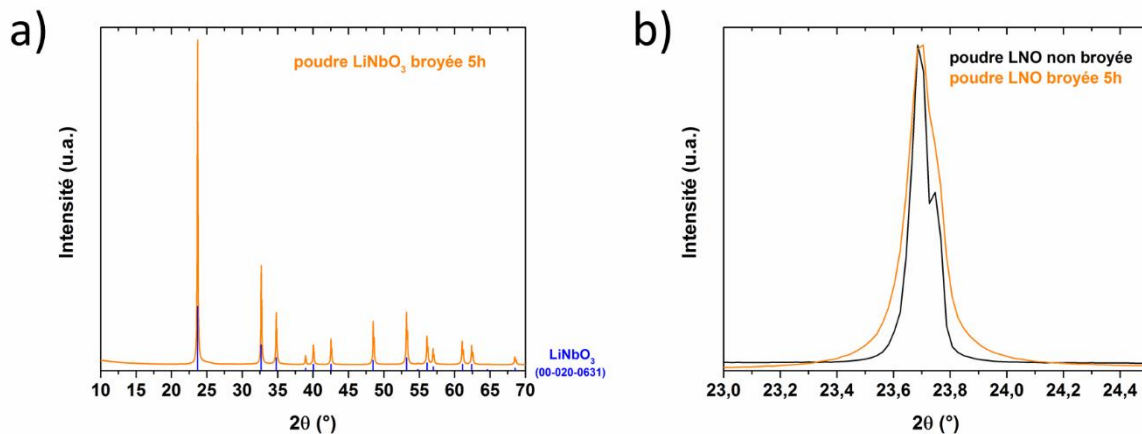


Figure II - 35 : a) Diffractogramme de la poudre LiNbO_3 broyée pendant 5h. b) Zoom sur la réflexion à $2\theta = 23,7^\circ$ des diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de LiNbO_3 non broyée et broyée 5h à 400 tours/min.

II-2.5.2 Composites vitrocéramiques réalisés à partir de poudre de verre fine

Afin de mélanger intimement la poudre fine et la poudre de LiNbO_3 (broyée 5h), ces deux poudres ont été co-broyées dans une jarre en agate avec des billes en agate de 3 mm de



diamètre pendant 30 minutes et avec des temps de pause de 5 minutes toutes les 10 minutes.

L'acquisition d'une matrice acier de 8 mm de diamètre a permis de réaliser des précompactés, par pressage uniaxial à froid, le mélange (poudre fine lavée + poudre de LiNbO_3) est compacté à 3 Tonnes pendant 5 minutes. La pastille obtenue est préfrittée à 440°C pendant 30 minutes. La précompaction à froid a permis d'augmenter la tenue mécanique des préfrittés.

Dans le but de diminuer la taille des cristaux de LiNbO_3 , une optimisation du temps de palier a été effectuée. Des essais SPS (cf. annexe 2) ont été conduits avec une poudre fine dopée à 1% en masse de LiNbO_3 sous 50 MPa à 430°C pendant 1 et 5 minutes de palier. Les courbes de transmission optique et les photographies des échantillons sont présentées en Figure II-36.

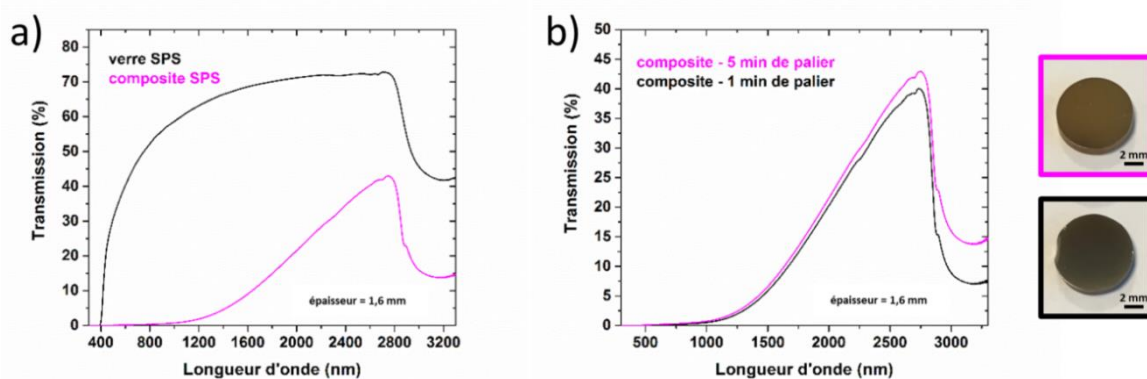


Figure II - 36 : a) Transmission optique d'un composite (430°C – 5 minutes ; 50 MPa) comparée à celle du verre SPS (420°C – 1 minute ; 50 MPa) et b) transmission et photographies de composites SPS réalisés sous 50 MPa à 430°C pendant 1 et 5 minutes.

Comme le montrent les photographies, les composites SPS sont peu transparents et ont des compacités proches, 99,3% (5 min) et 99,7% (1 min). Une forte diminution de la transmission des composites SPS (72% à 2700 nm) est observée par rapport au verre SPS (43% à 2700 nm). Cette diffusion peut s'expliquer par le fait que les cristaux ont une taille encore trop importante.

Une légère augmentation de la transmission optique est notée en augmentant le temps de palier de 1 à 5 minutes. La transmission à 2700 nm passe de 40 à 43%. Cette légère augmentation s'explique probablement par une légère dissolution des cristaux lors du frittage en flux visqueux, entraînant ainsi une diminution de la taille de ces derniers. Un temps de palier de 5 minutes a donc été retenu pour la suite des essais.

Une optimisation de la température a également été effectuée, en se basant sur les résultats obtenus pour le frittage du verre à partir de poudre fine, des essais SPS (1% LiNbO_3 ; 50 MPa ; 5 minutes de palier) ont été menés à 420°C . Les composites ne sont pas suffisamment densifiés, puisqu'ils présentent une compacité de seulement 98% et les composites obtenus sont opaques comme le montre la Figure II-37.



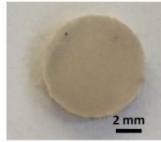


Figure II - 37 : Photographie d'un composite SPS réalisé à 420°C - 5 minutes sous 50 MPa.

Afin de densifier davantage le matériau, des essais à 430°C, 440°C et 450°C ont été réalisés avec un taux de 1% en LiNbO_3 . Les composites ont une compacité plus élevée, 99,7% (430°C), 98,5% (440°C) et 99,2% (450°C). Les composites deviennent translucides avec une transmission optique supérieure mais toujours limitée comme le montre la Figure II-38.

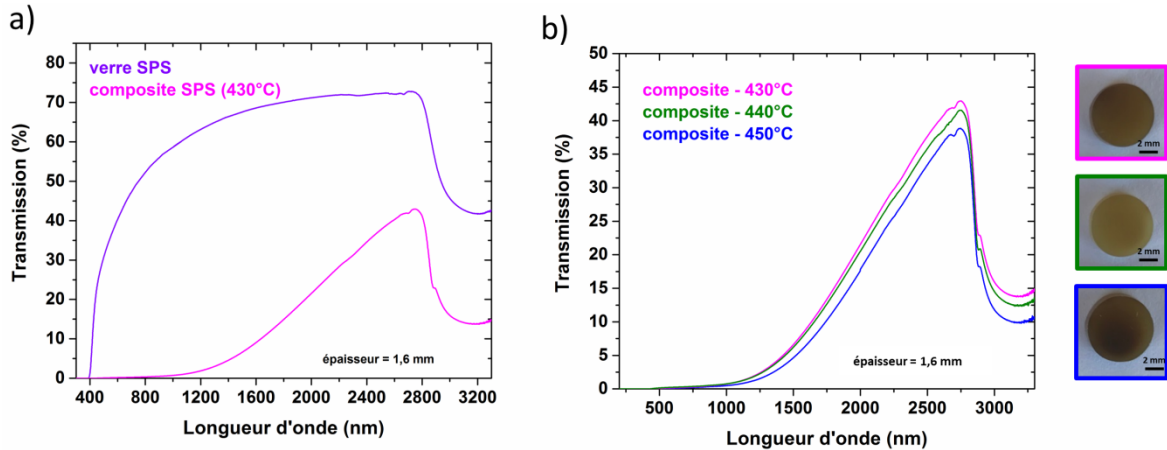


Figure II - 38 : a) Transmission optique d'un composite comparé au verre SPS et b) Transmission et photographies de composites SPS (5 minutes - 50 MPa) réalisés à 430°C, 440°C et 450°C.

La transmission dans le domaine du visible est très limitée, avec un phénomène de diffusion optique très important, et demeure encore assez faible dans l'infrarouge. On peut cependant noter que l'on parvient à atteindre une transmission maximale de l'ordre de 40% à 2700 nm. Au-delà, la transmission rechute au niveau de la bande d'absorption des groupements OH.

Des mesures par diffraction des rayons X présentées en Figure II-39 ont permis de démontrer la préservation de cristaux de LiNbO_3 au cœur des échantillons composites densifiés après polissage malgré une teneur massique de 1%. Les cristaux sont globalement répartis en volume car les analyses de diffraction des rayons X avant et après polissage présentent les mêmes intensités de pics. De plus, la largeur à mi-hauteur ($0,14^\circ$) du pic de Bragg à $2\theta = 23,7^\circ$ est très proche de celle ($0,13^\circ$) de la poudre de LiNbO_3 broyée. La taille des cristaux reste donc la même.



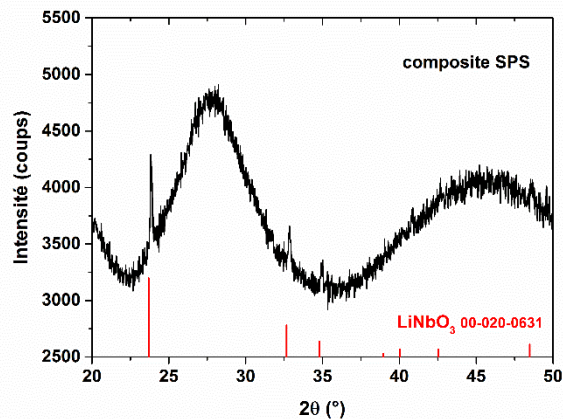


Figure II - 39 : Diffractogramme d'un composite élaboré à 430°C pendant 5 minutes sous 50 MPa.

Pour déterminer si les cristaux sont agglomérés, nous avons réalisé des images en microscopie optique en lumière naturelle et en lumière polarisée. La lumière polarisée permet en particulier de mettre en évidence les cristaux non-centrosymétriques. Ces images sont présentées en Figure II-40.

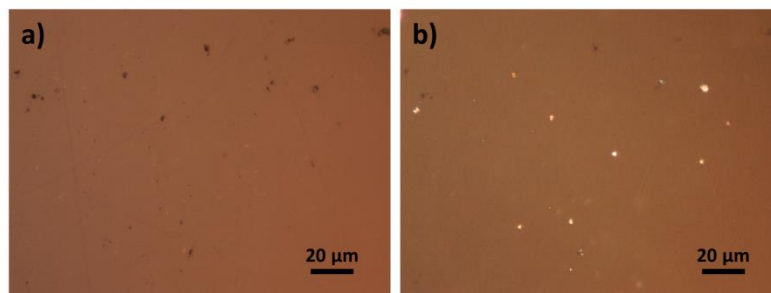


Figure II - 40 : Observation au microscope optique :
a) en lumière naturelle et b) en lumière polarisée d'un composite vitrocéramique.

Les cristaux sont plus ou moins dispersés dans le verre, certaines zones mettent en évidence des cristaux bien dispersés. En revanche, la périphérie de l'échantillon semble présenter une concentration de cristaux plus importante qu'au cœur et ces derniers sont agglomérés. On peut donc en conclure que l'aspect opaque des échantillons provient d'effets de diffusion optique engendrés par la présence d'agglomérats (environ 2 – 3 μm) de particules cristallines et par la pollution par le carbone.

La mise en évidence du phénomène de génération de seconde harmonique (SHG) a été testée sur ces matériaux. Pour cela, l'échantillon est placé sous un faisceau laser de longueur d'onde 1064 nm (IR). Du fait du caractère non linéaire des cristaux présents au sein du composite, ceux-ci, sous excitation infrarouge émettent de la lumière verte (i.e. émission de longueur d'onde 532 nm) détectable à l'œil nu. L'intensité est plus forte au niveau de certaines zones de l'échantillon, confirmant l'agglomération des cristaux. La mesure de SHG permet de confirmer la conservation des cristaux au sein de l'échantillon lors du frittage flash.

Comme la transparence des verres SPS élaborés à partir de poudre grossière est plus élevée que celle atteinte à partir de la densification de la poudre fine, il est alors escompté



que l'on atteigne une meilleure transparence pour les composites synthétisés à partir de poudre grossière.

II-2.5.3 Composites vitrocéramiques assemblés à partir de poudre de verre grossière

En se basant sur les résultats obtenus dans le cas de composites élaborés à partir de poudre fine, les essais SPS ont également été menés avec un temps de palier de 5 minutes afin de dissoudre partiellement les cristaux. Le mélange (poudre de verre + poudre de cristaux) est préalablement précompacté à froid sous 3 Tonnes pendant 1 minute, puis préfritté à 440°C pendant 30 minutes.

Les composites sont réalisés à 450°C (température optimisée pour la densification de la poudre de verre grossière) sous 50 MPa. Nous avons étudié l'influence de la teneur en LiNbO_3 sur la transparence des échantillons SPS. La Figure II-41 représente les courbes de transmission optique de composites SPS, intégrant une teneur initiale de 1%, 2,5% et 5% massique de LiNbO_3 .

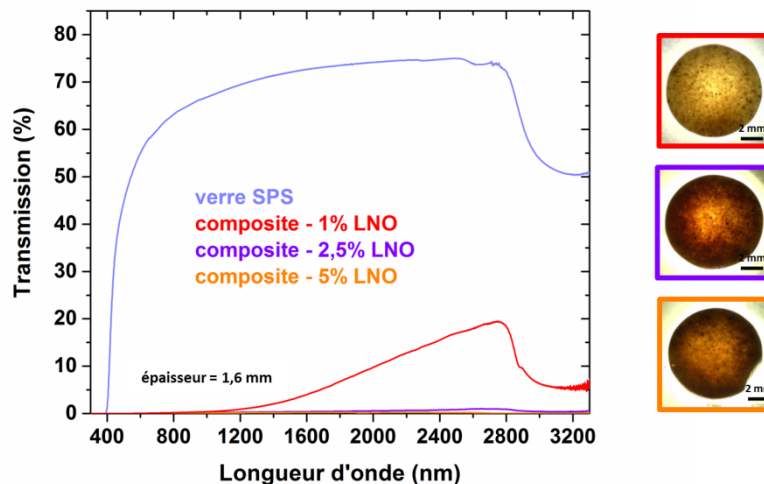


Figure II - 41 : Photographies et courbes de transmission optique des composites SPS (450°C - 5 minutes ; 50MPa) intégrant différentes teneurs en LiNbO_3 .

Les composites sont quasiment opaques avec des taches blanches qui correspondent probablement à des amas de LiNbO_3 . Ces agglomérats de cristaux sont directement liés à l'homogénéisation manuelle de la poudre de verre grossière et de LiNbO_3 qui ne permet pas de disperser correctement les cristaux. On peut supposer que le frittage n'a pas pu s'effectuer correctement car les cristaux ont empêché la densification de la pastille. Ainsi, des compacités plus faibles sont obtenues 98% (taux de 1% et 2,5%), notamment pour l'échantillon ayant un taux de LiNbO_3 de 5% (96,1%). Une meilleure transparence est obtenue avec un taux de cristaux de 1%, en effet la transmission passe de 1-2% à 18% à 2700 nm, mais cela reste encore très faible par rapport à la transmission du verre SPS.

D'autres essais SPS (450°C – 5 minutes) ont été réalisés afin de résoudre les problèmes de densification liés aux cristaux de LiNbO_3 . Pour cela, la pression maximale a été augmentée à 100 MPa, appliquée progressivement en passant par un palier de 6 minutes à 50 MPa (Figure II-42).



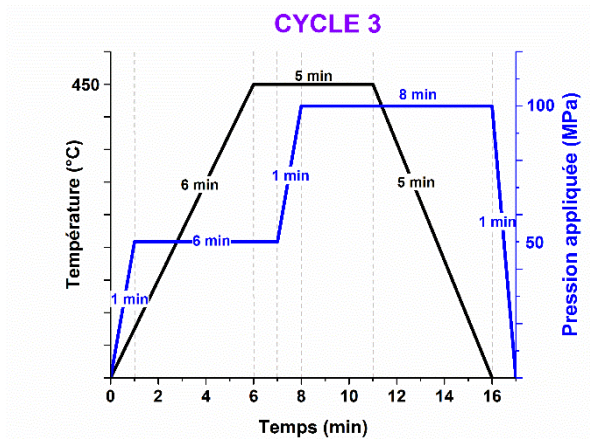


Figure II - 42 : Cycle SPS avec deux paliers en pressions (50 et 100 MPa).

On peut observer que l'augmentation de la pression impacte clairement la transparence, puisque la transmission maximale passe de 18% à 42% à 2700 nm (Figure II-43). Cette amélioration est à relier à la compacité qui passe de 98% à 99% avec l'augmentation de la pression à 100 MPa. La forme de la courbe de transmission est très similaire à celle des composites réalisés à partir de poudre fine, avec une transmission quasi-nulle dans la zone du visible.

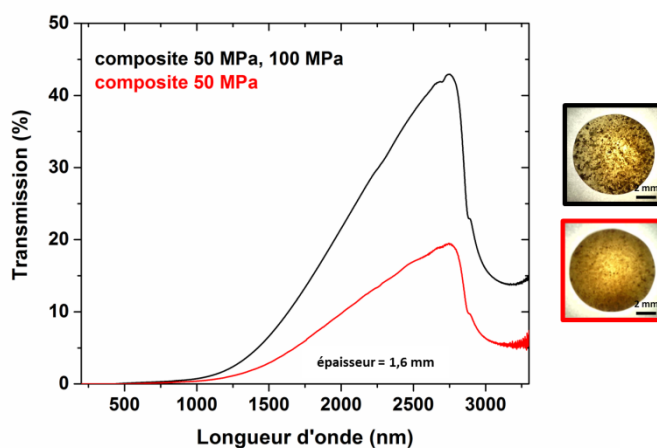


Figure II - 43 : Photographies et spectres de transmission optique des composites SPS (450°C – 5 minutes) avec un palier à 50 MPa et avec deux paliers (50 et 100 MPa).

Les pics de diffraction relatifs à la phase LiNbO_3 sont toujours présents après polissage comme on peut le voir sur la Figure II-44. La largeur à mi-hauteur ($0,15^\circ$) du pic de Bragg à $2\theta = 23,7^\circ$ est proche de celle ($0,13^\circ$) de la poudre de LiNbO_3 broyée. La taille des cristaux reste donc la même. On peut également noter qu'il n'y a pas de transformation de phase, et que l'on conserve la phase LiNbO_3 souhaitée. Une diminution de l'intensité des pics de diffraction est également observée, ce résultat peut s'expliquer par le fait que les cristaux semblent avoir tendance à migrer vers les bords de l'échantillon (observation au microscope optique non présentée ici) durant le frittage SPS. Cette migration vers les bords a pu être accentuée avec l'augmentation de la pression à 100 MPa.



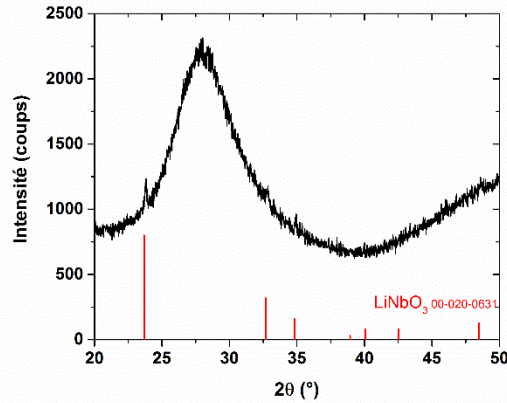


Figure II - 44 : Diffractogramme enregistré après polissage, sur un composite SPS réalisé à 450°C - 5 minutes avec deux paliers de pression (50, 100 MPa).

Un signal de SHG a par ailleurs pu être détecté sur l'ensemble de l'échantillon, avec une intensité plus forte au niveau des taches blanches, confirmant que ces dernières correspondent bien à la phase non centrosymétrique LiNbO_3 .

Cette étude a ainsi permis de mettre en avant des phénomènes limitants comme les problèmes de densification liés aux cristaux de LiNbO_3 . En effet, lorsque trop de cristaux sont mélangés dans la matrice vitreuse, ils ont tendance à entraver le phénomène de frittage en flux visqueux. On peut conclure que la concentration de cristaux idéale ne doit donc pas dépasser 1%. Pour cette teneur, la pression appliquée lors du traitement SPS doit être adaptée afin de forcer le frittage malgré la présence dans le volume des particules cristallines. Grâce à cette élévation de pression, la transmission des échantillons élaborés à partir de poudre grossière est passée d'environ 18% à 42% à 2700 nm. D'autres paramètres peuvent être explorés dans le futur, comme une diminution plus importante de la taille des particules de LiNbO_3 , soit de manière mécanique par broyage planétaire, soit de manière chimique en faisant appel à d'autres voies de synthèse.

II-3 Vitrocéramiques composites dans le système 55 TeO_2 - 22,5 BaO - 22,5 ZnO

Les composites vitrocéramiques élaborées à partir du système 70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 La_2O_3 ont donc une transparence limitée par l'agglomération des cristaux de LiNbO_3 , ainsi que la pollution au carbone. Un autre système a donc été testé 55 TeO_2 - 22,5 ZnO - 22,5 BaO pour l'élaboration des composites vitrocéramiques dans le but de diminuer la différence d'indices de réfraction entre la matrice vitreuse et les cristaux. Les cristaux étant de composition chimique proche de la matrice vitreuse, la diffusion de la lumière au sein des composites obtenus devrait être plus faible.

II-3.1 Choix du système 55 TeO_2 - 22,5 BaO - 22,5 ZnO (TBZ) et de la phase cristalline $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$

La phase cristalline $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$, isostructurale à la phase $\text{BaCuTe}_2\text{O}_7$ [46], a été étudiée par Yeon *et al.* Les auteurs ont montré que la phase $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ présente des propriétés de génération de seconde harmonique dues à sa structure (Figure II-45) [47]. Dans cette étude, les échantillons polycristallins de $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ ont été synthétisés par réaction à l'état solide dans un creuset alumine à 650°C pendant 3h sous air. Des monocristaux de $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ ont également été préparés par réaction à l'état solide dans un creuset en platine à 730°C sous



air pendant 12h, suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 400°C, puis une trempe jusqu'à température ambiante [47].

La structure de ce composé est constituée de feuillets de pyramides à base carrée partageant leurs sommets, d'octaèdres $[\text{TeO}_6]$ et de disphénoïdes TeO_4 . Les feuillets sont parallèles à l'axe c. Une alternance de couches anioniques $[\text{ZnTe}_2\text{O}_7]^{2-}$ et de cations Ba^{2+} est observée selon l'axe b (Figure II-45-a). Des chaînes en zigzag (Figure II-45-b) de polyèdres $[\text{TeO}_6]$ sont observées le long de l'axe a et sont connectés par les sommets aux polyèdres $[\text{TeO}_4]$ le long de l'axe c. Cet arrangement conduit à une couche à deux dimensions dans le plan (aOc) où la position des polyèdres $[\text{ZnO}_5]$ alterne au-dessus et en-dessous du plan (Figure II-45-c).

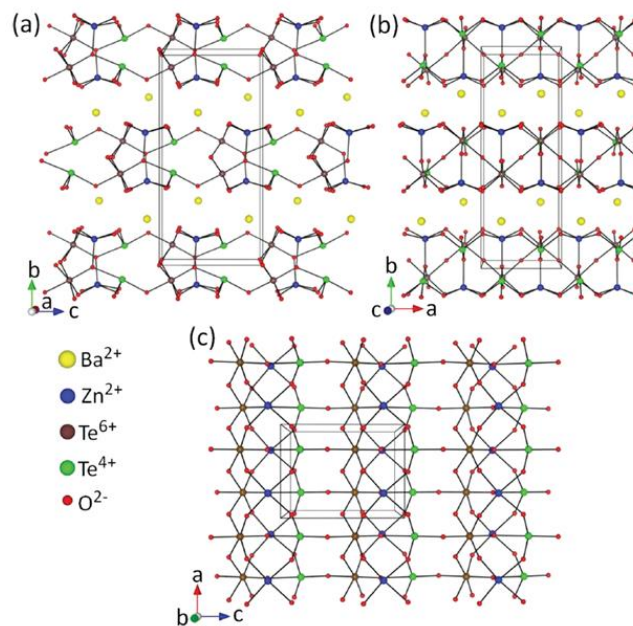


Figure II - 45 : Phase $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ vue selon les axes (a) a, (b) c et (c) b [47].

Les pyramides à base carrée $[\text{ZnO}_5]$, bien que localement polaires, sont orientées dans des directions presque opposées (Figure II-46), annulant ainsi toute polarisation nette, tandis que l'octaèdre $[\text{TeO}_6]$ est presque parfait et génère une polarisation minimale. Les moments dipolaires associés aux disphénoïdes $[\text{TeO}_4]$ sont dirigés approximativement selon les directions $[0-1-1]$ et $[01-1]$, entraînant une polarisation selon l'axe polaire $[00-1]$. Donc les disphénoïdes $[\text{TeO}_4]$ sont les principaux responsables de la polarisation macroscopique.

Les mesures effectuées sous excitation à une longueur d'onde de 1064 nm indiquent que la poudre cristalline de $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ dont la granulométrie est comprise entre 45 - 63 μm possède une SHG environ 200 fois supérieure à celle de la phase cristalline $\text{SiO}_2-\alpha$. La SHG est attribuée à l'alignement des disphénoïdes $[\text{TeO}_4]$. Bien que le matériau soit polaire, il n'est pas ferroélectrique, car la polarisation macroscopique n'est pas réversible sous l'application d'un champ électrique externe [47].



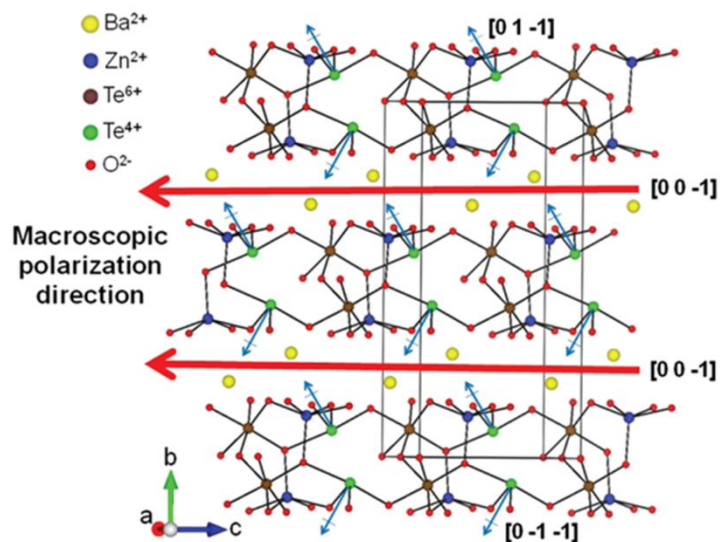


Figure II - 46 : Représentation de la phase $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ montrant la polarisation macroscopique dans la direction $[00-1]$ résultant des moments dipolaires des disphénoïdes $[\text{TeO}_4]$ dans les directions $[01-1]$ et $[0-1-1]$ [47].

La phase cristalline $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ a donc été retenue pour élaborer les composites vitrocéramiques. Elle a été élaborée par une synthèse à l'état solide (cf. travaux de Yeon *et al.* [47]). L'indice de réfraction de la phase $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ n'est pas donné dans la littérature. Nous avons donc contacté P. Shiv Halasyamani auteur de [47], mais il nous a confirmé qu'il n'avait pas été possible de mesurer cet indice en raison de la taille insuffisante des monocristaux synthésés.

Pour obtenir des matériaux composites transparents, le système vitreux choisi doit présenter un indice de réfraction très proche de celui de la phase $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$. L'équivalent cationique molaire du composé $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ est un verre de composition $55 \text{ TeO}_2 - 25 \text{ ZnO} - 25 \text{ BaO}$, mais ce verre est très instable et présente une démixtion [48], c'est pourquoi la composition de la matrice vitreuse a dû être modifiée.

Manikandan *et al.* ont étudié les verres du système ternaire $(80-x)\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-x\text{BaO}$ ($x = 5, 10, 15, 20 \text{ \%mol.}$). Le verre $60 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 20 \text{ ZnO}$ a notamment un indice réfraction de 1,90 (à 1600 nm) (Figure II-47) et une grande stabilité thermique de 136°C avec une température de transition vitreuse à 355°C et une température de cristallisation à 491°C [47].



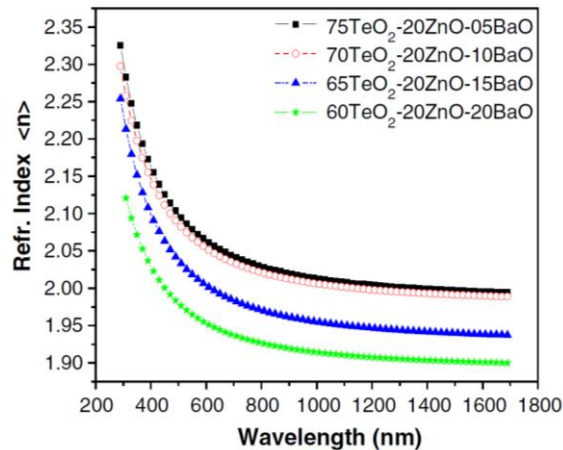


Figure II - 47 : Valeurs d'indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différents verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$ [49].

Par ailleurs, ces verres présentent une fenêtre de transmission s'étendant de 0,6 à 6 microns avec une transmission maximale de 80% (Figure II-48) [49].

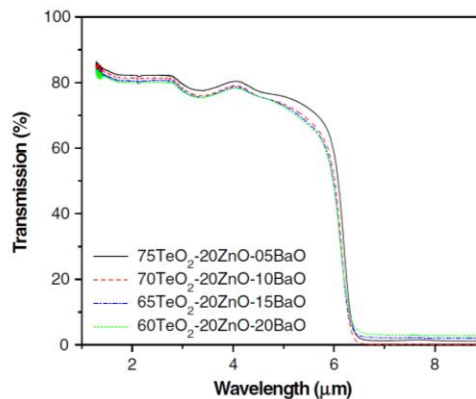


Figure II - 48 : Transmission optique des verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$ [49].

Enfin, Zhou *et al.* ont élaboré des fibres optiques à partir de préformes de 25 mm de diamètre et 70 mm de longueur du système $\text{TeO}_2\text{-BaO-ZnO}$. Parmi les verres étudiés, la composition 55 $\text{TeO}_2\text{-22,5 BaO-22,5 ZnO}$ présente une densité de 5,38 et une T_g de 359°C , aucune cristallisation n'est observée par les auteurs. Cette composition a donc été sélectionnée pour réaliser les différents essais de densification.

II-3.2 Elaboration et caractérisation des verres par frittage SPS

N.B. : Cette étude a fait l'objet de différents stages de Master (Charlotte Monteiro, Andréas Flaureau et Claire Mével).

Une démarche équivalente au système TWL a été menée dans cette étude. Une première partie est consacrée à la densification de la poudre de verre afin d'obtenir le verre le plus transparent possible et dans un second temps les composites vitrocéramiques sont élaborés.

Le verre de composition 55 $\text{TeO}_2\text{-22,5 BaO-22,5 ZnO}$ (TBZ) est élaboré par fusion des précurseurs, oxyde de tellure (99,9 % - Todini), oxyde de zinc (99,99 % - Alfa Aesar) et carbonate de baryum (99,8 % - Alfa Aesar) à 850°C dans un creuset en platine. Après 1h de



fusion, le liquide en surfusion est trempé entre deux plaques d'acier à température ambiante. Le verre est ensuite broyé et tamisé afin d'obtenir deux tailles de poudres :

- Taille < 50 μm
- 100 μm < taille < 250 μm

Les mesures DSC réalisées sur le verre massif et le verre mis sous forme de poudres fine et grossière ont donné des résultats similaires. Seule la courbe du verre massif est donc présentée en Figure II-49.

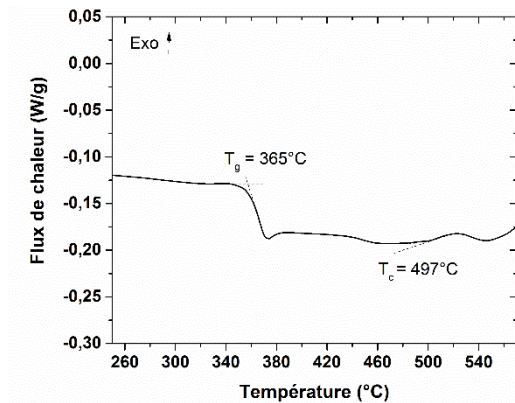


Figure II - 49 : Courbe DSC enregistré sur un verre 55 TeO₂ - 22,5 BaO - 22,5 ZnO sous forme massive.

Le verre présente une température de transition vitreuse d'environ 365°C et une température de cristallisation d'environ 497°C. Il est à noter que le phénomène exothermique autour de 500°C est de très faible intensité. Le verre possède donc une grande stabilité thermique d'environ 130°C.

II-3.2.1 Verres élaborés par frittage SPS à partir de la poudre de verre fine

L'ensemble des essais SPS (pour les deux granulométries de poudre – cf. récapitulatif en annexe 3) ont été réalisés dans des matrices en graphite de 8 mm de diamètre en utilisant du papyex. La température de transition vitreuse étant de 365°C, il est alors possible de réaliser les essais sous air, et non plus sous argon, car les températures employées sont inférieures à 400°C (cf. paragraphe II-2.3.2). Les essais sont conduits avec une vitesse de montée en température de 60°C/min et sans palier en température. En effet, les essais réalisés avec un temps de palier étaient moins transparents que ceux réalisés sans temps de palier.

Pré-frittage de la poudre de verre

Afin de déterminer la température de pré-frittage optimale, quatre températures différentes ont été étudiées : T_g+10°C, T_g+20°C, T_g+30°C et T_g+40°C. Une masse de 2g de poudre fine de verre, est introduite dans un creuset en platine, et ce dernier est placé dans un four. Les échantillons pré-frittés à T_g+10°C, T_g+20°C ou T_g+30°C se cassaient facilement limitant ainsi leur manipulation et utilisation en vue du frittage SPS. La température de T_g+40°C, c'est-à-dire 405°C a donc été sélectionnée pour la suite de l'étude. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X de ces pré-frittés n'a pas révélé de phases cristallines, ce qui montre



que le caractère amorphe du matériau est conservé après ce traitement thermique de préfrittage.

Les densités des préfrittés et du verre parent ont été mesurées par poussée d'Archimède et il s'avère que la densification des préfrittés est de 84% par rapport au verre parent ($5,25 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le verre parent et $5,10 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les préfrittés).

Une fois les préfrittés obtenus, il est nécessaire de les rectifier (polissage par papier SiC) pour obtenir des pastilles de diamètre 7,9 mm (diamètre 10 mm en fin de préfrittage) pouvant être placées dans la matrice SPS graphite de diamètre 8 mm (en tenant compte du papyex® utilisé).

Il faut également polir légèrement les deux faces pour qu'elles soient parallèles et permettent une application homogène de la pression lors du frittage SPS et éviter ainsi la rupture de l'échantillon ou de la matrice.

Comme illustré sur la Figure II-50, une dégradation considérable de la transparence de l'échantillon non préfritté, ainsi qu'une forte coloration noire de celui-ci, sont observées.



Figure II - 50 : Photographies de verres SPS ayant subi un préfrittage (gauche) et sans préfrittage (droite) (épaisseur = 1,7 mm).

On peut donc conclure que l'étape de préfrittage est, dans le cas du système TBZ très efficace, puisqu'elle permet de réduire la pollution carbone en grande partie et d'atteindre clairement un aspect visuel nettement plus satisfaisant. Trois durées de préfrittage différentes ont été testées : 10, 30 et 60 minutes. La transmission optique des échantillons finaux après SPS a été mesurée (Figure II-51).

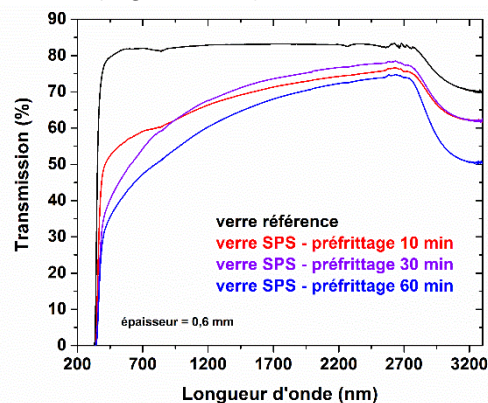


Figure II - 51 : Courbes de transmission optique du verre de référence obtenu par fusion/trempe et de trois verres SPS réalisés à partir de poudre préfrittée pendant 10, 30 et 60 minutes, à 405°C (T_g+40).

De 200 à 1000 nm, l'échantillon ayant eu un préfrittage de 10 minutes a la meilleure transmission. Cependant, ce dernier est très friable et par conséquent peu utilisable pour un frittage SPS. L'échantillon préfritté pendant 60 minutes a une transmission plus faible. Ainsi, la durée de préfrittage retenue est de 30 minutes.



Lavage à l'éthanol

Comme pour le système TWL, une étape de lavage de la poudre de verre à l'éthanol a été testée. Cette étape est réalisée avant l'étape de frittage. La poudre de verre fine est lavée plusieurs fois à l'éthanol dans un bain à ultrasons, puis séchée à l'étuve comme décrit précédemment. La photographie en Figure II-52 présente deux échantillons élaborés, dans les mêmes conditions SPS (360°C ; 0 min de palier ; 50 MPa), à partir de poudre fine lavée (Figure II-52-b) et non lavée (Figure II-52-a). Il est à noter que les échantillons ont préalablement subi une étape de préfrittage qui sera décrite par la suite.

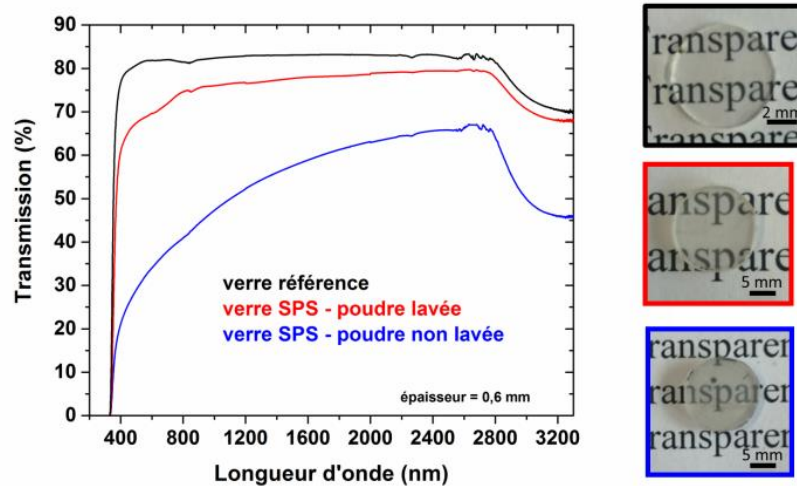


Figure II - 52 : Photographies et courbes de transmission de deux verres SPS (360°C - 0 min - 50 MPa) faits à partir de poudre non lavée et lavée. Comparaison au verre référence.

L'intérêt du lavage apparaît clairement, puisque l'échantillon lavé possède une transmission optique nettement plus élevée que celle de l'échantillon non lavé. Le lavage, en éliminant les grains plus fins de verre, permet d'atteindre probablement une meilleure densification, diminuant ainsi la porosité et améliorant par conséquent le pourcentage de transmission des échantillons lavés. Par la suite, tous les échantillons ont été lavés avant le traitement au SPS.

Par ailleurs, la valeur de l'indice de réfraction de ce verre, mesuré à 800 nm par ellipsométrie, est de 1,91; ce qui correspond à une transmission maximale d'environ 82%. Ceci est en accord avec la transmission mesurée pour le verre obtenu par fusion/trempe (courbe noire de la Figure II-52). Cette transmission servira de référence pour cette étude.

Il faut finalement souligner que la transparence optique du verre SPS élaboré à partir de la poudre lavée est déjà relativement proche de celle du verre de référence.

Effet de la pression

L'impact de la pression employée lors du frittage SPS sur la transmission des échantillons a été étudié pour une température de palier de 360°C. A 360°C, l'échantillon densifié en utilisant la pression la plus faible, soit 50 MPa, est celui qui présente le meilleur pourcentage de transmission (Figure II-53). Les transmissions obtenues pour 75 et 100 MPa sont similaires, mais inférieures à celles obtenues avec 50 MPa. Des essais ont été réalisés avec une température de palier de 350°C et montrent la même évolution.



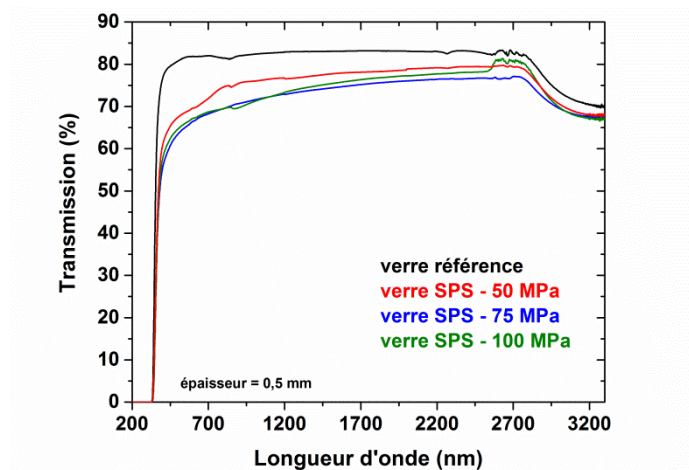


Figure II - 53 : Courbe de transmission optique du verre référence comparée à celle de trois verres SPS densifiés sous différentes pressions.

Mise au point d'essais reproductibles

Afin de contrôler la reproductibilité des essais SPS, pour chaque température testée (365°C et 385°C), plusieurs essais ont été réalisés. Les photographies des échantillons élaborés à 365°C sont montrées en Figure II-54-a et ceux réalisés à 385°C sont en Figure II-54-b. De manière surprenante, les essais conduits à une même température ne sont pas tous transparents. A une même température, les essais ne sont pas tous reproductibles.



Figure II - 54 : Photographies des verres (épaisseur = 1,7 mm) SPS réalisés à une température maximum de a) 365°C et b) 385°C.

Pour comprendre ces observations, le suivi minutieux du déplacement des pistons est nécessaire. Le déplacement illustré en Figure II-55 est représentatif du comportement de ces échantillons.

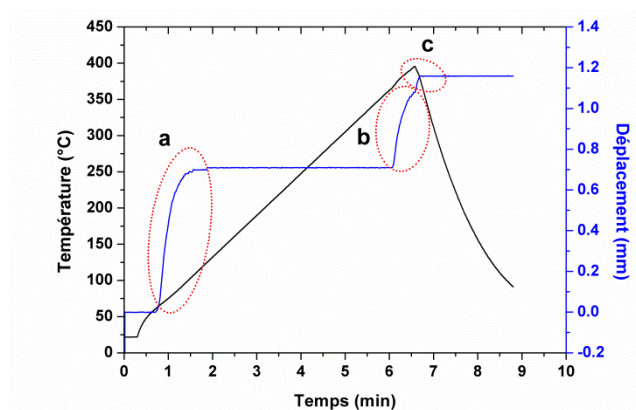


Figure II - 55 : Comportement type des essais SPS réalisés à $T_{max} = 400^{\circ}C$.

Le premier déplacement noté a est lié à la compaction de la poudre, en raison de l'application de la pression uniaxiale. Un déplacement noté b peut être observé



(déplacement associé au frittage de la poudre de verre), mais ce déplacement est stoppé trop tôt avant d'atteindre un palier en raison de l'arrêt du chauffage (début du déplacement c) ; le frittage n'est donc pas complet. Le déplacement c est lié à la dilatation de la matrice graphite lors de l'arrêt du chauffage. Lors de ces derniers essais, les températures de début de frittage varient entre 365°C et 390°C. La vitesse de montée en température étant de 60°C/min, il ne reste qu'entre 10s et 25s avant la fin du cycle de chauffage. Du fait de ce temps très court, le frittage ne peut être complet. Puisqu'il est impossible de prédire la température exacte de début de frittage, il est nécessaire de modifier la vitesse de montée en température. En effet si la vitesse est plus faible, le frittage a plus de temps pour être optimal.

Pour les essais suivants, une vitesse de 60°C/min est appliquée jusqu'à 350°C, (température proche de la transition vitreuse du verre) puis ensuite une vitesse de 20°C/min. En revanche, l'arrêt de la température se fera manuellement en suivant donc attentivement le déplacement des pistons et pour éviter une cristallisation des échantillons. La photographie des échantillons obtenus est en Figure II-56.



Figure II - 56 : Photographies de verres obtenus avec un cycle SPS où l'arrêt de la température se fait manuellement après observation du frittage. Les températures de frittage varient entre 365°C et 390°C.

La photographie des échantillons montre l'obtention d'échantillons relativement transparents. Les mesures de transmission optique sont présentées en Figure II-57.

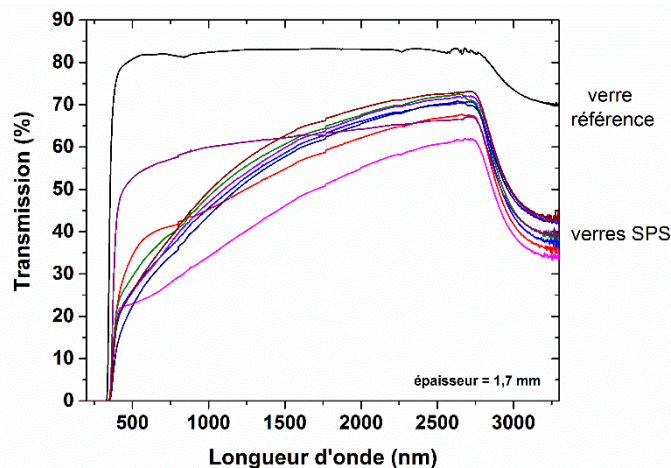


Figure II - 57 : Courbes de transmission optique de verres SPS élaborés avec arrêt manuel de la température. Comparaison au verre référence.

Remarque : la transmission optique des verres est ici plus basse que précédemment (Figure II-53) en raison d'une différence d'épaisseur (1,7 mm au lieu de 0,5 mm).

La transmission de ces échantillons est globalement équivalente autour de 2500 nm mais il subsiste toujours des écarts de transmission, même en suivant le déplacement du piston. Des effets de diffusion sont également présents, puisque le pourcentage de transmission de



ces matériaux est inférieur à celui du verre référence. Les échantillons après frittage ont donc été observés par microscopie optique afin de détecter la présence éventuelle de défauts (Figure II-58).

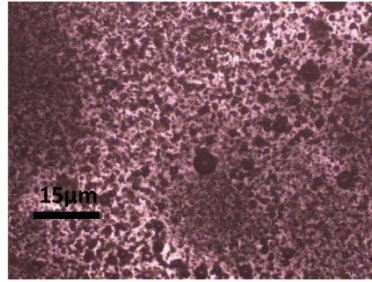


Figure II - 58 : Cliché obtenu par microscopie optique montrant la présence de bulles (sphères noires) dans un verre densifié par SPS.

Des bulles sont clairement observées au sein des échantillons densifiés, pouvant ainsi expliquer la différence de transmission par rapport au verre élaboré par fusion/trempe (Figure II-57). Dans le but d'éliminer ces bulles, des essais de préfrittage ont été réalisés sous vide à 405°C. Les échantillons sont cependant devenus noirs certainement à cause d'une réduction du tellure sous le vide.

Ainsi, il est possible d'établir un protocole afin d'obtenir des résultats plutôt reproductibles :

- ❖ **Préfrittage (405°C - 30 min) à partir de la poudre fine lavée,**
- ❖ **Frittage SPS : arrêt manuel après stabilisation du déplacement et sous une pression de 50 MPa.**

Après avoir optimisé les paramètres pour la poudre fine, une étude a été menée pour la poudre grossière afin d'étudier l'impact de la granulométrie de la poudre de verre sur la transparence finale des échantillons densifiés par SPS.

II-3.2.2 Verres élaborés par frittage SPS à partir de la poudre de verre grossière

Effet du lavage

Deux échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions SPS, l'une à partir de poudre de verre lavée et la seconde à partir de cette même poudre de verre mais non lavée. Il est mis en évidence sur la Figure II-59 que, bien que l'échantillon préparé avec de la poudre lavée soit plus épais, sa transmission est plus élevée dans la plage de longueur d'onde considérée. Il semble donc que le lavage des poudres soit, là encore, une étape nécessaire pour obtenir des échantillons les plus transparents possibles.



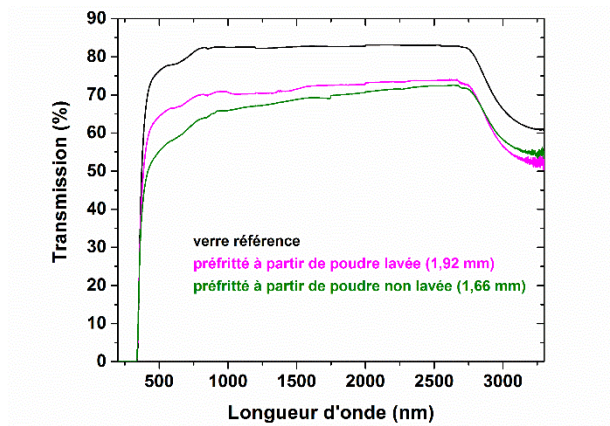


Figure II - 59 : Comparaison de la transmission optique entre le verre de référence et deux verres densifiés par SPS (360°C - 5 min - 50 MPa) et élaborés à partir de poudres non lavée et lavée.

Etape de Préfrittage

Comme dans le cas de la poudre fine, le préfrittage est effectué à T_g+40 , c'est-à-dire 405°C pendant 30 min. La densité des préfrittés est très proche de celle du verre parent (ici 99% de la densité du verre obtenu par fusion trempe, mesurée par poussée d'Archimède).

Un échantillon a été fritté au SPS sans pré-compaction préalable, c'est-à-dire à partir de la poudre de verre lavée. Après densification par SPS, il est peu transparent (Figure II-60) et présente une transmission bien plus faible qu'un échantillon ayant subi une étape supplémentaire de préfrittage, et ce pour des épaisseurs similaires. La pré-compaction est donc une étape nécessaire à l'obtention d'une bonne transparence et tous les échantillons élaborés au cours de cette étude seront donc pré-compactés avant d'être frittés par SPS.

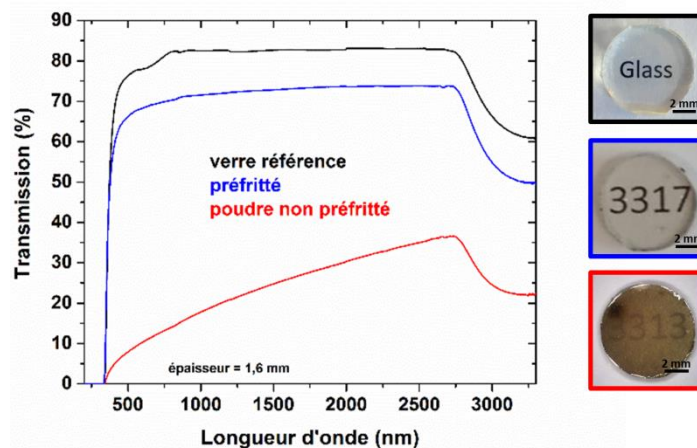


Figure II - 60 : Transmission optique du verre référence et de deux verres densifiés par SPS (360°C - 0 min de palier - 50 MPa) et réalisés à partir de poudres non préfrittée et préfrittée.

Comme cela est visible en Figure II-60, la transmission des échantillons obtenus par frittage flash SPS reste plus faible que celle du verre parent. Cette diminution des propriétés de transmission est due à la présence de nombreuses bulles de différentes tailles au sein des échantillons (Figure II-61). En effet, ces bulles influent sur la transmission de l'échantillon, du fait d'une différence d'indice de réfraction importante entre la matrice vitreuse et le gaz piégé dans ces bulles.



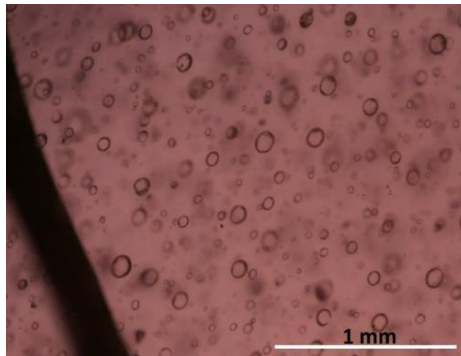


Figure II - 61 : Observation de bulles par microscopie optique dans un échantillon fritté par SPS (0 min de palier - 50 MPa) à 360°C.

Influence de la préparation de la matrice

Au cours de l'étude, diverses configurations (Figure II-62) ont été testées dans les matrices graphites : celles-ci semblent avoir une forte influence sur les propriétés de transmission de l'échantillon après frittage SPS.

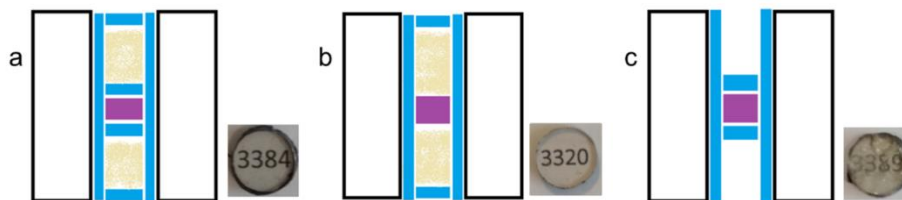


Figure II - 62 : Différentes configurations des matrices : (a) "classique" avec papyex (bleu), alumine (beige) autour de l'échantillon (violet), (b) sans papyex autour de l'échantillon et (c) sans alumine. Photographies des échantillons correspondants.

Les échantillons choisis ont été réalisés dans des conditions expérimentales similaires : la température programmée est de 360°C, avec une pression appliquée de 50 MPa et un palier de 5 minutes.

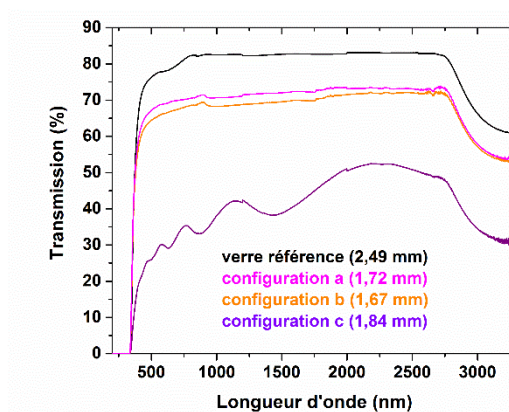


Figure II - 63 : Spectres de transmission des verres SPS selon le type d'assemblage utilisé au SPS (360°C - 1 min - 50 MPa).

La Figure II-63 montre que la préparation avec un assemblage papyex- Al_2O_3 -papyex (configuration a) conduit à une meilleure transparence que les deux autres configurations (b et c) présentées en Figure II-62. En effet, à épaisseur supérieure (1,72 mm), la transmission



optique de l'échantillon fritté en configuration (a) est légèrement supérieure à celle de l'échantillon fritté en configuration (b). La présence de papyex autour de l'échantillon lors du frittage (configuration (a)) permet peut-être de pallier les éventuelles pollutions ou contaminations possibles par l'alumine qui l'entoure (configuration (b)). Aucune contamination par l'alumine n'est détectée par diffraction des rayons X (non présentée ici) ; la quantité d'alumine pouvant être sous le seuil de détection de l'appareil. Il est également possible de supposer que le papyex permet peut-être de mieux répartir la charge (pression) que l'alumine.

Pour la configuration (c), un phénomène d'irisation, visible par microscopie optique, apparaît au sein des pastilles. Cette irisation ne correspond pas à une cristallisation de l'échantillon, puisque celui-ci reste amorphe (diffractogramme non présenté ici). Des oscillations de la courbe de transmission sont alors observées. Elles sont expliquées par la présence d'éclats au sein de l'échantillon. En effet, lors de la mesure de transmission, un faisceau lumineux traverse la pastille et en présence d'interfaces aux éclats (entre le matériau et l'air), un phénomène d'interférences prend donc place lors des réflexions multiples du faisceau sur les éclats. Cela a pour effet de diminuer la transparence des pastilles et ainsi de réduire leur transmission. Ce phénomène d'interférences est également observable lors des mesures de transmission de couches minces, de dimension (épaisseur) finie [11]. La transmission de cet échantillon étant plus faible, la configuration (c) ne sera pas choisie.

L'assemblage retenu au sein de la matrice est donc l'assemblage papyex-alumine-papyex, soit la configuration (a).

Influence du temps de palier

Différents temps de palier ont été appliqués sur les échantillons lors du frittage SPS afin de déterminer le temps de palier optimal. Différentes durées de palier ont donc été essayées : 0 minute (similaire au protocole défini pour la poudre fine), 1, 5 et 10 minutes. Les résultats obtenus sont présentés en Figure II-64.

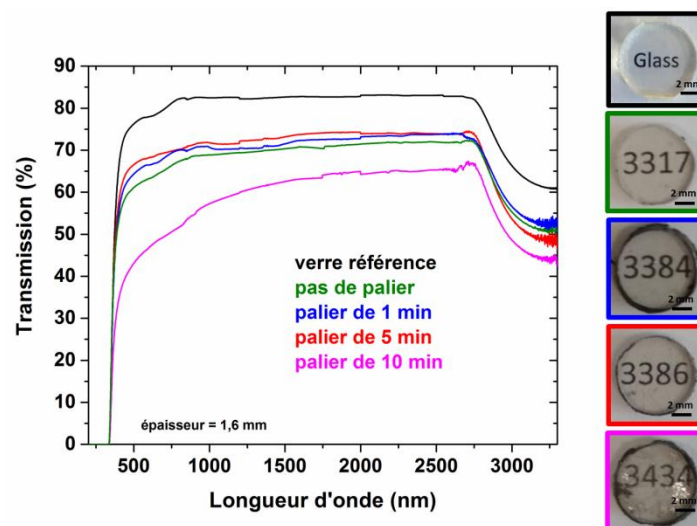


Figure II - 64 : Transmission optique des verres densifiés par SPS (360°C - 50 MPa) pour différents temps de palier et photographies des verres SPS correspondants. Comparaison au verre référence.



La Figure II-64 met en évidence l'intérêt d'un palier en température pour une durée de 5 minutes environ. A épaisseur similaire, l'échantillon ayant subi un palier de 5 minutes présente de meilleurs résultats de transmission que les trois autres (0, 1 et 10 minutes).

Toutefois, les essais réalisés ici, comme pour ceux réalisés à partir de la poudre fine, manquent parfois de répétabilité. Il semble, en effet, que l'influence de la vitesse de déplacement du piston (associé à la densification du matériau) ne soit pas négligeable. Lorsque le déplacement est rapide, l'échantillon obtenu présente une transmission (non présentée ici) plus élevée que celle d'un échantillon où le déplacement est plus lent (écart de transmission pouvant atteindre 40%). Ce dernier cas ne représente, toutefois, que peu d'échantillons par rapport à ceux réalisés dans cette étude.

Par ailleurs, l'ensemble des essais SPS réalisés dans les deux études (poudres fine et grossière) présente une compacité d'environ 99%, seuls les essais où le déplacement du piston est lent, ont une compacité inférieure variant entre 95 et 97%.

Influence de la pression

Pour connaître l'influence de la pression sur la transmission des échantillons, deux cycles de pression différents ont été réalisés (Figure II-65). L'idée du second cycle était de reprendre une approche qui avait semblé fonctionner lors de la densification de composites (système TWL contenant la phase LiNbO_3) obtenus à partir, là aussi, de poudre grossière.

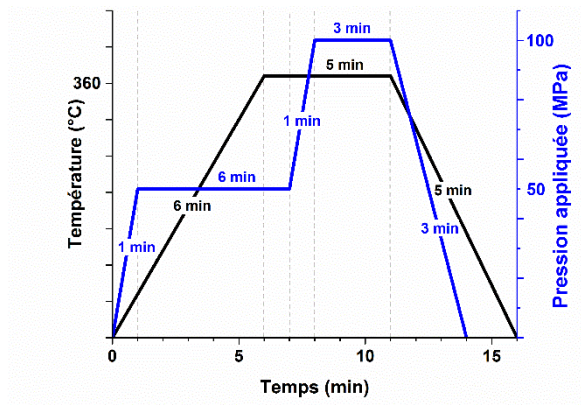


Figure II - 65 : Cycle SPS avec deux paliers de pression (50 et 100 MPa).

Comme le montre la Figure II-66, ce paramètre a une forte influence sur les propriétés de transmission de l'échantillon après le frittage.



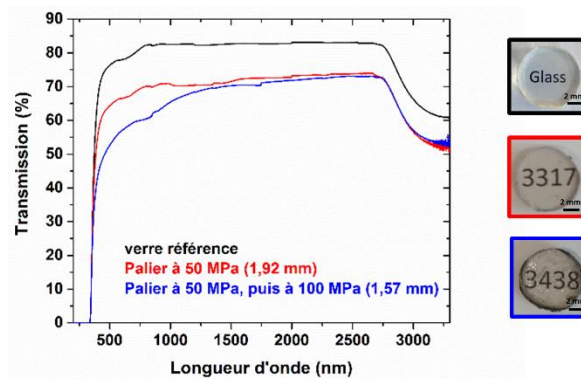


Figure II - 66 : Comparaison de la transmission de deux échantillons SPS (360°C - 0 min) dont le cycle de pression présente un palier (50 MPa) ou deux paliers (50, puis 100 MPa) en pression.

En effet, malgré une épaisseur plus conséquente (1,92 mm par rapport à 1,57 mm), la transmission de l'échantillon ayant subi une pression de 50 MPa est plus importante que celle de l'échantillon avec deux paliers de pression (50 puis 100 MPa) et ce sur toute la gamme de mesure. Ce deuxième cycle proposé ne semble donc pas adapté. Cet écart de transmission peut notamment être due à la présence d'éclats au sein de l'échantillon ayant subi deux paliers en pression.

Les diffractogrammes (non présentés ici) révèlent que les échantillons restent amorphes. Il est donc choisi ici de conserver les paramètres définis précédemment dans le cas de la densification de la poudre fine, c'est-à-dire une pression de 50 MPa appliquée lors du frittage SPS.

Combinée à l'influence de la configuration de la matrice, la pression semble donc être un facteur de forte influence en matière de transmission optique pour des essais menés par frittage flash.

Il semble ainsi que les meilleurs résultats obtenus soient pour les paramètres suivants :

- ❖ **Pré-frittage (405°C - 30 min) à partir de la poudre grossière lavée,**
- ❖ **Configuration (a) : papyex - Al₂O₃ - papyex,**
- ❖ **Frittage SPS : 360°C avec un palier de 5 min et sous une pression de 50 MPa.**

II-3.3 Elaboration des vitrocéramiques composites (TZB/BaZnTe₂O₇)

Les meilleures performances optiques ont donc été obtenues en partant de la poudre grossière : seuls ces résultats seront donc présentés ici. Une fois les paramètres expérimentaux optimisés sur la poudre de verre grossière seule, des cristaux de la phase BaZnTe₂O₇ ont été ajoutés à hauteur de 0,5%_{wt}, 1%_{wt} et 2%_{wt}.

Comme le montre la Figure II-67, l'ajout de ces cristaux a pour effet de diminuer la transmission, par rapport à la matrice vitreuse pure. En effet, malgré l'utilisation des paramètres optimisés, la présence des cristaux cause de la diffusion de la lumière au sein des échantillons. Ainsi, à épaisseur similaire (environ 2,5 mm), la transmission des échantillons contenant différents taux de cristaux atteint son maximum dans l'infrarouge ($\lambda \approx 2700$ nm), à plus basses longueurs d'onde, la transparence chute plus fortement. Elle semble directement liée à la proportion de cristaux au sein de l'échantillon : l'échantillon



contenant 0,5%_{wt} de cristaux BaZnTe₂O₇ possède une transmission plus élevée que celui contenant 1%_{wt} de cristaux.

De plus, la répartition des cristaux au sein de la matrice vitreuse lors de l'assemblage n'est pas homogène (pour les mêmes raisons que lors de la préparation de composites TWL/LiNbO₃ à partir de poudre grossière). La présence d'agglomérats visibles à l'œil nu explique évidemment la diminution de la transmission due à la diffusion de la lumière.

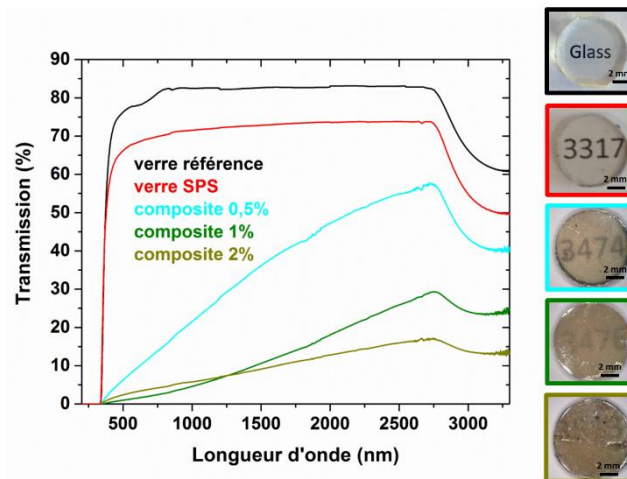


Figure II - 67 : Courbes de transmission optique et photographies du verre de référence et des composites SPS (360°C - 5 min - 50 MPa) avec différentes teneurs en BaZnTe₂O₇.

La Figure II-68 montre que les cristaux ajoutés lors de l'assemblage sont toujours détectables par diffraction après SPS, même pour la teneur la plus faible. Cette plage angulaire réduite (23 - 33°) permet en effet de détecter les pics caractéristiques les plus intenses de la phase cristalline BaZnTe₂O₇.

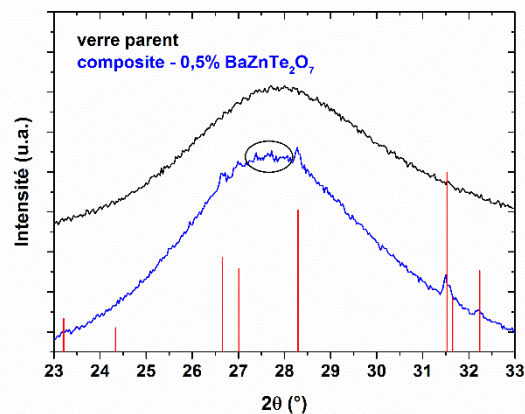


Figure II - 68 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur le verre de référence et pour un composite contenant 0,5wt.% en BaZnTe₂O₇.

À la suite du frittage flash, la présence des cristaux de BaZnTe₂O₇ au sein de l'échantillon est confirmée : cela atteste de leur conservation lors du frittage. Certains pics de très faible intensité n'étant pas indexés par la fiche JCPDS n°04-019-3361 (qui correspond à la phase cristalline BaZnTe₂O₇), la présence d'une phase secondaire (ici non déterminée) peut être aussi envisagée (cf. cercle noir en Figure II-68).



Un signal de SHG a par ailleurs pu être détecté sur l'ensemble de l'échantillon, avec une intensité plus forte au niveau de la périphérie. La mesure de SHG confirme une seconde fois, la conservation des cristaux au sein de l'échantillon lors du frittage flash. Il semblerait donc que la majorité des cristaux migre vers la tranche de la pastille lors du frittage SPS. Ce phénomène est possible par l'établissement d'un régime visqueux au sein de l'échantillon lors du frittage flash, dû à la tension de surface aux interfaces entre les grains [9]. Toutefois, la présence des cristaux de $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ est tout de même observable au cœur des échantillons lors de mesures de SHG réalisées en transmission.

L'intensité relative de la SHG est liée au volume occupé par les cristaux au sein de la matrice vitreuse. Cependant, grâce à leur efficacité de conversion de la lumière (200 fois celle de la silice), leur présence reste détectable à l'œil, même à faible concentration (0,5%_{wt}). Un protocole d'élaboration des composites verre/cristaux de $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ a été mis au point ici. Il permet l'obtention d'échantillons de transmission relativement élevée, tout en conservant le caractère de génération de second harmonique. Cette étude a permis de démontrer la faisabilité d'obtenir des composites vitrocéramiques par assemblage SPS de verre et de cristaux puisque ces composites présentent de la SHG.

Il s'agira maintenant de trouver un compromis entre la transparence de l'échantillon et l'amplitude de SHG.

N.B. : Une étude spécifique a en outre permis de montrer que le vieillissement des poudres de verre n'influence en rien les propriétés de transparence optique des échantillons finaux densifiés par SPS.

II-4 Bilan et perspectives

Ainsi, dans ce chapitre, il a pu être démontré la possibilité d'atteindre une transparence proche de celle du verre référence pour des échantillons de poudres de verre re-densifiées par SPS. Nous avons montré l'impact des paramètres de la poudre (granulométrie, préfrittage, lavage,...) et de ceux liés au frittage SPS (température, temps de palier, pression,...) sur la transparence du matériau final. Le système vitreux adéquat pour la voie composite doit pouvoir être densifié par préfrittage sans provoquer de cristallisation du système, comme c'est le cas pour le système TBZ. Cette étape de préfrittage est en effet déterminante pour optimiser la transparence et contrer la pollution au carbone, en restreignant au maximum les chemins de diffusion.

De plus, il faudrait, à l'avenir, optimiser le protocole de préparation des préfrittés afin de diminuer au maximum la présence des bulles avant passage au SPS ; elles restreignent en effet le niveau de transmission optique empêchant d'atteindre la transmission du verre référence. Des composites vitrocéramiques ont été élaborés par co-frittage flash d'une poudre de verre et de cristaux. Il a été montré que les phases LiNbO_3 et $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ sont conservées après frittage SPS et qu'un signal de seconde harmonique peut être généré. Néanmoins, la transparence des composites reste encore limitée en raison de la taille des cristaux et de leur agglomération. Le frittage SPS s'effectue ici en flux visqueux. Nous avons donc parfaitement conscience qu'il est très important de considérer attentivement le paramètre « viscosité » afin d'évaluer son impact sur la densification des composites. Un compromis doit donc être trouvé entre une viscosité trop élevée où la densification est difficile à atteindre, et une viscosité trop faible où le verre devient trop liquide et sort alors de la matrice graphite lors de l'essai SPS sous l'effet de la pression.



Références bibliographiques

- [1] L. Zehnder, *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, vol. 11. 1891.
- [2] Z. Mach, *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, vol. 12. 1892.
- [3] A. K. Yakhkind, « Tellurite Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, n° 12, p. 670-675, 1966.
- [4] J. E. Stanworth, « Tellurite Glasses », *Nature*, vol. 169, n° 4301, p. 581-582, 1952.
- [5] J. S. Wang, E. M. Vogel, et E. Snitzer, « Tellurite glass: a new candidate for fiber devices », *Opt. Mater.*, vol. 3, n° 3, p. 187-203, 1994.
- [6] S.-H. Kim et T. Yoko, « Nonlinear Optical Properties of TeO₂-Based Glasses: MO_x-TeO₂ (M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) Binary Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 4, p. 1061-1065, 1995.
- [7] B. Ferreira *et al.*, « Second harmonic generation in poled tellurite glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 332, n° 1-3, p. 207-218, 2003.
- [8] R. H. Stolen et H. W. K. Tom, « Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers », *Opt. Lett.*, vol. 12, n° 8, p. 585, 1987.
- [9] M. Soulis, J.-R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Dutreilh-Colas, et P. Thomas, « Second Harmonic Generation induced by optical poling in new TeO₂-Ti₂O-ZnO glasses », *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, n° 5, p. 551-557, 2010.
- [10] T. Komatsu, K. Shioya, et K. Matusita, « Fabrication of Transparent Tellurite Glasses Containing Potassium Niobate Crystals by an Incorporation Method », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 11, p. 2923-2926, 1993.
- [11] G. H. Beall et D. A. Duke, « Transparent glass-ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 340-352, 1969.
- [12] G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, et A. Savage, « LiNbO₃: An efficient phase matchable nonlinear optical material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 5, n° 11, p. 234-236, 1964.
- [13] A. Narazaki et N. Soga, « Second harmonic generation in BaTiO₃ film crystallized on tellurite glass surface », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, n° 13, p. 1063-1065, 1998.
- [14] G. S. Murugan *et al.*, « Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the BaO-B₂O₃-TeO₂ system », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 16, p. 3405-3407, 2004.
- [15] S. P. Nukavarapu, H. Jain, J. Toulouse, B. Esembeson, I. Biaggio, et J. Wang, « Transparent ferroelectric glass-ceramics for second harmonic generation and electro-optic device applications », présenté à Optics East, Philadelphia, PA, 2004, p. 140.
- [16] H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, et K. Matusita, « Incorporation of LiNbO₃ crystals into tellurite glasses », *J. Mater. Sci.*, vol. 31, n° 8, p. 2159-2164, 1996.



- [17] A. Bertrand, « Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO_2 pour l'optique », Thèse, Limoges, 2015.
- [18] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, et M. Ohyanagi, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 3, p. 763-777, 2006.
- [19] « <http://fuji-sps.sakura.ne.jp> ».
- [20] M. Tokita, « Mechanism of Spark Plasma Sintering », Kanagawa, 2001.
- [21] M. Omori, « Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, n° 2, p. 183-188, 2000.
- [22] O. Yanagisawa, K. Matsugi, et T. Hatayama, « Effect of Direct Current Pulse Discharge on Electrical Resistivity of Copper and Iron Powder Compacts », *Mater. Trans. JIM*, vol. 38, n° 3, p. 240-246, 1997.
- [23] K. Ozaki, K. Kobayashi, T. Nishio, A. Matsumoto, et A. Sugiyama, « Sintering Phenomena on Initial Stage in Pulsed Current Sintering. », *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 47, n° 3, p. 293-297, 2000.
- [24] R. Chaim, « Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 443, n° 1-2, p. 25-32, 2007.
- [25] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, et M. Nygren, « Spark Plasma Sintering of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 8, p. 1921-1927, 2002.
- [26] M. Tokita, « Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications », in *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, 2013, p. 1149-1177.
- [27] J. M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, et Z. A. Munir, « Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 11, p. 114914, 2007.
- [28] Z. Trzaska et J.-P. Monchoux, « Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver–zinc system », *J. Alloys Compd.*, vol. 635, p. 142-149, 2015.
- [29] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, et M. Nygren, « Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering », *Scr. Mater.*, vol. 60, n° 3, p. 164-167, 2009.
- [30] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, et Y. Sakka, « Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl_2O_4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing », *Acta Mater.*, vol. 84, p. 9-19, 2015.
- [31] P. Wang, M. Yang, S. Zhang, R. Tu, T. Goto, et L. Zhang, « Suppression of carbon contamination in SPSed CaF_2 transparent ceramics by Mo foil », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n° 13, p. 4103-4107, 2017.
- [32] A. Bertrand *et al.*, « A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS) », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 1, p. 163-172, 2014.



- [33] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, et R. L. McCreery, « Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra », *Chem. Mater.*, vol. 2, n° 5, p. 557-563, 1990.
- [34] N. Berkaine, « Propriétés optiques non-linéaires de composés métastables du système TeO_2 - Bi_2O_3 : apports de la chimie quantique », Thèse, Limoges, 2009.
- [35] E. L. Wooten *et al.*, « A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 6, n° 1, p. 69-82, 2000.
- [36] « <http://www.moon.sannet.ne.jp/naks/domain.html> ». .
- [37] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, et J. L. Bernstein, « Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 27, n° 6-7, p. 997-1012, 1966.
- [38] X. Feng, C. Qi, F. Lin, et H. Hu, « Tungsten–tellurite glass: a new candidate medium for Yb^{3+} -doping », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 256-257, p. 372-377, 1999.
- [39] M. F. Churbanov *et al.*, « Glasses of TeO_2 - WO_3 and TeO_2 - WO_3 - La_2O_3 systems for fiber optics », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, n° 4, p. 1765-1772, 2005.
- [40] E. P. Golis, M. Reben, J. Wasylak, et J. Filipecki, « Investigations of tellurite glasses for optoelectronics devices », *Opt. Appl.*, vol. 38, n° 1, p. 163-169, 2008.
- [41] V. V. Dorofeev *et al.*, « High-purity TeO_2 – WO_3 –(La_2O_3 , Bi_2O_3) glasses for fiber-optics », *Opt. Mater.*, vol. 33, n° 12, p. 1911-1915, 2011.
- [42] A. M. Kut'in, A. D. Plekhovich, et V. V. Dorofeev, « A mathematical model for analysis of sequentially coupled crystallization–melting differential scanning calorimetry peaks and the use of the model for assessing the crystallization resistance of tellurite glasses », *Inorg. Mater.*, vol. 52, n° 6, p. 604-610, 2016.
- [43] Y. Fujimoto, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, et T. Komatsu, « Transparent Surface and Bulk Crystallized Glasses with Lanthanide Tellurite Nanocrystals. », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 109, n° 1269, p. 466-469, 2001.
- [44] M. Trömel, W. Hützler, et E. Münch, « Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures », *J. Common Met.*, vol. 110, n° 1-2, p. 421-424, 1985.
- [45] W. T. Shoulders, R. Locke, et R. M. Gaume, « Elastic airtight container for the compaction of air-sensitive materials », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, n° 6, p. 063908, 2016.
- [46] J. Yeon, S.-H. Kim, M. A. Hayward, et P. S. Halasyamani, « “A” Cation Polarity Control in ACuTe_2O_7 ($A = \text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} , or Pb^{2+}) », *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 17, p. 8663-8670, 2011.
- [47] J. Yeon, S.-H. Kim, S. D. Nguyen, H. Lee, et P. S. Halasyamani, « Two New Noncentrosymmetric (NCS) Polar Oxides: Syntheses, Characterization, and Structure–Property Relationships in BaMTe_2O_7 ($M = \text{Mg}^{2+}$ or Zn^{2+}) », *Inorg. Chem.*, vol. 51, n° 4, p. 2662-2668, 2012.



- [48] B. Zhou *et al.*, « Development of tellurium oxide and lead-bismuth oxide glasses for mid-wave infra-red transmission optics », SPIE OPTO San Francisco, California, USA, 2013.
- [49] N. Manikandan, A. Ryasnyanskiy, et J. Toulouse, « Thermal and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, n° 5, p. 947-951, 2016.





Chapitre III – Verres et céramiques transparentes dans le système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$





Chapitre III – Verres et céramiques transparentes dans le système TeO_2 - Bi_2O_3 - Nb_2O_5

L'étude présentée au chapitre II mène à l'élaboration de vitrocéramiques composites avec une transparence limitée par la répartition spatiale, la taille et la nature des cristaux, ainsi que par les problèmes de pollution au carbone intrinsèques au procédé de frittage SPS. Nous avons donc recherché à élaborer des matériaux tellurites par d'autres procédés. Nous nous sommes ainsi intéressés à l'élaboration de céramiques transparentes par la technique de cristallisation complète et congruente du verre (cf. Chapitre I). Ces recherches seront consacrées uniquement au système TeO_2 - Bi_2O_3 - Nb_2O_5 . La mise en évidence d'une émission laser efficace au sein des céramiques transparentes dopées Nd^{3+} , constituera l'avancée la plus notable par rapport aux précédents travaux menés par A. Bertrand, au sein de l'équipe de recherche de l'IRCER [1], [2], démontrant ainsi le caractère « optiquement actif » des matériaux élaborés.

III-1 Etat de l'art sur le système TeO_2 – Bi_2O_3 – Nb_2O_5

III-1.1 Verres et vitrocéramiques

Un fort intérêt est porté aux verres tellurites pour des applications dans le domaine de la photonique. Cet engouement s'explique par leur bonne transmission optique dans le visible et le proche IR et par leur forte non-linéarité provenant pour partie de l'hyperpolarisabilité de la paire électronique libre du tellure. Les verres tellurites présentent des indices de réfraction linéaire et non-linéaire les plus élevées parmi les verres d'oxydes [3].

Plusieurs équipes de recherche se sont notamment intéressées aux systèmes binaires TeO_2 - Bi_2O_3 [4], [5] et TeO_2 - Nb_2O_5 [4], [6], [7], ainsi qu'au système ternaire TeO_2 - Bi_2O_3 - Nb_2O_5 (TBN) [2], [5], [8]. L'ajout d'oxyde de niobium augmente la capacité à former le verre [5] et améliore les propriétés thermomécaniques du verre [6], [7], [10]. Les liaisons Te-O (377 kJ/mol) sont remplacées par les liaisons plus fortes Nb-O (726 kJ/mol) [11]. La présence du bismuth permet d'obtenir dans de nombreux verres tellurites, une cristallisation volumique [8], [12] et non préférentiellement surfacique comme dans la majorité des verres tellurites [13]–[16]. Il est également possible de renforcer la non-linéarité des verres par incorporation d'ions d'oxydes de métaux lourds facilement polarisables (Tl^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+}) [17] ou bien de cations avec des orbitales d vides (Ti^{4+} , Nb^{5+}) [4].

Les travaux menés par Blanchandin *et al.* [8] ont permis d'établir le domaine d'existence du verre dans le système ternaire TeO_2 - Bi_2O_3 - Nb_2O_5 (Figure III-1). Les verres obtenus sont tous jaunes avec des indices de réfraction linéaires élevés autour de 2,2 – 2,3.



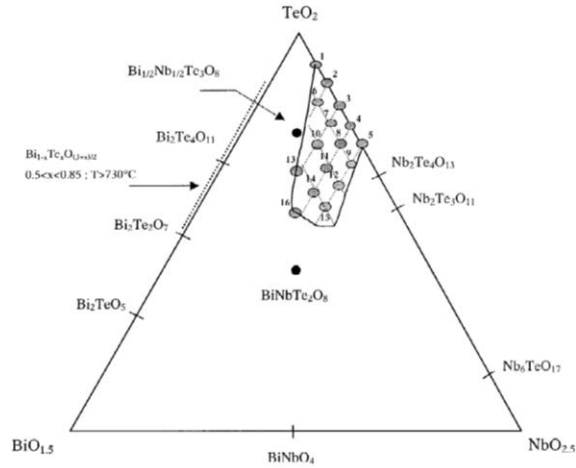


Figure III - 1 : Domaine de formation (à 800°C, trempe effectuée à l'air) du verre et des phases cristallines rencontrées dans le système $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [8].

Blanchandin *et al.* ont montré que l'augmentation de la teneur en oxyde de bismuth intensifie la couleur jaune et conduit à une augmentation de la densité (5,2 à 5,8) et de la T_g (Figure III-2 a et b). L'ajout d'oxyde de niobium a pour effet d'augmenter la stabilité thermique des verres. De plus, l'étude de la cristallisation de ces verres par thermodiffraction des rayons X montre qu'il est possible d'isoler les phases cubiques $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Te}_3\text{O}_8$.

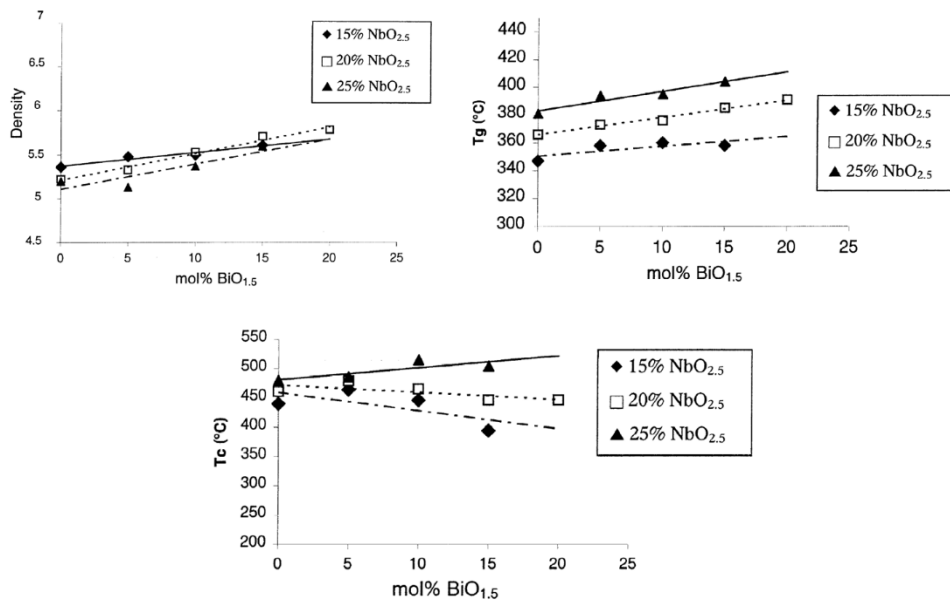


Figure III - 2 : Evolution de la densité, de la température de transition vitreuse T_g et de la température de cristallisation T_c en fonction de la composition des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [8].

Des observations similaires sont trouvées dans la littérature [4], [5], [7] sur la contribution de l'oxyde de niobium et de l'oxyde de bismuth dans le système ternaire TBN. Il a été montré, par Wang *et al.* [4], que l'ajout d'oxyde de bismuth a pour effet d'augmenter la densité, mais également que la concentration en oxyde de bismuth ne doit pas dépasser 10% mol. afin de conserver une bonne stabilité thermique (140-150°C). L'indice de réfraction linéaire augmente avec l'ajout de bismuth, car l'ion Bi^{3+} possède une paire électronique libre fortement polarisable. La composition 75 TeO_2 - 10 Nb_2O_5 - 15 Bi_2O_3 présente l'indice de réfraction le plus élevé, avec $n = 2,19$, parmi les verres élaborés par Wang *et al.* [4]. Pour



une concentration en oxyde de bismuth constante, l'augmentation de la teneur en oxyde de niobium conduit à l'augmentation de la densité. Lorsque la concentration en Bi_2O_3 diminue et celle en Nb_2O_5 augmente, la densité a tendance à diminuer du fait de la masse molaire très élevée de Bi_2O_3 .

Lin *et al.* [7] démontrent le fort potentiel de ces verres dopés Yb^{3+} en tant que milieu amplificateur pour les lasers solides et ont également étudié l'influence de l'ajout d'oxyde de niobium sur les propriétés des ions Yb^{3+} . L'ajout d'oxyde de niobium améliore les performances de photoluminescence (intensité de l'émission et temps de vie) avec un maximum pour 15% mol. en Nb_2O_5 .

Plusieurs publications relatent l'étude de la cristallisation des verres du système TBN [24], [34]. Au cours de sa thèse, A. Bertrand a étudié la cristallisation des verres du système 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 [19]. Des vitrocéramiques transparentes sont élaborées par cristallisation du verre à 380°C durant plusieurs heures. Des inclusions cristallisées appelées sphérulites (ou gouttelettes), atteignant une taille maximale de 100 μm , sont observées au microscope optique après le recuit de cristallisation (Figure III-3).

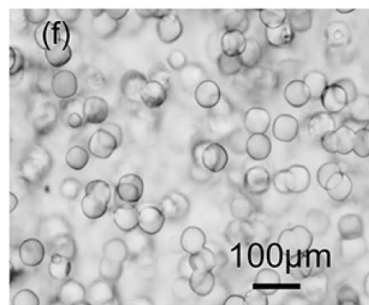


Figure III - 3 : Visualisation au microscope optique des sphérulites présentes au sein de la vitrocéramique obtenue après un traitement thermique à 380°C pendant 4h [19].

Ces sphérulites cristallisées sont présentes dans tout le volume de l'échantillon et sont similaires aux inclusions observées dans le système YAG- Al_2O_3 [20]. Toutefois, dans ce système, les sphérulites demeurent amorphes et Aasland et McMillan associent la formation des sphérulites au phénomène de polyamorphisme.

Le concept de polyamorphisme est basé sur l'existence d'une substance amorphe sous différentes formes avec des variations de structure locale et de propriétés physiques. Ces différents polyamorphes d'un matériau vitreux peuvent être formés par exemple en faisant varier les conditions de synthèse. Aasland et McMillan ont ainsi observé l'apparition spontanée de sphérulites amorphes lors de la trempe du liquide en surfusion. Ces sphérulites présentaient une composition chimique indissociable de celle de la matrice vitreuse [20]. Les auteurs ont associé les sphérulites, à une transition de phase liquide-liquide se produisant entre les phases liquides de haute et basse densité (HDL : High Density Liquid, LDL Low Density Liquid). Cette transition est, selon les auteurs, arrêtée durant la trempe conduisant ainsi à la formation de polyamorphes de faible et haute densité (LDA : Low Density Amorphous, HDA : High Density Amorphous). Les auteurs ont également montré que les sphérulites présentent une densité plus faible que la matrice vitreuse [9].



Les résultats obtenus, durant la thèse de A. Bertrand [1], par MEB-EDS et microsonde montrent que les sphérulites mentionnées plus haut et la matrice vitreuse ont la même composition chimique.

Il a également été démontré que la phase qui cristallise sous la forme de sphérulite est l'anti-verre $\text{Bi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Te}_3\text{O}_8$, analogue à la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. La notion d'anti-verre a été introduite par Trömel en 1983 [21] dans des systèmes tellurites. La structure d'un anti-verre peut être décrite comme ayant un ordre cationique à longue distance mais qui est dépourvue d'un ordre à longue distance sur les positions anioniques. Ce type de phase présente donc de l'ordre et du désordre dans sa structure. L'anti-verre est caractérisé par un diffractogramme des rayons X, caractéristique d'une phase cristallisée, avec des pics de Bragg associés à l'ordre cationique à longue distance. En revanche, l'anti-verre présente un spectre Raman, typique d'une phase amorphe, avec des bandes larges traduisant le désordre anionique. Plusieurs phases ont été rapportées dans la littérature, on peut citer par exemple la phase $\text{SrTe}_5\text{O}_{11}$, $\text{Ln}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ et $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [21]–[23]. La structure de la phase anti-verre $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ est présentée à la Figure III-4. La phase anti-verre $(\text{Bi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Te}_3)\text{O}_8$ adopte donc le même type de structure fluorine (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a = 5,6 \text{ \AA}$) [1], [19], avec les cations Nb^{5+} , Bi^{3+} et Te^{4+} qui occupent de manière désordonnée le site du calcium et les anions O^{2-} remplacent donc le fluor (avec un très fort désordre sur cette position (cf. Figure III-4)).

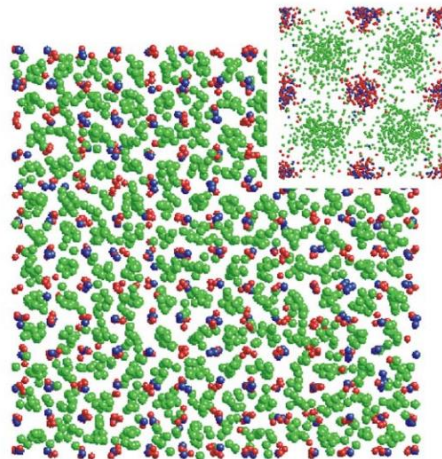


Figure III - 4 : Projection selon l'axe c de la structure modélisée de la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. L'insert représente la structure moyenne. (les atomes de bismuth et tellure sont représentés en bleu et rouge et les atomes d'oxygènes en vert) [23]

Cependant, de récents travaux [24] menés sur le système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ n'ont pas révélé de transition de phase liquide-liquide lors du refroidissement. Des études sont en cours pour démontrer ou réfuter, l'hypothèse de l'existence d'un phénomène de polymorphisme dans le système $\text{TeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Par ailleurs, A. Bertrand *et al.* ont observé une opacification des échantillons et une diminution de la transmission optique avec l'augmentation de la durée du traitement thermique à 380°C (Figure III-5) [19].



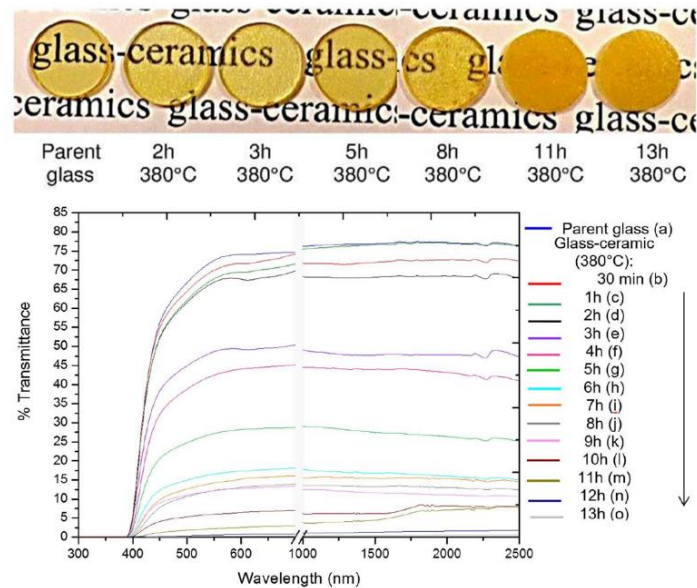


Figure III - 5 : Photographies et spectres de transmission optique du verre parent et des vitrocéramiques élaborées à 380°C (épaisseur des échantillons ~ 1,5 mm) [19].

La chute de la transmission optique s'explique par la différence d'indices de réfraction entre les sphérulites et la matrice vitreuse combinée à la fissuration des sphérulites. Cela a pour effet de provoquer une diffusion de la lumière et de faire apparaître de la porosité. Les fissures apparaissent entre 8h et 11h de traitement thermique à 380°C (Figure III-6) [19].

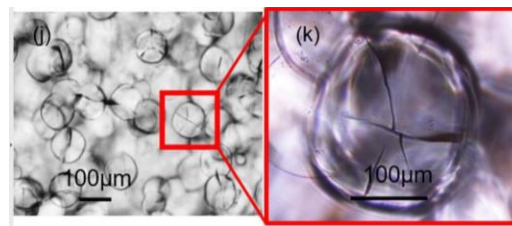


Figure III - 6 : j) Micrographie optique de la vitrocéramique élaborée à 380°C pendant 11h et k) Zoom sur une sphérulite fissurée [19].

Plus récemment, une étude a été réalisée par Gupta *et al.* [5] sur les compositions $90 \text{ TeO}_2 - 5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $85 \text{ TeO}_2 - 7,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 7,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ et $80 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ présentant également des sphérulites (Figure III-7). Les auteurs obtiennent une séparation de phase verre/anti-verre par trempe à l'air du mélange en fusion dans le système TBN. Aucune sphérulite n'est détectée dans le système $75 \text{ TeO}_2 - 12,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 12,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ suite à la trempe, et même après un recuit de 1h à 360°C [5].



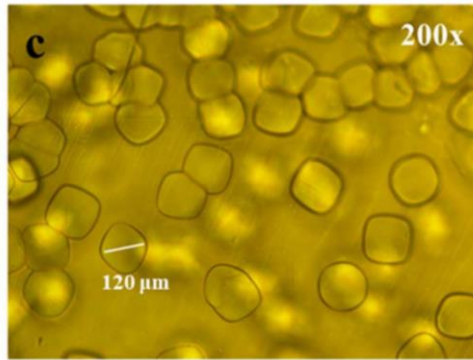


Figure III - 7 : Micrographie optique de la surface des échantillons du système $85 \text{ TeO}_2 - 7,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 7,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ obtenus par trempe à l'air du mélange en fusion [5].

Les diffractogrammes enregistrés sur le verre TBN massif et sur poudre sont représentés en Figure III-8. Gupta *et al.* n'identifie pas les sphérulites à la phase anti-verre $\text{Bi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Te}_3\text{O}_8$, comme démontré par A. Bertrand [19], mais à une autre phase $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$, également de type anti-verre [5]. Finalement, les diffractogrammes réalisés sur poudre (Figure III-8-c) par Gupta *et al.* ne présentent pas de pics de Bragg, en raison d'une cristallisation de la phase $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ uniquement en surface.

Il est à noter que la phase $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ a également été décelée par A Bertrand en surface d'échantillons, après traitement thermique du verre à des températures dépassant 540°C , dans le système $75 \text{ TeO}_2 - 12,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 12,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ [1]. Pour A. Bertrand, cette phase ne semble cependant pas analogue à un anti-verre.

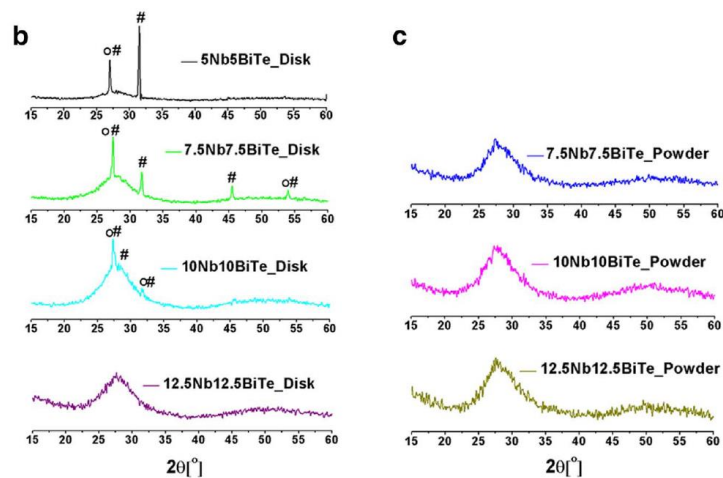


Figure III - 8 : Diffractogrammes enregistrés sur les échantillons de la composition $x\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-2x)\text{TeO}_2$ avec $x = 5 ; 7,5 ; 10$ et $12,5$ sous forme b) massive et c) sous forme de poudre. $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ (#) et $\text{TeO}_2-\gamma$ (o) [5].

Les auteurs montrent également que la composition $85,72 \text{ TeO}_2 - 7,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 7,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ présente des transitions de phase verre/anti-verre/phase cristalline avec l'augmentation de la température. A 380°C , la phase anti-verre $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ et la phase $\text{TeO}_2-\gamma$ sont observées, l'augmentation de la température à 540°C conduit ensuite à la transformation de la phase anti-verre $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ en phase cristallisée de même composition chimique, la phase $\text{TeO}_2-\gamma$ est toujours présente [5].



III-1.2 Cristallisation complète et congruente du verre

La technique originale de cristallisation complète et congruente du verre (détaillée au premier chapitre) est un procédé peu coûteux et rapide conduisant à des céramiques transparentes [25]. Cette voie permet de réaliser des céramiques avec des formes ajustables (massifs, fibres, lentilles...), car le verre parent peut être facilement mis en forme par coulée.

Comme résumé précédemment, les traitements thermiques réalisés sur le verre de composition $85,72 \text{ TeO}_2 - 7,14 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 7,14 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ ont conduit à l'obtention de vitrocéramiques transparentes, avec la présence de sphérulites cristallisées dans tout le volume du matériau [19].

Le système $75 \text{ TeO}_2 - 12,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 12,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ a également été étudié par A. Bertrand *et al.* pour la réalisation de la première céramique tellurite transparente obtenue par le procédé original de cristallisation complète du verre parent [2]. Ce système a été choisi, car l'oxyde de niobium améliore les propriétés thermomécaniques du matériau [6], [7], [10] et l'oxyde de bismuth permet d'obtenir une cristallisation volumique [8], [12]. De plus, la cristallisation est de nature congruente et la phase qui cristallise est de symétrie cubique [1] [2]. Le verre est élaboré par trempe à l'air du mélange de précurseurs en fusion à 850°C , puis il subit un recuit mécanique. Les courbes DSC (Figure III-9) du verre massif et du verre sous forme de poudre sont similaires, indiquant une cristallisation volumique. De plus, le verre présente une température de transition vitreuse d'environ 390°C et deux pics de cristallisation à 455°C et 510°C [2].

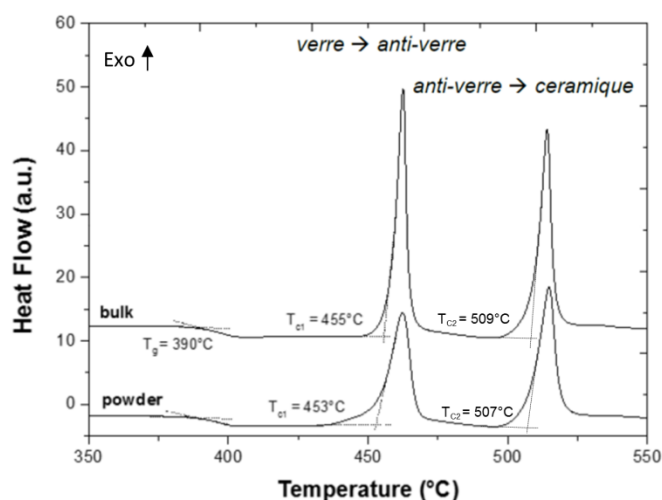


Figure III - 9 : Courbes DSC réalisées en partant du verre TBN sous forme de poudre et sous forme massive [1]. Les transitions sont identifiées suite aux expériences de thermodiffraction.

A. Bertrand *et al.* [2] ont ainsi montré, par thermodiffraction des rayons X (Figure III-10), que la première cristallisation correspond à la transformation du verre en phase anti-verre, et que la deuxième cristallisation correspond à la transition de phase anti-verre/céramique. La phase anti-verre apparaît dès 400°C : il s'agit du premier polymorphe de la phase $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$ et à 480°C un second polymorphe apparaît. En outre, une décomposition de la phase cristalline est observée pour des températures supérieures à 520°C avec apparition de la phase orthorhombique $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ qui n'est pas ici une phase anti-verre contrairement aux observations faites par Gupta *et al.* [5]. Cette dernière apparaît en surface et sa structure a été décrite par S. Blanchandin *et al.* [26].



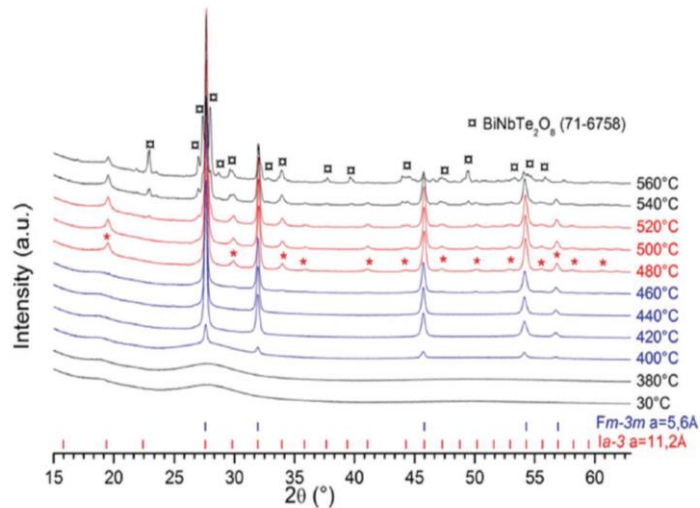


Figure III - 10 : Thermo-diffraction des rayons X d'une poudre de verre TNB [2].

Des échantillons de 8 mm de diamètre (Figure III-12) ont été préparés durant la thèse de A. Bertrand, la phase anti-verre est élaborée par traitement thermique du verre parent à 460°C pendant 1h. La céramique est quant à elle élaborée par traitement thermique d'un autre verre parent à 510°C pendant 1h30 dans un four à mouffles selon le schéma ci-dessous.

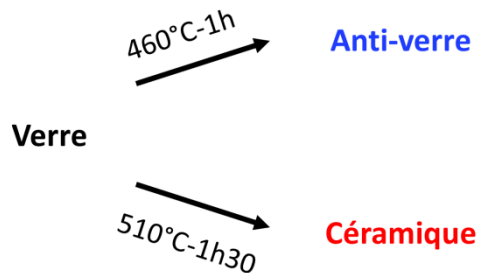


Figure III - 11 : Représentation schématique des transitions de phase verre/anti-verre/céramique.

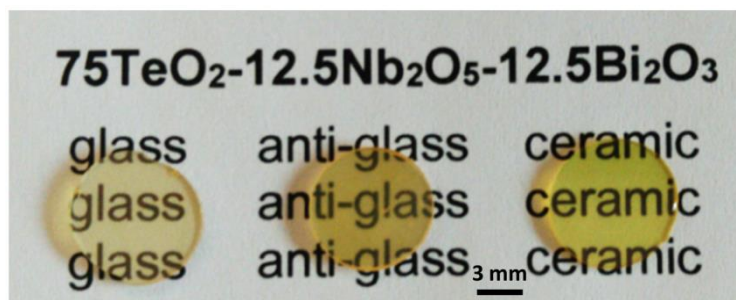


Figure III - 12 : Photographies du verre, de l'anti-verre et de la céramique de composition 75 TeO₂ - 12,5 Nb₂O₅ - 12,5 Bi₂O₃.

Des céramiques polycristallines hautement transparentes ont ainsi été élaborées sous différentes formes (lentilles, fibres,...) (Figure III-13-b). La transmission optique des céramiques (Figure III-13-a) atteint la transmission théorique du matériau qui est de 75% et la céramique est transparente dans le NIR jusqu'à environ 5,5 μm.



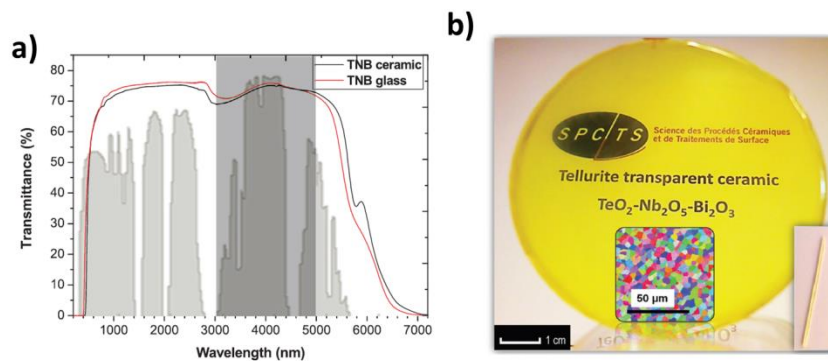


Figure III - 13 : a) Spectres de transmission optique du verre et de la céramique obtenue après un traitement thermique à 510°C pendant 1h30. b) Photographie d'une céramique de 60 mm de diamètre, placée à 15 cm du texte. L'encart est une cartographie EBSD-MEB de la microstructure de la céramique [2].

Les propriétés thermomécaniques des céramiques et du verre parent sont résumées en Tableau III-1.

Tableau III - 1 : Propriétés mécaniques et thermiques du verre parent TBN, de la céramique TBN et de la céramique commerciale CaF₂ [1] [2].

	TNB glass	TNB ceramic	Commercial polycrystalline CaF ₂
Young's modulus, E [GPa]	59.4 ± 0.7	79.5 ± 0.7	75.8 ± 2
Poisson's coefficient, ν	0.25	0.16	0.28
Shear coefficient, G [GPa]	23.7 ± 0.3	34.2 ± 0.3	33.8 ± 0.7
Hardness	414 HV	448 HV	178 HV
Expansion thermal coefficient [$1/^\circ\text{K}$]	13.5 × 10 ⁻⁶	11.9 × 10 ⁻⁶	18.9 × 10 ⁻⁶
Thermal conductivity [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	0.75	1.1	9.7

Une analyse chimique (Tableau III-2) réalisée par MEB-EDS a permis de confirmer la nature congruente de la cristallisation.

Tableau III - 2 : Teneur cationique de chaque élément (Nb, Te et Bi) mesurée par EDS pour le verre et la céramique obtenue à 510°C pendant 1h30.

Sample	Nb	Te	Bi
Glass	21.0(3)	58.6(3)	20.4(3)
Ceramic (510 °C, 1 h 30 min)	20.9(3)	58.7(2)	20.4(2)

Dans ce chapitre, une étude plus approfondie des transformations de phases verre/anti-verre/céramique sera présentée afin de mieux comprendre les organisations structurales des matériaux (anti-verre et céramique), ainsi que micro/nanostructurale. Nous utiliserons au cours de ce chapitre les termes « second polymorphe » et « céramique transparente » pour nommer la phase céramique haute température. Ce point de vocabulaire sera précisé et justifié par la suite.



La haute transparence jusqu'à 5,5 μm [1], [2] combinée aux bonnes propriétés mécaniques des céramiques transparentes obtenues permettent d'envisager des applications en tant que matrice hôte pour laser solide. En effet, il est important d'avoir des matériaux capables de résister à une irradiation lumineuse de forte puissance. Nous proposons donc d'introduire des ions de terres rares (Nd^{3+}) afin d'obtenir une matrice optiquement active avec recherche de l'émission laser.

La littérature comporte plusieurs publications concernant le dopage de verres tellurites dopés au Nd^{3+} [27]–[31], à l'ion Yb^{3+} [32], [33], ou encore le co-dopage $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ [34]. Quelques publications rapportent l'étude des propriétés spectroscopiques de vitrocéramiques tellurites dopées Nd^{3+} [35] et Er^{3+} [36]. Aucune publication ne rapporte la mise en évidence d'une émission laser dans une céramique tellurite.

III-2 Elaboration de céramiques transparentes 75 TeO_2 – 12,5 Bi_2O_3 – 12,5 Nb_2O_5 non dopées

III-2.1 Etude des transitions de phases et analyses microstructurales

A- Synthèse et propriété du verre parent

Le verre de composition molaire 75 TeO_2 - 12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5 est élaboré par fusion des précurseurs TeO_2 (99,99 % - Alfa Aesar), Nb_2O_5 (99,99 % - Sigma-Aldrich) et Bi_2O_3 (99,9 % - Sigma-Aldrich) à 850°C pendant 1h dans un creuset en platine. Le mélange en fusion est trempé à l'air sur une plaque chauffante à T_g -35°C, puis il est recuit mécaniquement à T_g -20°C pendant 3h avant d'être refroidi lentement (en 5h) vers la température ambiante.

Remarque : Des hétérogénéités ont parfois été observées dans quelques verres (2 - 3 verres) obtenus par trempe du mélange en fusion. Ces hétérogénéités visibles à l'œil nu les rendent partiellement opaques. Une observation au microscope optique montre que ces inclusions ont la forme d'octaèdres (Figure III-14) et la diffraction des rayons X montre que ces inclusions semblent correspondre à la phase anti-verre de composition $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$. Bien que rien ne l'indique clairement pour l'heure, la présence de ces inclusions pourrait en fait résulter d'une variation très localisée de la composition et/ou être reliée à la coulée du verre. Ainsi, une attention particulière a donc été portée sur la synthèse du verre parent afin de ne pas former ces inclusions sous forme d'octaèdres pour ne pas altérer les propriétés optiques.

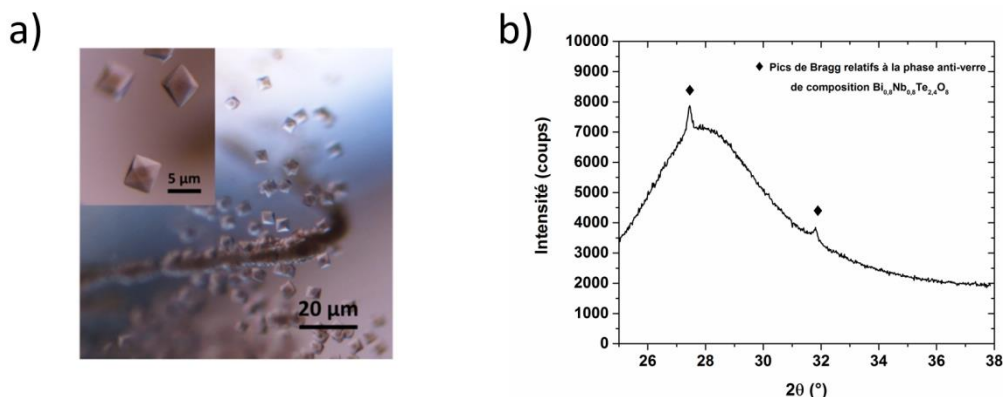


Figure III - 14 : a) Inclusions observées en volume par microscopie optique et b) diffractogramme du verre 75 TeO_2 - 12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5 présentant des inclusions.



Il est à noter que Gupta *et al.* ont également observé des sphérulites ayant une forme d'octaèdre (Figure III-15-d) dans des échantillons massifs (TBN) obtenus par trempe à l'air du mélange de précurseurs en fusion [5]. Les sphérulites en forme d'octaèdres observées par Gupta sont présentes dans le système $80 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ et d'autres en forme de gouttelettes (Figure III-15-b et c) ont été observées dans les systèmes $90 \text{ TeO}_2 - 5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ et $85 \text{ TeO}_2 - 7,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 7,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$. Les auteurs ont associé les sphérulites à la phase anti-verre $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$. Contrairement à nos observations, Gupta *et al.* n'ont pas détecté de sphérulites dans le système $75 \text{ TeO}_2 - 12,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 12,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, même après recuit du verre à 360°C pendant 1h comme le montrent les micrographies optiques (Figure III-15 e et f).

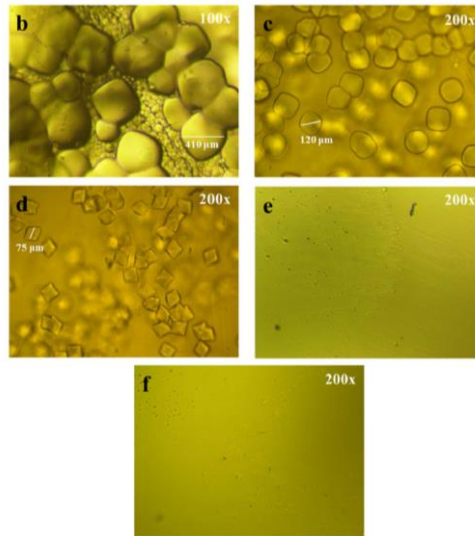


Figure III - 15 : Micrographies optiques de la surface des échantillons de composition $x\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-2x)\text{TeO}_2$ avec x égal à b) 5 ; c) 7,5 ; d) 10 ; e) 12,5 et f) 12,5 après un recuit à 360°C pendant 1h [5].

Après élaboration du verre parent, nous nous sommes intéressés à la transition de phases verre/anti-verre.

B- Transition verre/anti-verre

La phase anti-verre est isostructurale à la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, avec le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, un paramètre de maille $a = 5,604 \text{ \AA}$ et $Z = 4$ atomes par maille. La structure est en fait de type fluorine et est donc composée d'un site cationique (4a) occupé de manière complètement désordonnée par Te/Bi/Nb et d'un site anionique (8c) occupé par l'oxygène (Figure III-16). En fait, la position de wyckoff (8c) n'est pas unique et une « multitude » de positions légèrement différentes existe, provoquant le désordre important sur le sous-réseau anionique (désordre mis en exergue en Figure III-4)).



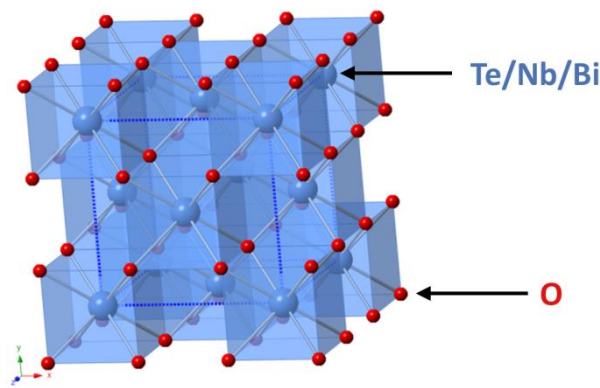


Figure III - 16 : Vue en perspective de la phase idéale (sans désordre de position) $\text{Bi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Te}_3\text{O}_8$.

Les spectres Raman du verre et de l'anti-verre sont présentés en Figure III-17. Le spectre Raman de l'anti-verre est très similaire à celui du verre. En effet, les bandes de l'anti-verre sont quasiment aussi larges que celles du verre, signe d'un désordre local sur les positions anioniques. Le verre et l'anti-verre ont donc des environnements à courte et à moyenne distance qui sont similaires. Malgré la présence de bandes larges en spectroscopie Raman, l'ordre à longue distance est tout de même préservé au niveau du sous-réseau cationique, comme en témoigne la présence de pics de Bragg observés sur les diagrammes de diffraction des rayons X (cf. Figure III-10).

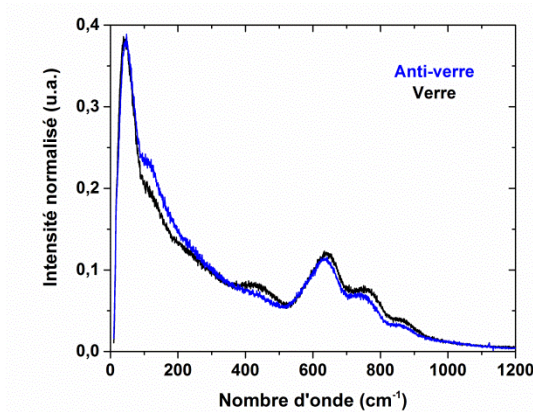


Figure III - 17 : Spectres Raman normalisés enregistrés pour le verre et l'anti-verre.

Afin d'observer la microstructure de l'anti-verre, une cartographie EBSD a été enregistrée (Figure III-18-a). Celle-ci met clairement en évidence la présence de grains submicroniques et de joints de grains au sein d'un tel échantillon. Cette observation est confirmée par une cartographie STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field Imaging) (Figure III-18-b). La phase anti-verre est donc analogue à une phase céramique. La cartographie EBSD révèle par ailleurs la présence de zones sombres qui pourraient correspondre à de la phase vitreuse résiduelle présente aux joints de grains et/ou à de la porosité.



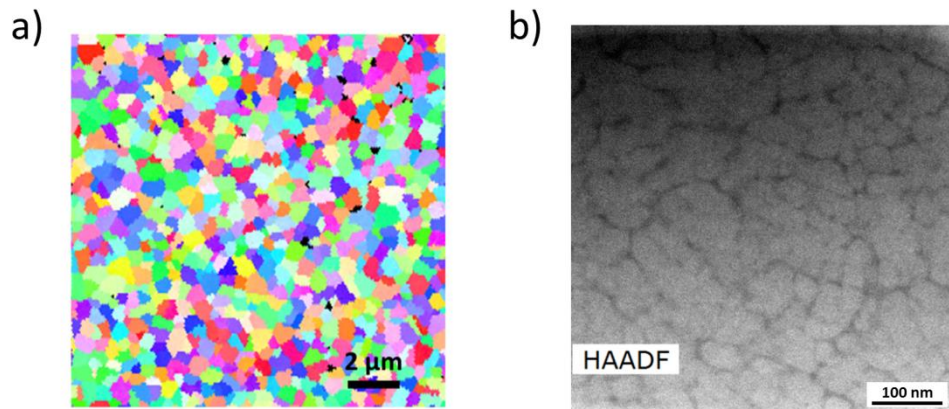


Figure III - 18 : a) Cartographie EBSD enregistrée sur l'anti-verre et b) cartographie en mode HAADF de l'anti-verre.

Ainsi, l'anti-verre, qui correspond au premier polymorphe de la phase $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$ rencontré lors de la montée en température, est microstructurée de la même manière qu'une céramique. Pour le polymorphe (rencontré à plus haute température), l'appellation « second polymorphe » a alors été retenue, à la place du simple terme « céramique », qui pouvait porter, d'une certaine façon, à confusion.

Il est alors nécessaire de mieux comprendre les transitions structurales opérant durant la transition de phase anti-verre/second polymorphe.

C- Transition anti-verre/second polymorphe

Un affinement par la méthode de Rietveld [37] a été réalisé au laboratoire CEMHTI d'Orléans afin de connaître de manière précise la structure du second polymorphe de composition chimique globale $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$. La méthode de Rietveld consiste à générer un diagramme de diffraction théorique à partir d'un modèle structural connu. Un affinement progressif des paramètres est effectué jusqu'à obtenir le meilleur accord possible entre les diffractogrammes mesuré et calculé. Les intensités, les formes et les positions des raies de diffraction doivent être les plus proches possibles du diffractogramme expérimental.

Les données structurales ont été à la fois collectées par diffraction sur poudre des rayons X et diffraction sur poudre des neutrons (NPD : Neutron Powder Diffraction). La diffraction des rayons X est sensible à la densité électronique des divers atomes. La diffraction des neutrons se base quant à elle sur l'interaction entre les neutrons et le noyau de chaque atome. La diffraction des neutrons peut donc être utilisée en complément de la diffraction des rayons X ; les neutrons ayant l'avantage d'être sensibles aux éléments de faible numéro atomique (Z) et offrant aussi la possibilité de distinguer sans ambiguïté deux éléments avec des Z adjacents.

Des diffractogrammes qualifiés de « haute définition » ont été enregistrés sur une plage angulaire en 2θ entre 10° et 110° pour les analyses par diffraction sur poudre des rayons X (Figure III-19-a) et entre 10° et 160° pour les analyses par diffraction sur poudre des neutrons (Figure III-19-b).



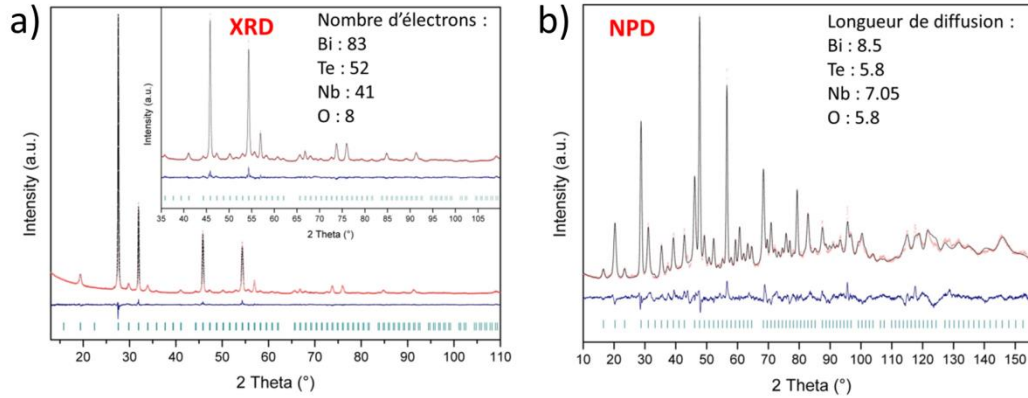


Figure III - 19 : Diffractogrammes expérimental et simulé obtenus par a) diffraction des rayons X et b) diffraction des neutrons.

Les facteurs de reliabilité de l'affinement sont fournis en tableau III-3.

Tableau III - 3 : Facteurs de reliabilité de l'affinement du second polymorphe.

	Rp	Rwp	G.O.F
Diffraction des rayons X	8,82 %	8,34 %	2,47
Diffraction des neutrons	10,9 %	11,5 %	6,62

Le second polymorphe, de même formule générale $\text{Bi}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{Te}_{2.4}\text{O}_8$ est une phase de type AB_3O_8 , isostructurale à TiTe_3O_8 et SnTe_3O_8 [38]. La phase est de symétrie cubique et son groupe d'espace est $\text{Ia}\bar{3}$ avec un paramètre de maille $a = 11,197 \text{ \AA}$.

La structure du second polymorphe est composée de deux sites cationiques (A : 8a et B : 24d) et de deux sites anioniques (O_1 : 48e et O_2 : 16c). L'affinement de la structure montre qu'il y a une occupation mixte Bi/Nb sur le site 8a et Bi/Te sur le site 24d (Figure III-20). La formule générale de la phase peut alors s'écrire :



Chaque octaèdre $[\text{AO}_6]$ est relié à six disphénoïdes $[\text{BO}_4]$ et ces derniers sont reliés à deux octaèdres $[\text{AO}_6]$ et deux disphénoïdes $[\text{BO}_4]$ (les éléments Te et Bi possèdent tous deux une paire électronique libre).



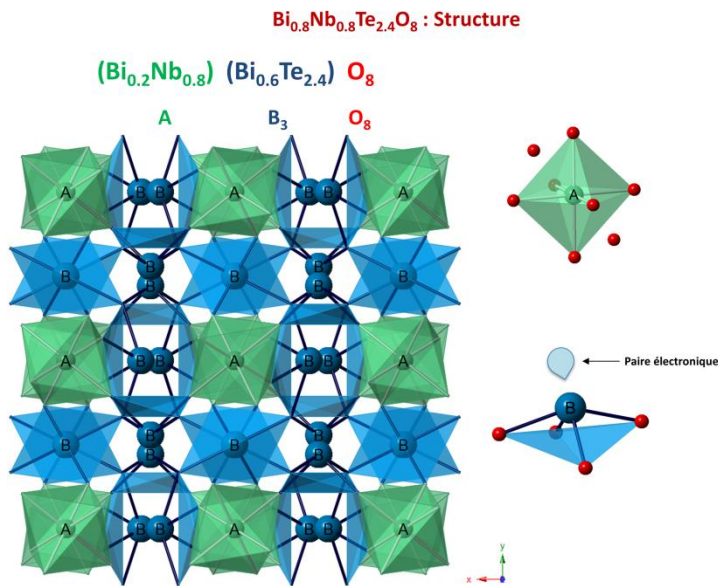


Figure III - 20 : Structure du second polymorphe cubique de formule Bi_{0,8}Nb_{0,8}Te_{2,4}O₈ avec visualisation du site octaédrique A occupé par Bi et Nb et du site disphénoïde B occupé par Bi et Te.

Les spectres Raman de l'anti-verre et du second polymorphe sont présentés en Figure III-21. Un affinement très net des bandes Raman, notamment à bas nombre d'onde, s'opère lors du passage de l'anti-verre vers le second polymorphe, correspondant à la mise en ordre partielle des cations (cf. Figure III-20). Ceci étant, les bandes demeurent tout de même relativement larges, synonyme de la persistance d'un désordre, notamment sur le sous-réseau anionique.

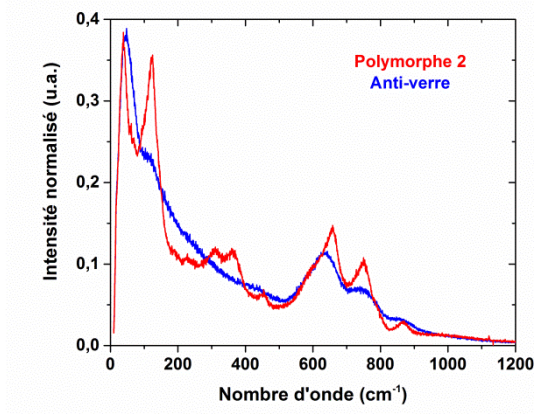


Figure III - 21 : Spectres Raman normalisés enregistrés pour l'anti-verre et le second polymorphe.

Une cartographie EBSD (Figure III-22) mesurée sur le second polymorphe met en évidence la présence de grains micrométriques et submicroniques et de joints de grains. La cartographie révèle également la présence de zones sombres localisées aux joints de grains qui ont également été observées dans le cas de l'anti-verre. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la nature de ces zones.



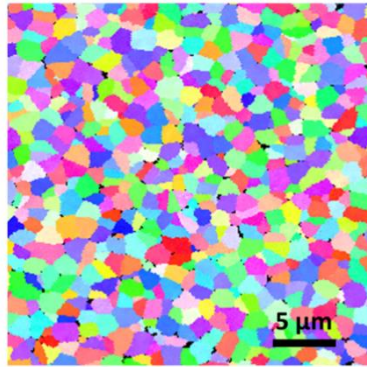


Figure III - 22 : Cartographie EBSD enregistrée sur le second polymorphe.

Une des hypothèses possibles serait d'associer ces zones à la phase anti-verre résiduelle. Or, nous avons montré précédemment que la signature de la phase anti-verre en EBSD est similaire à celle d'une céramique, et qu'elle présente donc des grains et des joints de grains. La phase anti-verre ne peut donc pas correspondre aux zones sombres.

Il serait aussi possible d'associer ces zones à de la phase vitreuse résiduelle. Ceci étant, cette hypothèse est encore moins crédible, car pour obtenir le second polymorphe, le verre est chauffé et se transforme dans un premier temps en anti-verre, avant de se transformer une seconde fois.

Afin de déterminer la nature de ces zones sombres, le second polymorphe a été observée au MET (Figure III-23). Les clichés de MET révèlent la présence de nanoporosités (dizaines de nm). En fait, par EBSD, il est possible que les zones sombres observées correspondent à de la nanoporosité qui se serait simplement « regroupée », constituant alors des pores de taille plus importante (porosité submicronique). Les rangées atomiques entourant les pores sont clairement visibles sur la Figure III-23-b.

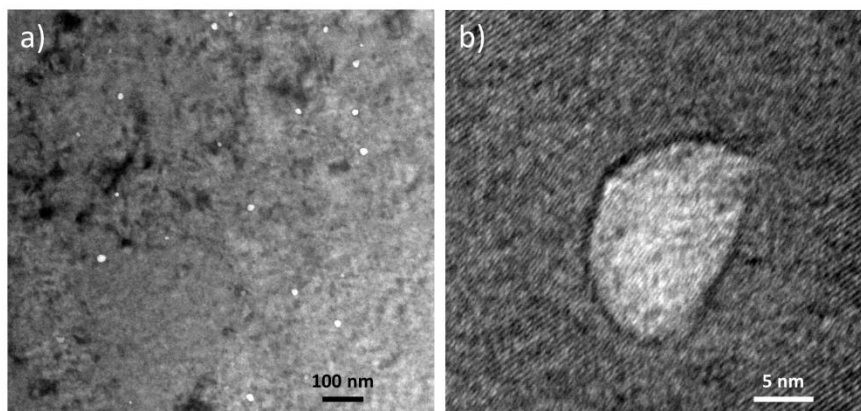


Figure III - 23 : Micrographies du second polymorphe obtenues par Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Ce résultat est en outre corroboré par les mesures de densité. En effet, la densité du matériau passe de 5,97 (verre) à 6,24 (second polymorphe), soit une augmentation de 4,5%. On peut donc imaginer qu'il y a, au sein du second polymorphe, coexistence de zones plus denses et de porosités. La densité de l'anti-verre est de 6,17 (augmentation de 3% par



rapport au verre parent), on peut donc suggérer que la nanoporosité apparaît même, peut-être, dès la phase anti-verre.

En résumé, le passage du verre à l'anti-verre se traduit donc par de grandes modifications structurales. Ainsi, pour l'anti-verre, on a une distribution statistique du tellure, du niobium et du bismuth sur la position cationique (Figure III-24). Le sous-réseau anionique est en revanche très désordonné avec une « multitude » de positions légèrement différentes pour les atomes d'oxygène. Le passage de la phase anti-verre au second polymorphe se traduit, quant à elle, par une mise en ordre partielle des positions cationiques (Figure III-24), avec deux sites cationiques (ordonnancement chimique). Egalement, il y a toujours persistance d'un certain désordre (moindre) sur le sous-réseau anionique.

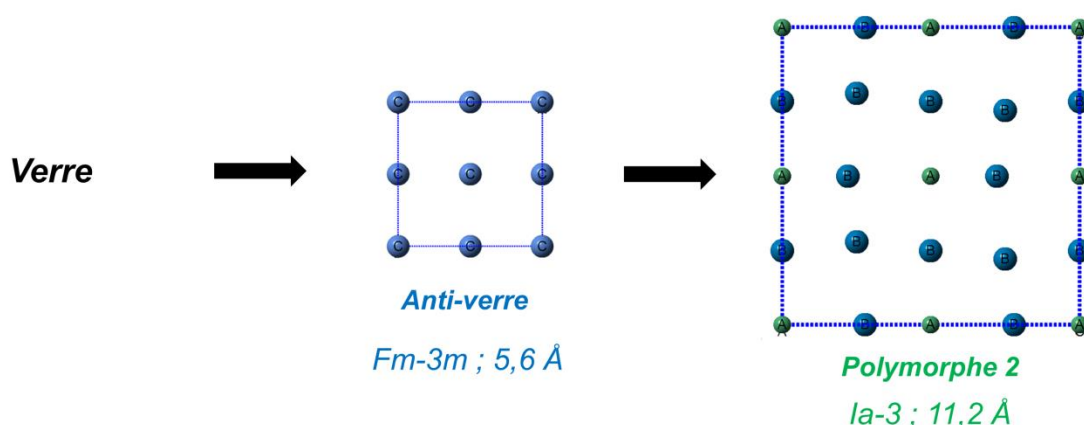


Figure III - 24 : Schéma résumant les modifications structurales (uniquement pour les cations) se produisant lors des transitions de phase verre/anti-verre et anti-verre/second polymorphe.

En parallèle de cette étude structurale conduite sur le système TBN, nous avons entrepris le dopage de céramiques tellurites par des ions de terres rares (Nd^{3+}) dans le but d'en faire un matériau optiquement actif à travers l'obtention d'une émission laser.

III-2.2 Elaboration et caractérisation des céramiques transparentes dopées Nd^{3+} : démonstration de l'émission laser

A - Propriété recherchée et état de l'art

Parmi tous les verres d'oxydes, les verres tellurites sont d'excellents candidats pour des applications de laser solide en raison de leur fenêtre de transmission dans le proche infrarouge jusqu'à 5 - 6 μm et leur bonne solubilité des ions de terre rares [39]. Comparés à d'autres matrices vitreuses, les verres tellurites présentent de basses énergies de phonons (Tableau III-4) [3], favorisant les transitions radiatives et augmentant ainsi l'efficacité laser.

Tableau III - 4 : Valeurs d'énergie de phonons de plusieurs matrices vitreuses.

Matrice vitreuse	Energie de phonon hw (cm^{-1})
Tellurite	650-800
Germanate	880
Silicate	1100
Phosphate	1200
Borate	1400

Les verres tellurites ont, de plus, une bonne stabilité chimique et thermique et de bas points de fusion autour de 700-900°C. Leurs indices de réfraction linéaire sont élevés [8]. Un intérêt



est donc porté au verre tellurite en tant que matériau hôte pour des lasers solide [34]. La majorité des publications relatent le dopage avec l'ion néodyme Nd^{3+} [27]–[31], [40]–[42] avec une émission laser centrée autour de 1065 nm. D'autres auteurs se sont intéressés au dopage Yb^{3+} [32], [33], Tm^{3+} , Ho^{3+} , ainsi qu'au co-dopage $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ [34], [39] pour des émissions vers 2 μm .

Michel *et al.* [27] font partie des premiers auteurs à s'intéresser à l'émission laser de verres tellurites en vue d'une application en tant que mini-laser intégré dans des structures compactes. Ils ont ainsi montré qu'un verre tellurite de lithium dopé Nd^{3+} présente des propriétés spectroscopiques intéressantes, notamment une section efficace laser élevée ($0,45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) et que les processus de désexcitation non radiatifs sont relativement faibles.

Jiang *et al.* [32] ont, par la suite, étudié des verres tellurites de composition $60\text{TeO}_2 - 30 \text{ZnO} - 10 \text{La}_2\text{O}_3$ dopés Yb^{3+} (noté YTG). En comparaison à d'autres matériaux, les verres YTG présentent une grande section efficace d'émission pour une faible intensité de pompe absorbée, comme le montre la Figure III-25 ; et sont comparables, pour cette propriété, à des lasers à matrice cristalline telle que le YAG et le YAP dopés Yb^{3+} .

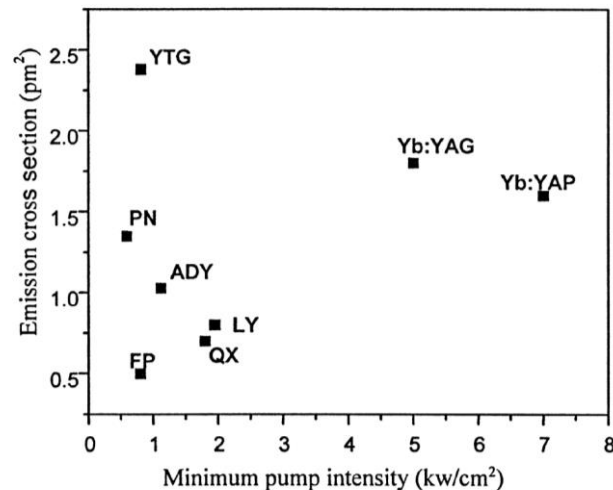


Figure III - 25 : Valeurs de section efficace d'émission laser en fonction de l'intensité minimale de pompe pour différentes matrices hôtes.

Plus récemment, une émission laser à 1063 nm a été mise en évidence dans des verres tellurites du système $75 \text{TeO}_2 - 20 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 5 \text{WO}_3$ dopés 1% molaire en Nd^{3+} [31], proche de notre système $75 \text{TeO}_2 - 12,5 \text{Bi}_2\text{O}_3 - 12,5 \text{Nb}_2\text{O}_5$. Carreaud *et al.* [31] ont ainsi mise en évidence un seuil de puissance laser très bas de 5 mW et une puissance laser maximale de 26 mW pour une puissance de pompe absorbée de 0,55 W, conduisant à une pente d'efficacité faible de 4,6% (Figure III-26).



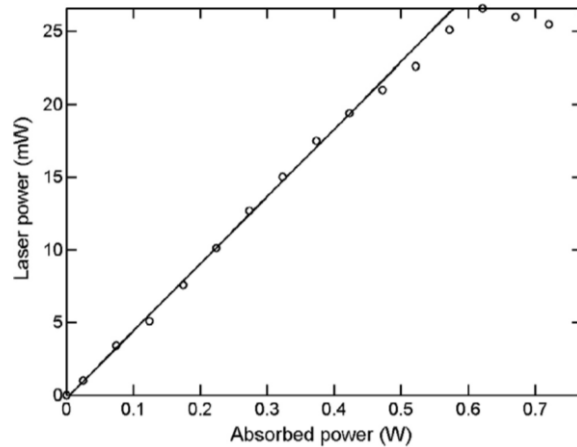


Figure III - 26 : Puissance laser en sortie en fonction de la puissance de pompe absorbée [31].

Quelques travaux ont été conduits sur les propriétés spectroscopiques de vitrocéramiques (Figure III-27) tellurites de composition $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ dopées Nd^{3+} [35]. Kang *et al.* ont élaboré des vitrocéramiques germano-tellurites dopées Er^{3+} [36] présentant une émission vers $2,7 \mu\text{m}$.

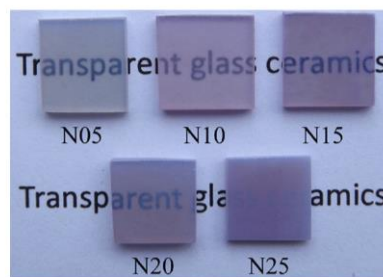


Figure III - 27 : Photographies de vitrocéramiques TBZ dopées Nd^{3+} (épaisseur : 2 mm) [35].

L'émission laser dans une céramique tellurite polycristalline n'a, en revanche, jamais été démontrée jusqu'à ce jour. Par ailleurs, une matrice cristalline a l'avantage de conduire à des sections d'absorption et d'émission plus élevées par rapport à une matrice vitreuse ; ce qui conduit à des efficacités laser meilleures. Le verre, quant à lui, peut être produit à grande échelle et sous différentes formes. En utilisant la technique de cristallisation complète en partant du verre, nous combinons la facilité de fabrication du verre et les propriétés de la matrice cristalline. Il semble donc très intéressant d'étudier les propriétés d'émission laser d'une matrice tellurite polycristalline dopée par des ions néodyme.

B - Propriétés optiques : transparence et photoluminescence

Optimisation de la transparence

Différents échantillons ont donc été traités thermiquement à 460°C et à 510°C pendant respectivement 1h et 1h30 [1]. Les courbes de transmission optique du verre, de l'anti-verre et du second polymorphe sont présentées en Figure III-28.



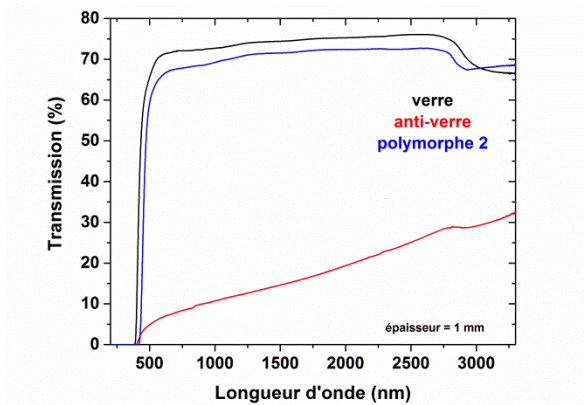


Figure III - 28 : Spectres de transmission optique du verre, de l'anti-verre et du second polymorphe.

Sur les courbes ci-dessus, on constate clairement une différence de comportement très net entre l'anti-verre et les deux autres échantillons (verre et second polymorphe). A 2500 nm, la transmission du verre atteint 75% et celle du second polymorphe 73%. Cet écart de transmission est à relier principalement à la différence d'indice de réfraction entre le verre et le second polymorphe. En revanche, la transparence de l'anti-verre est très limitée. Ceci est probablement à attribuer à un phénomène de biréfringence résultant d'un mélange de phase vitreuse résiduelle et de phase majoritaire anti-verre (les deux phases présentant des indices de réfraction différents).

La bande d'absorption vers 3000 nm correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles à la fois adsorbés à la surface du matériau et piégés dans la structure [43].

A la vue des courbes de transmission optique, la transparence de la phase anti-verre n'est donc pas suffisante pour pouvoir être utilisée pour les tests lasers, seul le second polymorphe a été étudié par la suite.

Dans le but de réaliser une cavité laser de dimensions millimétriques pouvant être intégrée dans des dispositifs compacts, une réduction des dimensions des échantillons a été opérée par rapport à la composition TBN non dopée. Les échantillons non dopés font classiquement 10 mm de diamètre (voire jusqu'à 60 mm de diamètre) et 2 mm d'épaisseur. Les échantillons dopés (échantillons contenant un ajout de 1% molaire en Nd^{3+} , et devant servir pour les tests d'émission laser (partie C)) sont des cylindres de seulement 5 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur (Figure III-29).

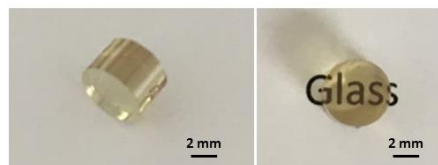


Figure III - 29 : Photographie du verre parent dopé 1% molaire en Nd^{3+} .

En raison de la diminution des dimensions (volume au moins divisé par deux) d'une part et du dopage au néodyme d'autre part, la durée du traitement de céramisation à 510°C a été réduite. Au lieu d'1h30, les verres ont été traités thermiquement sous air à 510°C pendant 15, 30 et 45 min. Les spectres de transmission optique associés à ces échantillons sont présentés en Figure III-30.



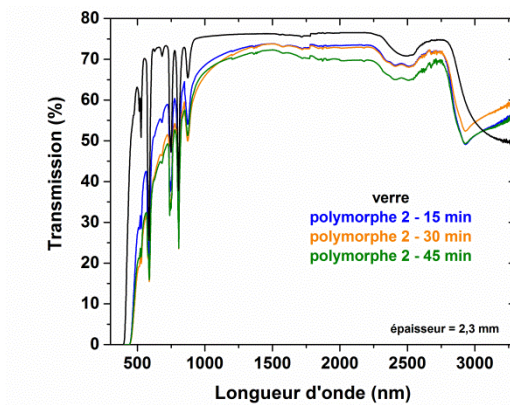


Figure III - 30 : Spectres de transmission optique des échantillons dopés 1% Nd³⁺ ayant subi un traitement thermique de 15, 30 et 45 min.

La bande d'absorption entre 2700 et 3300 nm correspond aux vibrations d'élongation des groupements [43]. Les absorptions relatives à l'ion néodyme sont présentes autour de 2500 nm et dans la région 600-1000 nm.

Dans le domaine du visible, on observe une diffusion de la lumière pour les céramiques transparentes par rapport à la transmission du verre parent. Ce résultat peut être directement relié à la présence de porosités mises en évidence précédemment par cartographie EBSD et par clichés de MET.

Une légère dégradation de la transparence est observée avec l'augmentation de la durée du traitement thermique à 510°C. Afin d'expliquer la diminution de la transparence avec la durée du traitement thermique, les modifications structurales du matériau ont été suivies par thermo-diffraction des rayons X (Figure III-31). Le verre dopé 1% molaire en Nd³⁺ est ainsi traité thermiquement sous air à 510°C, pendant une durée allant de 0 min à 4h.

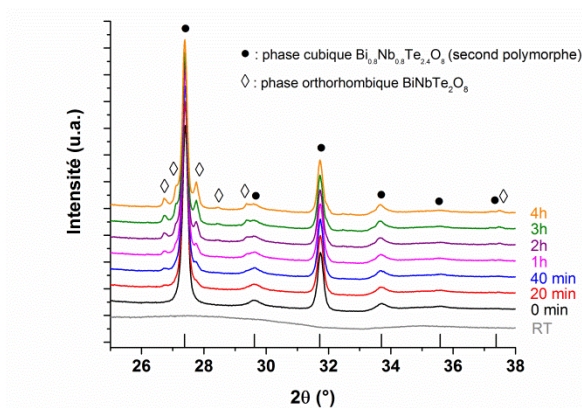


Figure III - 31 : Thermo-diffractogrammes des rayons X collectés sur l'échantillon pulvérulent traité thermiquement à 510°C pendant 4h, en partant du verre parent.

La phase cubique Bi_{0,8}Nb_{0,8}Te_{2,4}O₈ (second polymorphe), de groupe d'espace Ia $\bar{3}$ et de paramètre de maille a = 11,2 Å est apparue dès 0 min de palier à 510°C : la cristallisation se déroule donc lors de la phase de montée en température, effectuée à une vitesse de 10°C/min. De plus, une décomposition très partielle de la phase commence dès 20 min de palier. La phase cubique commence en effet à se décomposer en une phase orthorhombique BiNbTe₂O₈, qui n'est pas ici une phase anti-verre comme vu précédemment



pour les résultats de Gupta *et al.* [5]. La phase $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ est une phase secondaire déjà observée dans le cas du verre non dopé [1]. Sa présence explique donc la diminution de la transmission optique observée dès 15 min de traitement thermique, et accentuée au-delà.

Cependant, la phase orthorhombique apparaît uniquement en surface et peut être complètement éliminée par un polissage modéré, comme le montre la Figure III-32 représentant le diffractogramme d'un échantillon (510°C - 5 min) avant et après polissage optique.

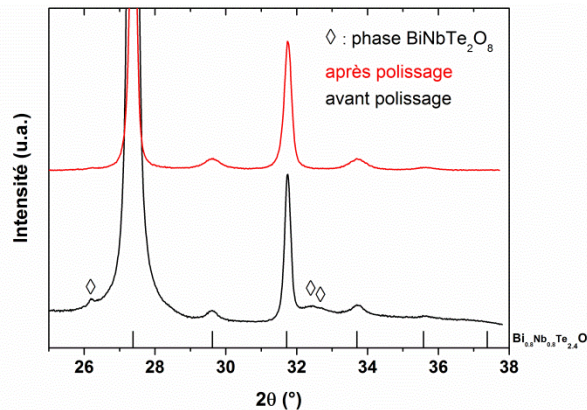


Figure III - 32 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon (traité thermiquement à 510°C pendant 5 min) avant et après polissage.

On constate ainsi qu'il est nécessaire de mieux adapter la durée du traitement thermique, en raccourcissant cette dernière. Afin de déterminer précisément cette durée « optimale », plusieurs échantillons ont été élaborés à 510°C pendant 5 min et 15 min. Les spectres de transmission optique des échantillons comparés au verre parent sont représentés en Figure III-33.

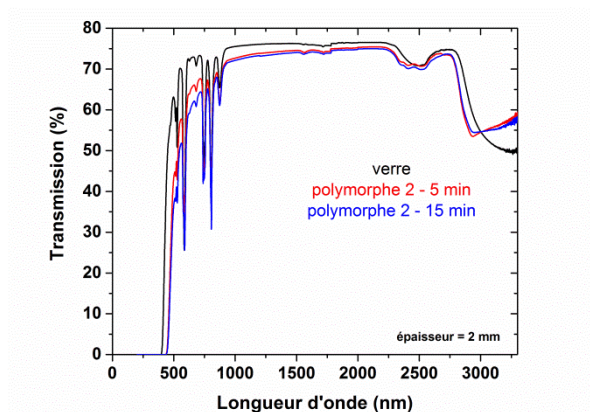


Figure III - 33 : Spectres de transmission optique du verre et des échantillons obtenus après un traitement thermique du verre à 510°C pendant 5 et 15 min. Comparaison au verre parent.

L'écart de transmission optique observé au-delà de 1500 nm est dû principalement à la différence d'indices de réfraction entre le verre et les deux échantillons de céramique transparente. Cette différence d'indices a déjà été observée dans le cas des échantillons non dopés [2]. Les indices de réfraction du verre et de la céramique transparente non dopés sont de 2,17 et 2,26 respectivement correspondant à une transmission théorique de 76% et 74%.



La bande d'absorption à 3000 nm correspond aux modes de vibrations d'élongation des groupements OH. [43]. Une modification de la forme de la bande OH est observée entre le verre et les céramiques transparentes, la bande est large dans le cas du verre parent, et se rétrécit pour la céramique transparente. Cette modification est le signe d'une variation de l'environnement des groupements hydroxyles au cours de la céramisation ; l'environnement étant plus symétrique dans le cas de la céramique transparente.

Dans le domaine du visible, on observe une diffusion de la lumière pour les échantillons par rapport à la transmission du verre parent. Ce résultat peut être directement relié à la présence de porosités mises en évidence précédemment par cartographie EBSD et par clichés de MET. De plus, cette diffusion de la lumière est plus prononcée pour l'échantillon obtenu après un traitement thermique de 15 min, comparativement à l'échantillon ayant subi uniquement 5 min de traitement. On peut donc ici émettre l'hypothèse que l'épaisseur de la phase $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ présente en surface s'accroît pour des traitements thermiques plus longs. Il est donc nécessaire d'avoir un contrôle minutieux de la durée du traitement thermique, et le traitement de 5 min à 510°C sous air apparaît être le plus performant parmi ceux que nous avons testés. A 1064 nm (longueur d'onde d'émission correspondant aux ions néodyme), la transmission des échantillons céramisés ($T = 73,2\%$ (5 min) et $T = 72,6\%$ (15 min)) est proche de celle du verre parent ($T = 75,8\%$).

Ayant drastiquement réduit la durée du traitement thermique, la question de l'homogénéité volumique de l'échantillon se pose. Ainsi, des pointés Raman (Figure III-34) ont été effectués à la surface d'un échantillon poli et coupé en deux dans le sens de l'épaisseur (schéma Figure III-34). De nombreux pointés Raman (25 au total) enregistrés en différentes zones de l'échantillon ont permis de montrer que le matériau est homogène en volume ; le spectre moyen est représenté en noir sur la Figure III-34. Aussi, des pointés Raman effectués à la surface de l'échantillon ont montré un signal Raman (en rouge), différent de celui en volume ; ce signal (en rouge sur la Figure III-34) correspond à la phase $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$.

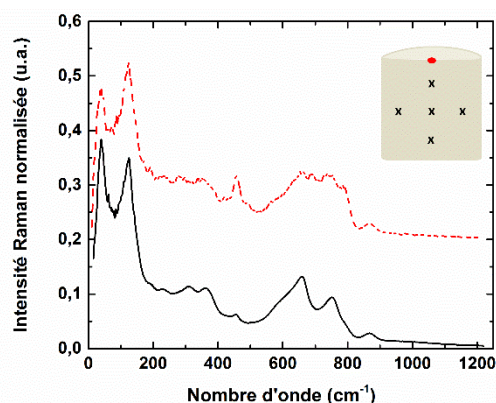


Figure III - 34 : Moyenne des spectres Raman enregistrés en différents points d'un échantillon traité thermiquement à 510°C pendant 5 min.

Après avoir « optimisé » la durée du recuit de cristallisation afin d'obtenir la meilleure transparence, les propriétés d'émission de lumière des échantillons ont été caractérisées.

Etude des propriétés de photoluminescence

Une étude des propriétés de photoluminescence a été réalisée, à température ambiante, sur les trois échantillons, le verre, l'anti-verre et le second polymorphe à l'aide d'un



Spectrofluorimètre Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog 3. Les spectres d'émission (Figure III-35) ont été enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation centrée sur 802 nm (longueur d'onde équivalente à celle de la diode de pompe employée pour les tests laser), avec un pas de mesure de 1 nm et un temps d'acquisition de 1 s.

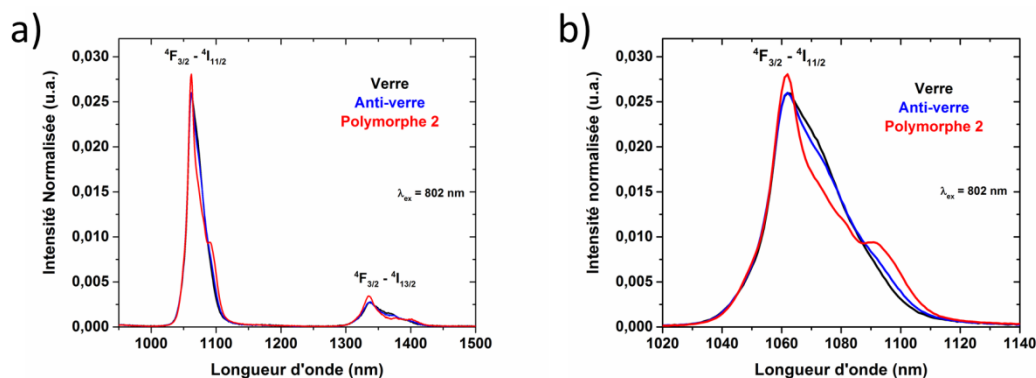


Figure III - 35 : a) Spectres d'émission du verre, de l'anti-verre et du second polymorphe.
b) Zoom sur la bande principale d'émission à 1064 nm.

Dans le proche infrarouge, deux bandes sont observables sur le spectre d'émission des trois échantillons correspondant aux transitions électroniques ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ à 1064 nm et ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ à 1350 nm. Le zoom de la bande principale à 1064 nm, représenté en Figure III-35-b, montre que le verre et l'anti-verre présentent une bande d'émission très similaire, signe d'un environnement local de la terre rare proche. En effet, le verre et l'anti-verre présentent des similitudes structurales à courte et moyenne distances, comme déjà observé sur les spectres Raman au paragraphe III-2.2.3. Le passage de l'anti-verre au second polymorphe se traduit par une modification significative de la bande d'émission à 1064 nm. Le haut de la bande d'émission du second polymorphe se rétrécit, ce qui est en accord avec la mise en ordre des cations, discuté précédemment. L'apparition d'un épaulement est le signe d'effets de levée de dégénérescence reliés au champ cristallin (force différente du champ cristallin).

Les courbes de déclin de photoluminescence (Figure III-36) ont été mesurées, en appliquant un retard initial de 50 μ s (nettoyage du pulse excitateur de la lampe) et un intervalle de temps de 10 μ s. Afin d'extraire la valeur du temps de vie, une modélisation des courbes de déclin de photoluminescence a été effectuée en utilisant une seule exponentielle décroissante (qualité du fit : $r^2 \sim 0,9995$). Ceci traduit la présence d'un seul type d'environnement de la terre rare. Une diminution du temps de vie est clairement observée, en effet les valeurs sont de 154 ± 2 μ s (verre), 140 ± 2 μ s (anti-verre) et 137 ± 3 μ s (second polymorphe). La majeure partie de cette réduction se produit lors de la transformation du verre en anti-verre et de la formation concomitante de grains et de joints de grains.



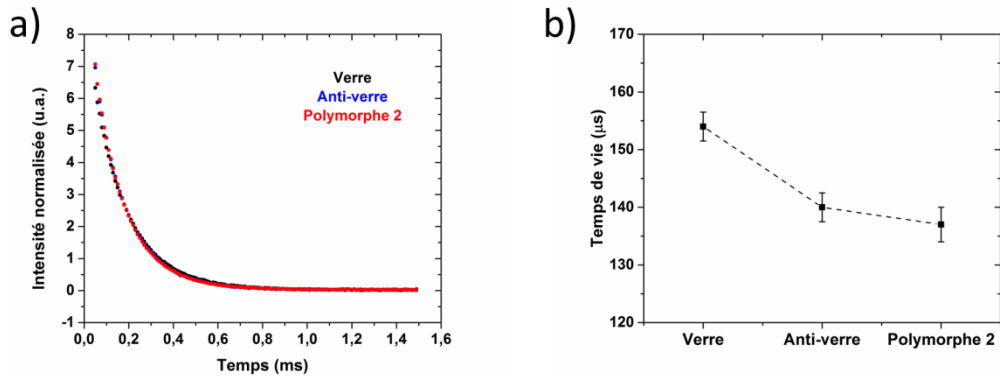


Figure III - 36 : a) Courbes de déclin de photoluminescence et b) évolution du temps de vie en fonction du type d'échantillon (verre, anti-verre et second polymorphe).

A la suite des études sur les propriétés de photoluminescence des échantillons, nous avons cherché à tester la possibilité d'une émission laser et à évaluer les performances correspondantes.

C - Mise en évidence de l'émission laser

Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé lors des expériences d'émission laser est représenté en Figure III-37, il est constitué d'une diode laser monomodale émettant à 808 nm, d'une lentille permettant de focaliser le faisceau de pompe dans l'échantillon (diamètre $\sim 40 \mu\text{m}$), d'une cavité laser et d'un coupleur (miroir) de sortie qui extrait la puissance laser. Pour les mesures réalisées en régime à commutation de gain, un modulateur acousto-optique (AOM), placé avant l'échantillon est ajouté au montage optique pour contrôler temporellement l'énergie du faisceau de pompe.

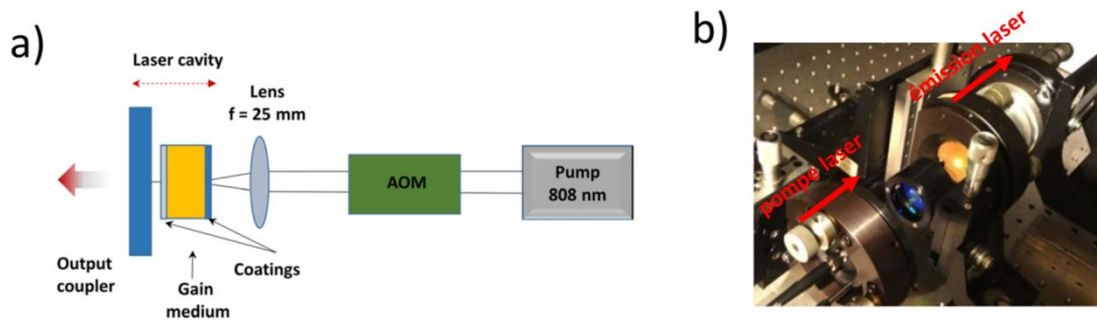


Figure III - 37 : a) Schéma et b) photographie du montage optique utilisé pour les tests laser.

La cavité laser est constituée de deux miroirs plans entourant le milieu amplificateur, la longueur de la cavité est de 12 mm. Les pertes internes de la cavité sont estimées inférieures à 1% (pour un aller-retour) et sont dues à la diffusion du matériau et au traitement antireflet à 1064 nm. En effet, les deux faces de l'échantillon sont recouvertes par des revêtements spécifiques (Figure III-38), un revêtement antireflet à 808 nm et une réflexion maximale à 1064 nm sur la face arrière (côté diode de pompe laser) et un revêtement antireflet à 1064 nm sur la face avant (côté émission laser du matériau).



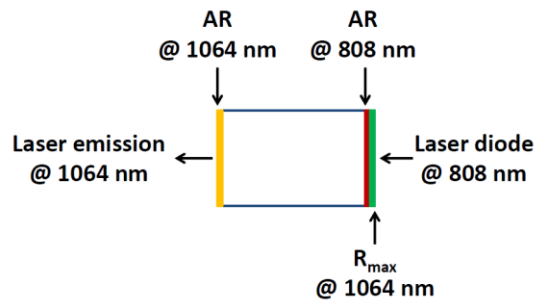


Figure III - 38 : Schéma des revêtements spécifiques recouvrant les faces de l'échantillon.

Détermination du seuil de puissance et profils spatiaux

Le seuil de puissance laser correspond à la puissance de pompe minimale à partir de laquelle on observe une émission laser (c'est-à-dire le seuil de puissance définissant le passage d'une émission spontanée (incohérente) à une émission stimulée (cohérente)). Une première série de mesures a été mise en œuvre, avec pour objectif de déterminer le seuil de puissance le plus bas pouvant être atteint. Afin d'obtenir de nombreux allers-retours dans la cavité laser, la transmission du coupleur de sortie est fixée à 0,2%. Une émission laser est observée à partir de 99 mW et 63 mW de puissance de pompage absorbée pour les échantillons traités thermiquement pendant 15 et 5 min respectivement (Figure III-39). L'échantillon traité thermiquement pendant 5 min présente donc le seuil de puissance le plus bas, ce qui concorde avec les courbes de transmission optique vues précédemment (échantillon traité 5 min qui est plus transparent).

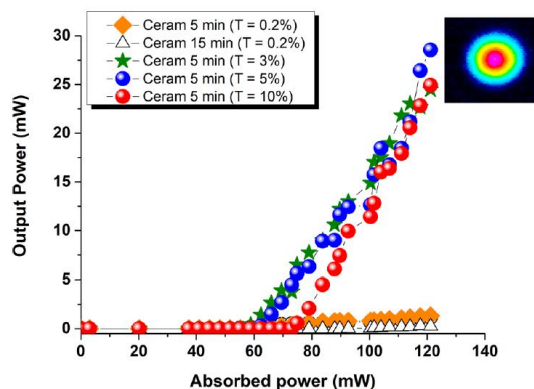


Figure III - 39 : Puissance laser émise et détectée en sortie en fonction de la puissance de pompe absorbée pour les échantillons traités thermiquement 5 et 15 min, en utilisant différentes transmissions du coupleur de sortie [44].

Une caméra infrarouge a permis d'enregistrer le profil spatial du faisceau laser pour différentes puissances de pompe (Figure III-40). Le faisceau laser présente une forme gaussienne dans le plan transversal avec une longueur d'onde centrale de 1063,25 nm. Des cercles concentriques de plus en plus prononcés sont observables avec l'augmentation de la puissance de pompe. Ces cercles correspondent à des effets thermiques dus à l'échauffement du matériau. Ces cercles sont observés plus tôt (à plus basse puissance de pompe) dans le cas de l'échantillon traité 15 min et sont plus prononcés signe de performances moindres pour cet échantillon. A la vue des résultats, les tests lasers seront poursuivis seulement pour l'échantillon traité 5 min.



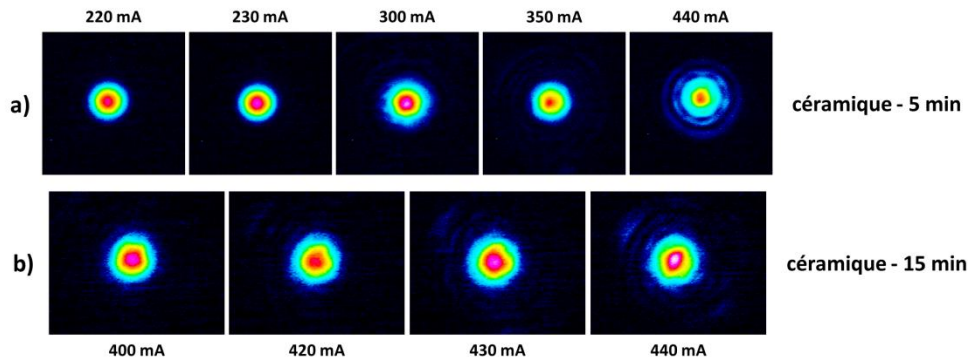


Figure III - 40 : Profils spatiaux enregistrés en champ lointain à différentes intensités de la diode de pompe pour les échantillons traités thermiquement pendant 5 min a) et 15 min b)

Remarque : En champ proche (non présenté ici), la forme du faisceau laser est toujours gaussien.

Détermination de l'efficacité laser maximale

Une deuxième série de mesures a été conduite afin de déterminer l'efficacité laser maximale pouvant être atteinte pour l'échantillon « 5 min ». La puissance de sortie laser a été mesurée en faisant varier la transmission du coupleur de sortie (Figure III-41 courbe rouge). La puissance laser de sortie maximale obtenue est de 28,5 mW pour une puissance de pompe absorbée de 126 mW ; ce qui correspond à une efficacité laser de 22,5 %. Le seuil de puissance est d'environ 66,8 mW et la transmission du coupleur de sortie est de 5 %.

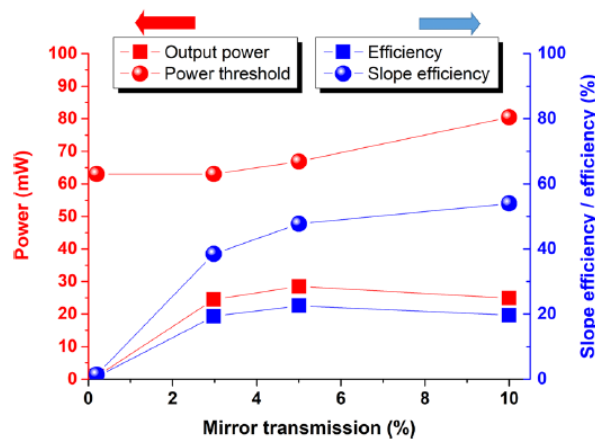


Figure III - 41 : Représentation des performances laser (puissance en sortie, seuil de puissance, rendement de pente et efficacité laser) en fonction de la transmission du coupleur de sortie employé.

L'évolution du rendement de pente en fonction de la transmission du coupleur de sortie est représentée en Figure III-41 (courbes en bleu). Le rendement de pente maximal atteint est de 54 % avec une transmission du coupleur de 10 %. Par comparaison avec la littérature (Tableau III-5), ce résultat fait partie des meilleures performances obtenues jusqu'à présent pour un matériau tellurite. En effet, ce rendement de pente est supérieur à ceux relevés dans la littérature pour les matériaux tellurites, et se situent entre 5 et 28% [34]. Les travaux de Fusari [45] sur des verres germano-tellurite dopés Tm^{3+} montrent qu'une puissance laser maximale de 124 mW est atteinte. Toutefois, cette valeur correspond à des puissances de pompe élevées autour de 150 – 225 mW et le rendement de pente associé est de 28 %.



Tableau III - 5 : Comparaison des performances laser de l'échantillon traité 5 min avec celles de verres tellurites trouvées dans la littérature.

	Composition	%T.R.	Seuil de puissance	P _{sortie}	η_{pente}	λ_{laser}
Céramique 5 min	75TeO₂ - 12,5Bi₂O₃ - 12,5Nb₂O₅	1% mol. Nd³⁺	63 mW (T = 0,2 %)	28,5 mW (T = 5 %)	54 % (T = 10 %)	1,063 μm
Fusari <i>et al.</i> [45]	75TeO ₂ - 10ZnO - 10Na ₂ O - 5GeO ₂	2% wt. Tm ³⁺	150 - 225 mW	124 mW (T = 6 %)	28 % (T = 6 %)	1,932 μm
Fusari <i>et al.</i> [46]	75TeO ₂ - 10ZnO - 10Na ₂ O	2% wt. Tm ³⁺ /Ho	100 mW	74 mW	26 %	2,012 μm
Carreaud <i>et al.</i> [31]	75TeO ₂ - 20NbO _{2,5} - 5WO ₃	1% mol. Nd ³⁺	5 mW	26 mW	4,6 %	1,063 μm
Moreira <i>et al.</i> [47]	85TeO ₂ - 15ZnO	1% wt. Nd ³⁺	73 mW	10 mW	8 %	1,062 μm
Bell <i>et al.</i> [48]	85TeO ₂ - 15ZnO	2% wt Nd ³⁺	8 mW	45 mW	21 %	1,062 μm

Tests laser en régime de gain commuté

Un modulateur acousto-optique (AOM) est ajouté au montage optique pour faire fonctionner la source laser en régime de gain commuté entre quelques dizaines de kHz et 728 kHz. Le temps d'irradiation a été réglé pour obtenir une impulsion unique pour chaque période de pompage. La plus courte durée d'impulsion de sortie obtenue est de 220 ns pour un taux de répétition de 20 kHz (Figure 42 a,b). Pour le taux de répétition maximal de 728 kHz, des impulsions d'une durée de 315 ns ont été obtenues (Figure 42 c). La puissance de sortie maximale atteinte est de 6,5 W ; tout en conservant un profil parfaitement gaussien.

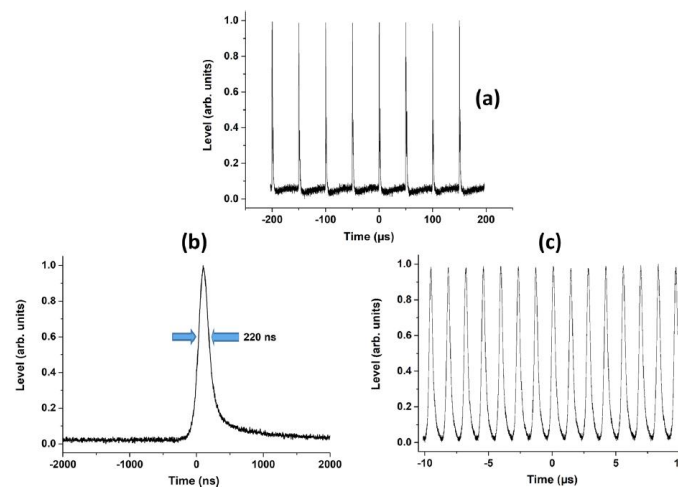


Figure III - 42 : a) Régime pulsé à 20 kHz de taux de répétition, pour 10% de transmission du coupleur de sortie. b) Exemple de profil d'impulsion obtenu en modulant à 20 kHz. c) Train d'impulsions pour une modulation à 728 kHz (durée de l'impulsion : 315 ns).

Les performances liées à l'émission laser demeurent bien entendu perfectibles. Néanmoins, les mesures et tests réalisés démontrent déjà le caractère « optiquement actif » des échantillons céramiques élaborés par cristallisation complète et congruente du verre.



III-2.3 Mesure de la non-linéarité optique du verre parent et de la céramique transparente

Les matériaux tellurites étant très intéressants à travers leurs excellentes propriétés optiques non-linéaires de troisième ordre (cf. Introduction et chapitre I), nous avons également souhaité démontrer la très bonne qualité optique des échantillons de céramique transparente à travers la mesure de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 .

Aussi, un intérêt grandissant est porté à la génération de supercontinuum dans les fibres cristallines [49]. La génération de supercontinuum est un effet d'optique non-linéaire permettant de convertir une source monochromatique en rayonnement polychromatique en passant, par exemple, à travers un matériau non linéaire. Ce phénomène se base avant tout sur l'élargissement spectral (phénomène que nous allons étudier ici), qui est directement relié à l'amplitude du n_2 (voir ci-dessous).

L'expérience d'élargissement spectral a été testée au sein de l'institut XLIM (collaboration avec V. Couderc) sur le verre et l'échantillon de céramique transparente obtenu après traitement thermique de 5 min à 510°C. Le montage expérimental (Figure III-43) utilisé est constitué d'un laser femtoseconde émettant des impulsions d'une durée de 270 fs à 1030 nm, d'une lentille permettant de focaliser le faisceau laser dans l'échantillon, d'une lentille de refocalisation placée après l'échantillon et d'un OSA (Optical Spectrum Analyser).

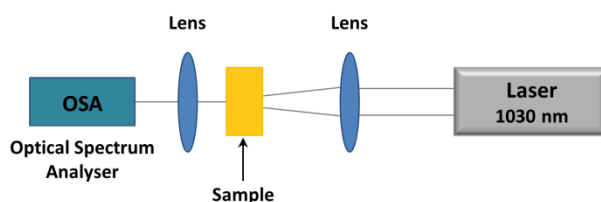


Figure III - 43 : Schéma du montage expérimental utilisé lors des mesures visant à analyser l'élargissement spectral du faisceau laser suite à la traversée de l'échantillon non-linéaire.

Le spectre du rayonnement en sortie a été enregistré en faisant varier la puissance du faisceau de pompe. Les spectres obtenus pour le verre et la céramique transparente sont représentés en Figure III-44. A vue d'œil, pour des puissances de pompe comparables, l'élargissement spectral observé semble plus prononcé pour la céramique transparente que pour le verre.

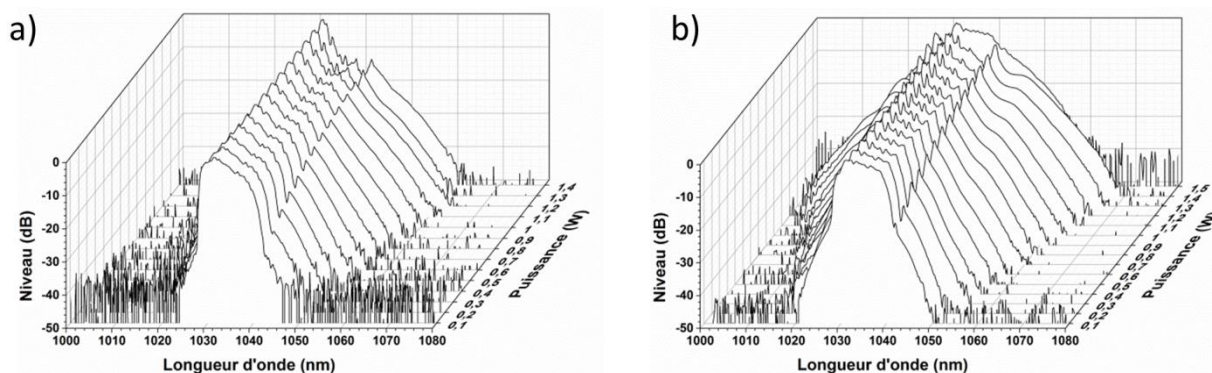


Figure III - 44 : Spectres obtenus à différentes puissances de pompage lors de l'expérience d'élargissement spectral pour a) le verre et b) la céramique transparente.



De manière plus quantitative, l'évolution de la largeur du spectre à -25 dB est représentée, en fonction de la puissance de pompe, sur la Figure III-45.

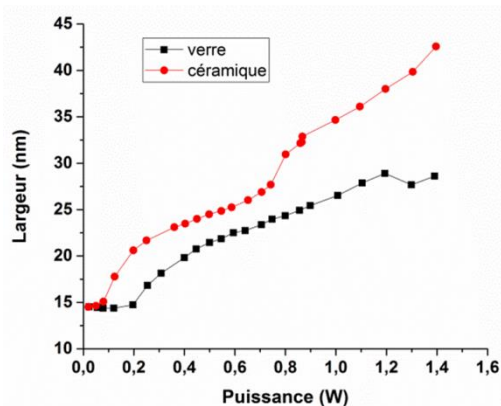


Figure III - 45 : Evolution de la largeur du spectre en fonction de la puissance de pompe pour le verre et la céramique transparente à -25 dB.

Pour un niveau de -25dB, pour les deux matériaux, la largeur augmente avec la puissance de pompe (phénomène reflétant l'élargissement spectral escompté, en lien avec l'effet non-linéaire). Par ailleurs, l'analyse globale du spectre montre clairement que l'élargissement spectral est plus conséquent pour la céramique transparente que pour le verre. De plus, un endommagement thermique du matériau est observé pour des puissances de pompe au-delà de 1,3 W pour le verre et 1,5 W pour la céramique transparente. Ce dernier semble donc présenter une meilleure résistance thermomécanique (comparativement au verre), ce qui est en accord avec les performances reportées dans le Tableau III-1.

Des analyses précises des élargissements spectraux mesurés sont actuellement en cours afin de remonter à la valeur numérique de l'indice de réfraction non linéaire n_2 , de la céramique et du verre parent.

III-3 Bilan et perspectives

En conclusion, les diverses avancées liées à cette thèse peuvent être ici résumées :

- les caractérisations micro/nanostructurales ont permis de révéler la création de grains et de joints de grains dès la formation de la phase anti-verre,
- l'affinement structural par la méthode de Rietveld a permis de déterminer la structure du second polymorphe du système $75 \text{ TeO}_2 - 12,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 12,5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$. Il a ainsi été montré que le second polymorphe est constitué deux sites anioniques et de deux sites cationiques avec une occupation mixte Bi/Nb sur le site 8a et une occupation Bi/Te sur le site 24d,
- lors de la transition verre/anti-verre : une cristallisation se produit aboutissant à la formation de la phase anti-verre qui est désordonnée sur le sous-réseau anionique (désordre anionique de position) et le sous-réseau cationique présente un désordre d'occupation statistique (un seul site cationique occupé par Bi/Nb/Te),
- la transition anti-verre/deuxième polymorphe s'accompagne d'une mise en ordre partielle cationique.

Les céramiques conservent une bonne transparence optique pour des traitements thermiques ne dépassant pas 5 min à 510°C. Une étude micro/nano structurale du second



polymorphe a permis de mettre en évidence par MET la présence de nanoporosités dues à l'augmentation de densité (5,97 à 6,24) se produisant lors des transformations de phase. Ces nanoporosités et les porosités submicroniques sont probablement la cause principale à la légère chute de la transmission optique, notamment dans le visible.

Les tests laser ont mis en évidence, pour la première fois, l'émission laser dans une céramique tellurite transparente dopée au néodyme [44]. Un rendement de pente maximal de 54% a été atteint avec une transmission du coupleur de sortie de 10%. Cette valeur fait partie des meilleurs résultats obtenus, jusqu'à ce jour, pour un matériau tellurite, même si les performances en terme de puissance demeurent pour l'heure modérées. Il s'agit en outre de la démonstration du caractère « optiquement actif » des échantillons de céramiques tellurites transparentes obtenus par cristallisation complète et congruente du verre.

Dans la perspective d'améliorer la transparence des céramiques et donc les performances laser, une réduction de la durée du traitement thermique à 510°C (de 5 min à 0 min) pourrait être envisagée. En effet, la thermodiffraction des rayons X a montré que le second polymorphe apparaissait dès 0 min de palier à 510°C. D'un autre côté, une amélioration de la transparence a été observée lors de la réduction de la durée du palier, de 15 à 5 min.

L'expérience d'élargissement spectral a permis de mettre en évidence un élargissement plus important dans le cas de la céramique transparente que dans le verre. Ce résultat signifie clairement que la valeur de l'indice de réfraction non-linéaire (n_2) est alors plus importante dans le cas de la céramique transparente (épaisseur des échantillons identique). Par ailleurs, ce dernier résiste à une plus haute puissance de pompe que le verre en raison de ses meilleures propriétés thermomécaniques. Le calcul de la valeur de n_2 est actuellement en cours.

De futurs travaux sont prévus dans le cadre du prochain stage de 2^{ème} année de Master afin d'effectuer un dopage des céramiques par les ions holmium en vue d'obtenir une émission autour de 2,8 μm . Le dopage par les ions Ho^{3+} sera effectué en substitution de l'ion Bi^{3+} afin de s'assurer d'une meilleure insertion des ions par rapport à un dopage en ajout. Ce dernier peut en effet induire une insertion difficile des ions de terres rares, puisqu'aucun ion n'est « retiré » de la structure.

En spectroscopie infrarouge, la bande d'absorption des groupements hydroxyles est observée dans la gamme spectrale de l'émission des ions holmium. Il sera donc intéressant, dans le cadre de ce stage, d'étudier aussi l'impact de l'atmosphère de synthèse du verre (sous atmosphère ambiante ou en boîte à gants sous air sec) sur les propriétés optiques de transparence et d'émission de lumière de la céramique finale.



Références bibliographiques

- [1] A. Bertrand, « Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO_2 pour l'optique », Thèse, Limoges, 2015.
- [2] A. Bertrand *et al.*, « Scalable and formable tellurite-based transparent ceramics for near infrared applications », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, n° 10, p. 1482-1486, 2016.
- [3] R. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, Second Edition*. 2018.
- [4] Y. Wang, S. Dai, F. Chen, T. Xu, et 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.*, vol. 113, n° 1, p. 407-411, 2009.
- [5] N. Gupta et A. Khanna, « Glass and anti-glass phase co-existence and structural transitions in bismuth tellurite and bismuth niobium tellurite systems », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 481, p. 594-603, 2018.
- [6] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, et 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.*, vol. 9, n° 8, p. 1785-1788, 1999.
- [7] J. Lin *et al.*, « Crystallization of TeO_2 - Nb_2O_5 glasses and their network structural evolution », *Mater. Sci.- Pol.*, vol. 27, n° 1, p. 329-338, 2009.
- [8] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, et B. Frit, « New heavy metal oxide glasses: investigations within the TeO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 system », *J. Alloys Compd.*, vol. 347, n° 1-2, p. 206-212, 2002.
- [9] M. C. Wilding *et al.*, « Structural properties of Y_2O_3 - Al_2O_3 liquids and glasses: An overview », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 407, p. 228-234, 2015.
- [10] A. Kaur, A. Khanna, V. G. Sathe, F. Gonzalez, et B. Ortiz, « Optical, thermal, and structural properties of Nb_2O_5 - TeO_2 and WO_3 - TeO_2 glasses », *Phase Transit.*, vol. 86, n° 6, p. 598-619, 2013.
- [11] Y.-R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. CRC Press, 2002.
- [12] X. Hu *et al.*, « Influence of Bi_2O_3 content on the crystallization behavior of TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO glass system », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, n° 5, p. 952-958, 2012.
- [13] H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, et K. Matusita, « Crystallization of LiNbO_3 in tellurite glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 162, n° 1-2, p. 201-204, 1993.
- [14] K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato, et K. Matusita, « Optical properties of transparent glass-ceramics in K_2O - Nb_2O_5 - TeO_2 glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 189, n° 1-2, p. 16-24, 1995.
- [15] A. Narazaki et N. Soga, « Second harmonic generation in BaTiO_3 film crystallized on tellurite glass surface », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, n° 13, p. 1063-1065, 1998.
- [16] C. Lasbrugnas, « Matériaux doubleurs de fréquence : verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure - élaboration et caractérisation », Thèse, Limoges, 2004.
- [17] J. Yumoto, S. G. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, B. G. Aitken, et N. F. Borrelli, « Enhancement of optical nonlinearity of heavy-metal oxide glasses by replacing lead and bismuth with thallium », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, n° 19, p. 2630-2632, 1993.
- [18] F. Chen *et al.*, « Microcrystalline and third-order nonlinearities of TeO_2 - Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - TiO_2 quaternary glasses », Conference on Lasers and Electro-Optics, 2009.
- [19] A. Bertrand *et al.*, « 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.*, vol. 15, n° 10, p. 5086-5096, 2015.
- [20] S. Aasland et P. F. McMillan, « Density-driven liquid-liquid phase separation in the system Al_2O_3 - Y_2O_3 », *Nature*, vol. 369, n° 6482, p. 633-636, 1994.



- [21]H. G. Burckhardt et M. Trömel, « Strontium-undeca-oxotellurat, $\text{SrTe}_5\text{O}_{11}$, eine CaF_2 -Defektstruktur und ihre Beziehung zur Struktur einfacher Gläser », *Acta Crystallogr. C*, vol. 39, n° 10, p. 1322-1323, 1983.
- [22]M. Trömel, W. Hützler, et E. Münch, « Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures », *J. Common Met.*, vol. 110, n° 1-2, p. 421-424, 1985.
- [23]O. Masson, P. Thomas, O. Durand, T. Hansen, J. Champarnaud, et D. Mercurio, « On the structure of the disordered $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ phase », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 6, p. 2168-2176, 2004.
- [24]M. C. Wilding *et al.*, « Structural studies of Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - TeO_2 glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 451, p. 68-76, nov. 2016.
- [25]M. Allix *et al.*, « Highly transparent BaAl_4O_7 polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 41, p. 5570-5575, 2012.
- [26]S. Blanchandin, J. C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, et B. Frit, « Crystal structure of $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ », *Solid State Sci.*, vol. 2, n° 2, p. 223-228, 2000.
- [27]J. C. Michel, D. Morin, et F. Auzel, « Propriétés spectroscopiques et effet laser d'un verre tellurite et d'un verre phosphate fortement dopés en néodyme », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 13, n° 12, p. 859-866, 1978.
- [28]N. Lei, B. Xu, et Z. Jiang, « Ti:sapphire laser pumped Nd:tellurite glass laser », *Opt. Commun.*, vol. 127, n° 4-6, p. 263-265, 1996.
- [29]I. Iparraguirre, J. Azkargorta, J. M. Fernández-Navarro, M. Al-Saleh, J. Fernández, et R. Balda, « Laser action and upconversion of Nd^{3+} in tellurite bulk glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, n° 8-10, p. 990-992, 2007.
- [30]H. Kalaycioglu, H. Cankaya, G. Ozen, L. Ovecoglu, et A. Sennaroglu, « Lasing at 1065 nm in bulk Nd^{3+} -doped telluride-tungstate glass », *Opt. Commun.*, vol. 281, n° 24, p. 6056-6060, 2008.
- [31]J. Carreaud *et al.*, « Lasing effects in new Nd^{3+} -doped TeO_2 - Nb_2O_5 - WO_3 bulk glasses », *Opt. Mater.*, vol. 47, p. 99-107, 2015.
- [32]C. Jiang, F. Gan, J. Zhang, P. Deng, et G. Huang, « Yb:tellurite laser glass with high emission cross-section », *Mater. Lett.*, vol. 41, n° 4, p. 209-214, 1999.
- [33]S.-B. Lin *et al.*, « Spectroscopic and thermal properties of Yb^{3+} doped TeO_2 - Bi_2O_3 - Nb_2O_5 based tellurite glasses », *J. Lumin.*, vol. 153, p. 29-33, 2014.
- [34]B. Richards *et al.*, « Tellurite glass lasers operating close to 2 μm », *Laser Phys. Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 177-193, 2010.
- [35]X. Hu, Z. Luo, T. Liu, et A. Lu, « Nd^{3+} -doped TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO transparent glass ceramics for laser application at 1.06 μm », *Appl. Phys. A*, vol. 123, n° 4, 2017.
- [36]S. Kang, X. Xiao, Q. Pan, D. Chen, J. Qiu, et G. Dong, « Spectroscopic properties in Er^{3+} -doped germanotellurite glasses and glass ceramics for mid-infrared laser materials », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, 2017.
- [37]H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, n° 2, p. 65-71, 1969.
- [38]G. Meunier et J. Galy, « Sur une déformation inédite du réseau de type fluorine. Structure cristalline des phases MTe_3O_8 (M = Ti, Sn, Hf, Zr) », *Acta Crystallogr. B*, vol. 27, n° 3, p. 602-608, 1971.
- [39]J. S. Wang, E. Snitzer, E. M. Vogel, et G. H. Sigel, « 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm^{3+} and Tm^{3+} - Ho^{3+} -codoped tellurite glasses », *J. Lumin.*, vol. 60-61, p. 145-149, 1994.
- [40]I. F. Balashov *et al.*, « Experimental study on tellurite laser glass doped with neodymium », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 52, n° 5, p. 523-526, 1990.
- [41]H. Cankaya et A. Sennaroglu, « Bulk Nd^{3+} -doped tellurite glass laser at 1.37 μm », *Appl. Phys. B*, vol. 99, n° 1-2, p. 121-125, 2010.
- [42]A. Miguel *et al.*, « Spectral study of the stimulated emission of Nd^{3+} in fluorotellurite bulk glass », *Opt. Express*, vol. 21, n° 8, p. 9298, 2013.



- [43]G. Guery *et al.*, « Influence of hydroxyl group on IR transparency of tellurite-based glasses », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 178-184, 2014.
- [44]M. Dolhen *et al.*, « Nd³⁺-doped transparent tellurite ceramics bulk lasers », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, 2018.
- [45]F. Fusari, A. A. Lagatsky, B. Richards, A. Jha, W. Sibbett, et C. T. Brown, « Spectroscopic and lasing performance of Tm³⁺-doped bulk TZN and TZNG tellurite glasses operating around 19 μm », *Opt. Express*, vol. 16, n° 23, p. 19146, 2008.
- [46]F. Fusari *et al.*, « Femtosecond mode-locked Tm³⁺ and Tm³⁺-Ho³⁺ doped 2 μm glass lasers », *Opt. Express*, vol. 18, n° 21, p. 22090, 2010.
- [47]L. M. Moreira *et al.*, « The effects of Nd₂O₃ concentration in the laser emission of TeO₂-ZnO glasses », *Opt. Mater.*, vol. 58, p. 84-88, 2016.
- [48]M. J. V. Bell *et al.*, « Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 31, n° 7, p. 1590, 2014.
- [49]S. S. Yin *et al.*, « Supercontinuum generation in single crystal sapphire fibers », *Opt. Commun.*, vol. 281, n° 5, p. 1113-1117, 2008.



Chapitre IV – Elaboration de céramiques transparentes tellurates par frittage SPS de poudres céramiques





Chapitre IV – Elaboration de céramiques transparentes tellurates par frittage SPS de poudres céramiques

Dans le chapitre précédent, nous avons élaboré des céramiques transparentes par cristallisation complète du verre et caractérisé leur émission laser. Ce quatrième et dernier chapitre a pour objectif l'élaboration de céramiques transparentes tellurates. Les tellurates sont des composés où le degré d'oxydation du tellure est 6+. Ces composés devraient posséder des propriétés optiques intéressantes, avec notamment une probable coupure multiphonon à plus haute longueur d'onde. Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ présente en effet un spectre raman dominé par la bande des ponts Te-O-Te vers 330 cm^{-1} [1]. Ce composé présente donc peu de liaisons terminales. La présence de nombreuses liaisons pontantes a tendance à diminuer l'énergie de phonons et donc à augmenter la longueur d'onde de coupure.

Les matériaux tellurates présentent également des propriétés prometteuses dans le domaine des diélectriques microondes pouvant être potentiellement intégrés dans des dispositifs LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) [2]. Le principal avantage des tellurates dans ce domaine est leur faible température de frittage ($700\text{-}800^\circ\text{C}$) [3].

Il ne sera cependant pas possible d'élaborer la céramique tellurate transparente par le procédé de cristallisation complète du verre, car il est très difficile d'obtenir uniquement un degré d'oxydation du tellure 6+ dans les verres. En effet, une étude menée par Komatsu *et al.* [4] sur la valence du tellure dans le système $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ a montré que la valence du tellure dans les verres à base de TeO_2 est de 4+. Une étude a été conduite au cours de la thèse de A. Plat avec pour objectif l'élaboration de verres à base de Te^{6+} dans le système $\text{TeO}_2\text{-Mg}_3\text{TeO}_6$. Seule une composition vitreuse a pu être obtenue et celle-ci ne contient qu'une faible quantité de Te^{6+} (2,9% molaire) [5].

Nous avons donc choisi d'élaborer la céramique tellurate transparente par une voie plus conventionnelle de frittage de poudres. La technique de frittage choisie est le frittage SPS, car l'application de la pression combinée à des vitesses de chauffe très élevées permettent d'obtenir des céramiques transparentes en un temps réduit (quelques minutes) [6], limitant la croissance granulaire. Un intérêt est porté à la recherche de nouvelles céramiques transparentes pouvant être élaborées à relativement faible température et présentant une microstructure fine afin de ne pas dégrader les propriétés mécaniques [7].

Afin de s'affranchir des phénomènes de biréfringence, nous avons choisi un matériau de symétrie cubique. Les travaux de Komatsu ont montré que des composés tels que KNbTeO_6 contenant des ions Te^{6+} peuvent être obtenus par frittage de poudres sous air [4].

Le composé étudié KNbTeO_6 a été choisi en raison de sa structure cubique et ses températures d'élaboration relativement basses ($600\text{ - }700^\circ\text{C}$) [4]. Par ailleurs, à notre connaissance, aucune publication ne relate l'élaboration de céramiques transparentes de composition KNbTeO_6 . L'intérêt de ce chapitre est donc de développer une nouvelle céramique transparente et d'étudier ses propriétés. Ce matériau n'étant pas disponible commercialement, nous avons synthétisé les poudres céramiques.



L'élaboration de céramiques transparentes tellurates fait partie d'une toute nouvelle activité dans l'équipe : l'activité principale demeurant la réalisation de matériaux tellurites (verres, vitrocéramiques et céramiques) transparents.

La première partie de ce chapitre détaille la synthèse des poudres céramiques ainsi que leur frittage SPS, puis leurs caractéristiques physicochimiques seront étudiées. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés des céramiques non dopées et à la recherche de propriétés notamment de luminescence dans le proche infrarouge par dopage aux ions de terres rares.

IV-1 Obtention de céramiques transparentes par frittage de poudres broyées

Dans cette partie, plusieurs paramètres sont étudiés, en particulier la morphologie et la taille de la poudre céramique de départ ainsi que les paramètres liés au frittage SPS, tels que la température, la pression appliquée, la vitesse de chauffage, le temps de palier, ... Nous apporterons une attention toute particulière sur l'impact des caractéristiques de la poudre céramique de départ sur les céramiques finales. Nous allons, dans un premier temps aborder la synthèse de la poudre céramique par voie solide.

IV-1.1 Synthèse de la poudre céramique KNbTeO₆

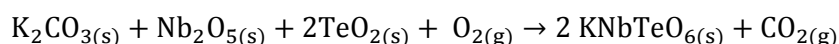
Quelques travaux relatent la synthèse de la phase KNbTeO₆. Darriet *et al.* [8] ont fait réagir du niobate de potassium KNbO₃ et de l'oxyde de tellure sous atmosphère d'oxygène à 600°C pendant 12h. La poudre obtenue est broyée et portée à 800°C pendant 4h, puis trempée.

Komatsu [4] a également utilisé la voie solide pour synthétiser la phase KNbTeO₆ dans le but d'étudier le rôle de la valence du tellure sur la nature des phases qui cristallisent dans le système 25 K₂O – 25 Nb₂O₅ – 50 TeO₂. Le composé KNbTeO₆ est obtenu par réaction solide-solide du carbonate de potassium K₂CO₃, de l'oxyde de niobium Nb₂O₅ et de l'oxyde de tellure TeO₂ à 600°C pendant 20h sous air.

Charles Simon [9] a utilisé, durant sa thèse, la voie solide en faisant réagir du nitrate de potassium KNO₃, de l'oxyde de niobium Nb₂O₅ et de l'acide orthotellurique Te(OH)₆ à 450°C pendant 20h sous air. La poudre obtenue est ensuite pastillée et subie un second traitement thermique à 750°C pendant 20h.

Plus récemment, Knyazev *et al.* [10] ont élaboré le composé KNbTeO₆ par réaction à l'état solide du nitrate de potassium, de l'oxyde de niobium et de l'oxyde de tellure par frittage dans un creuset en platine à 450°C pendant 50h avec un broyage toutes les 10h.

En s'appuyant sur la littérature, nous avons choisi d'élaborer la phase KNbTeO₆ par réaction à l'état solide d'un mélange de poudres de carbonate de potassium sesquihydraté K₂CO₃·1,5H₂O (99,995% - Fluka Analytical), d'oxyde de niobium Nb₂O₅ (99,9985 % - Alfa Aesar) et d'oxyde de tellure TeO₂ (99,99 % - Alfa Aesar), sous air dans un creuset alumine, suivant la réaction suivante :



Les poudres sont mélangées et broyées dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le mélange de précurseurs est ensuite traité thermiquement à 600°C dans un creuset en alumine. Après broyage manuel de la poudre, celle-ci subie un second traitement thermique à 750°C. Deux durées de traitement thermique ont été testées comme



résumé en tableau IV-1. Une notation simplifiée est utilisée pour nommer les différentes poudres « KNTxh » pour les poudres traitées thermiquement pendant xh.

Tableau IV - 1 : Résumé des durées et températures de frittage employées.

Nom de la poudre	Durée - Température	Durée totale
KNT4h	2h - 600°C 2h - 750°C	4h
KNT20h	10h - 600°C 10h - 750°C	20h

L'analyse réalisée par diffraction des rayons X (Figure IV-1) sur la poudre après chauffage montre que la phase KNbTeO_6 (fiche JCPDS n° 04-005-6055 [11]) est obtenue sans phase secondaire même pour le temps de traitement thermique le plus court (i.e. 4h).

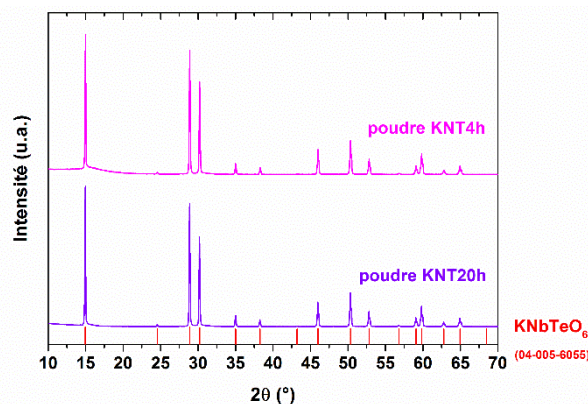


Figure IV - 1 : Diffractogrammes des rayons X collectés sur les poudres céramiques non broyées et traitées thermiquement pendant 4h et 20h.

Les poudres finales ont été observées (Figure IV-2) par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope JEOL IT300 LV. La taille des particules est majoritairement autour de 1 à 2 μm pour la poudre KNT4h et de 2 à 3 μm pour la poudre KNT20h et les particules présentent des formes en accord avec une symétrie cubique.

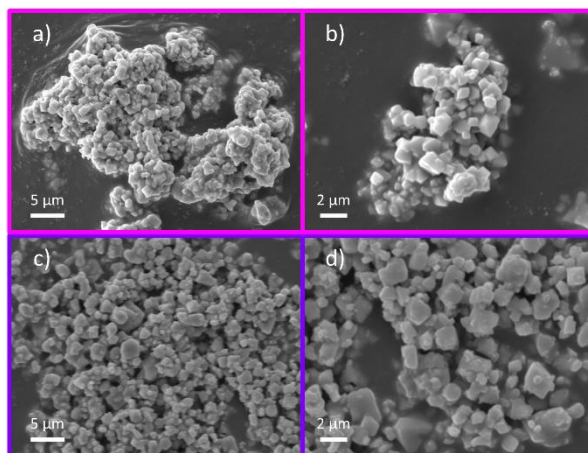


Figure IV - 2 : Micrographies des poudres céramiques traitées thermiquement pendant 4h (a et b) et 20h (c et d).



Les données de diffraction des rayons X ont montré que la poudre céramique de composition KNbTeO_6 est obtenue pure et monophasée pour les deux traitements thermiques (4h et 20h). Le grossissement des grains étant plus faible dans le cas du frittage pendant 4h, c'est ce dernier qui a été retenu pour la suite de l'étude.

Des essais préliminaires de SPS (Figure IV-3) ont été effectués avec la poudre synthétisée et des résultats prometteurs ont été obtenus. En effet, une certaine translucidité est décelable comme le montre la Figure IV-3b. La céramique a un diamètre de 8 mm et présente une compaction de 97%. Le cycle SPS utilisé est un palier de 3 min à 650°C avec une pression de 50 MPa sous une atmosphère d'argon. En se basant sur les températures utilisées pour la synthèse des poudres céramiques (600°C et 750°C), une température de 650°C a été choisie en premier lieu, car elle semble être suffisamment élevée pour densifier la poudre céramique et suffisamment basse pour ne pas décomposer thermiquement la phase.

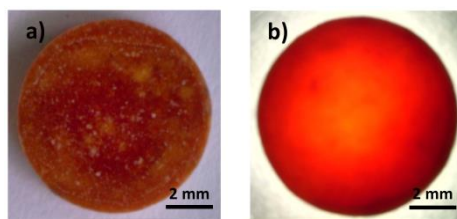


Figure IV - 3 : Photographies de l'échantillon SPS réalisé à partir de la poudre céramique non broyée. Photographies prises sous a) lumière naturelle et sous b) lumière blanche (placée sous l'échantillon).

En vue d'améliorer la transparence et l'homogénéité de la céramique, nous avons entrepris d'effectuer un broyage afin de réduire la taille des grains de la poudre initiale et obtenir une répartition en taille resserrée dans le but d'optimiser le frittage du matériau [7]. Deux types de broyage ont été testés et comparés :

- le broyage planétaire
- le broyage par attrition

IV-1.2 Céramiques élaborées à partir de la poudre broyée (broyage planétaire)

Afin de faciliter la lecture, une notation simplifiée est utilisée pour nommer les différentes poudres, ainsi une poudre broyée par broyage planétaire sera notée « KNT-PLxh », où x représente le temps de broyage (tableau IV-2).

Tableau IV - 2 : Notation simplifiée des poudres broyées.

Notation	Descriptif
KNT-PL5h	Poudre céramique broyée 5h par broyage planétaire

IV-1.2.1 Broyage planétaire de la poudre céramique

Pour le broyage planétaire à billes (Figure IV-4-a), la pulvérisation de l'échantillon s'effectue essentiellement par effets d'impact de billes à haute énergie cinétique. Les bols de broyage contenant l'échantillon et les billes, sont disposés sur un support en rotation, les bols tournent sur eux-mêmes en sens inverse (Figure IV-4-b). Les billes de broyage traversent diagonalement le bol, les grains de poudre sont alors concassés sous l'effet des collisions billes-billes et billes-paroi opposé. L'énergie du broyage dépend de nombreux paramètres,



dont la vitesse de rotation, le temps de broyage, le rapport de masse billes/poudre, la quantité d'éthanol (cas du broyage en milieu humide), la taille des billes ...

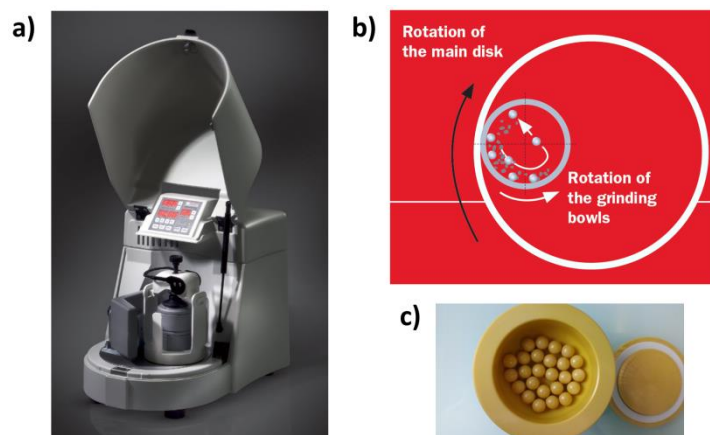


Figure IV - 4 : a) Photographie d'un broyeur planétaire Pulverisette 6. b) Schéma de principe du broyage planétaire. c) Photographie d'une jarre en zircon et des billes en zircon.

Un broyeur Pulverisette 6 a été utilisé, il est composé d'une seule position pour la jarre et d'un contrepoids, la vitesse maximale est de 450 tours/min. La poudre synthétisée (KNT4h) a été broyée dans une jarre en zircon de 80 mL (Figure IV-4-c) contenant des billes en zircon, en opérant avec une vitesse de rotation de 450 tours/min, sans temps de pause entre les changements de rotation. Le tableau IV-3 résume les différents cycles du broyage.

Tableau IV - 3 : Temps cumulé du broyage planétaire et diamètre des billes utilisées.

Durée du broyage – Diamètre des billes de ZrO ₂	Durée cumulée du broyage
2h - 10 mm	2h
3h - 3 mm	5h

Deux tailles de billes en zircon ont été utilisées : des billes de 10 mm et 3 mm de diamètre. Un premier cycle a été effectué avec les billes de 10 mm pendant 2h, puis un second cycle de broyage de 3h a été réalisé avec les billes de 3 mm.

L'analyse avec le granulomètre laser LA950 (Horiba) a permis de suivre l'évolution de la taille des poudres avant et après broyage planétaire. L'analyse a été effectuée en utilisant un indice de réfraction du matériau de 2,0 ; d'après la mesure faite par ellipsométrie qui sera présentée au paragraphe IV-1.2.2.

La répartition en taille de la poudre broyée pendant 5h cumulées est représentée en Figure IV-5. La poudre non broyée présente une répartition en volume bimodale avec deux populations autour de 100 µm et 10 µm. Après 5h de broyage, la poudre (courbe en vert) a une distribution monomodale autour de 3 µm en volume et 1 µm en nombre.



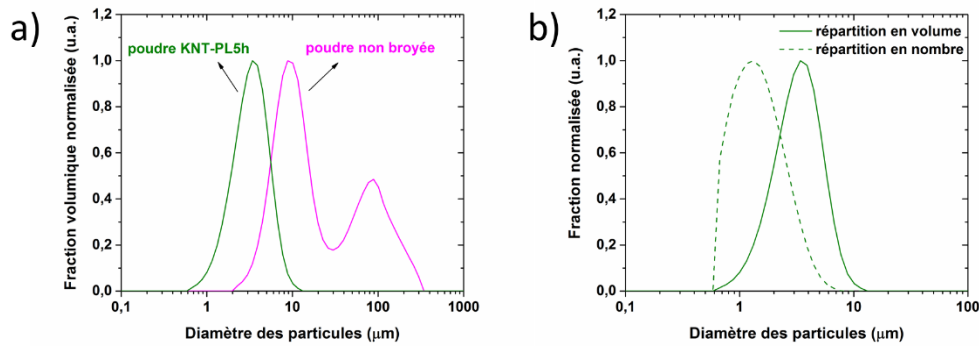


Figure IV - 5 : Suivi granulométrique du broyage planétaire de la poudre traitée à 600°C et 750°C pendant 2h. a) répartition volumique des poudres non broyée et broyée 5h et b) répartition en nombre et en volume de la poudre broyée 5h.

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure IV-6-a) réalisée sur la poudre broyée pendant 5h (KNT-PL5h) permet de vérifier la cristallinité du matériau. La phase KNbTeO_6 est conservée pure après broyage et aucune pollution n'est détectable par diffraction. De plus, un élargissement minimal ($0,14^\circ$ à $0,15^\circ$) des pics de Bragg est constaté entre la poudre non broyée et la poudre KNT-PL5h (Figure IV-6-b).

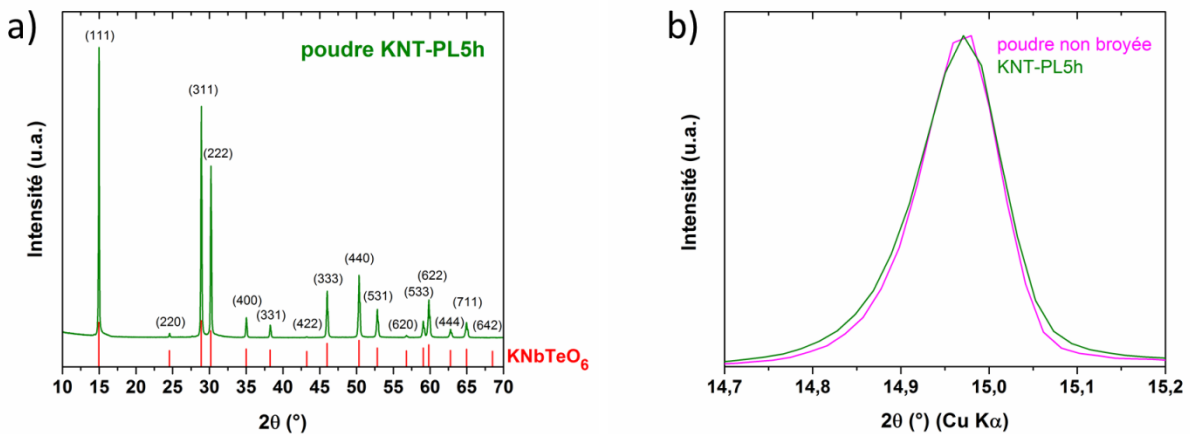


Figure IV - 6 : a) Diffractogramme enregistré sur la poudre broyée 5h (broyage planétaire). b) Zoom sur la plage angulaire $14,7-15,2^\circ$ en 2θ pour les diffractogrammes des poudres non broyée et KNT-PL5h.

Après avoir obtenu une poudre initiale pure avec une répartition en taille resserrée autour de $1 \mu\text{m}$ en nombre, nous avons entrepris la réalisation de céramiques transparentes par frittage SPS de ces poudres.

IV-1.2.2 Optimisation des paramètres SPS (poudre KNT-PL)

Les échantillons SPS présentés dans ce chapitre correspondent à des pastilles fortement densifiées, d'un diamètre de 8 mm, réalisés au sein de matrices en graphite. Les différents paramètres (température, pression, puissance, durée de palier, ...) intrinsèques au SPS ont été optimisés, en faisant varier un paramètre à la fois, en vue d'obtenir les céramiques les plus transparentes possibles (présentant un minimum de diffusion optique).



a) Température

Un premier essai SPS a été réalisé sous argon sous 50 MPa afin de déterminer la gamme de températures de frittage à utiliser pour les différents essais SPS. Le cycle utilisé est une montée en température en 7 min jusqu'à 650°C (Figure IV-7).

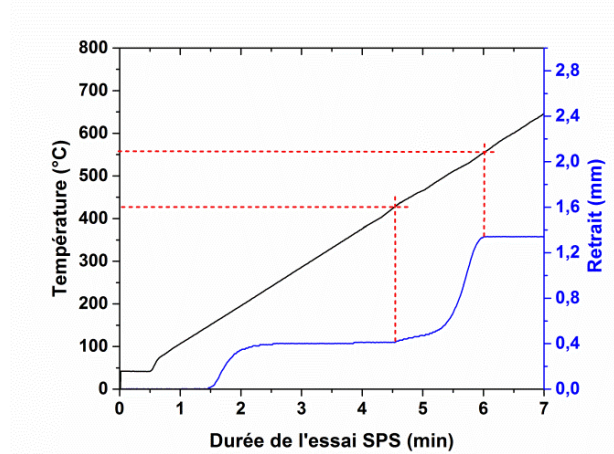


Figure IV - 7 : Evolution du retrait et de la température en fonction de la durée de l'essai SPS (50 MPa) réalisé sur la poudre KNT-PL5h.

Un premier retrait est observé vers 100°C-150°C correspondant au réarrangement de la poudre. Un second retrait associé au frittage de la poudre est observé à partir de 430°C et celui-ci se stabilise vers 550°C. On peut donc supposer que la température optimale se situe autour de 550°C.

Plusieurs essais SPS ont par la suite été conduits à des températures autour de 550°C afin de déterminer la température optimale de frittage. Les photographies des céramiques obtenues à 530°C, 550°C et 570°C et les courbes de transmission optique associées, sont indiquées en Figure IV-8.

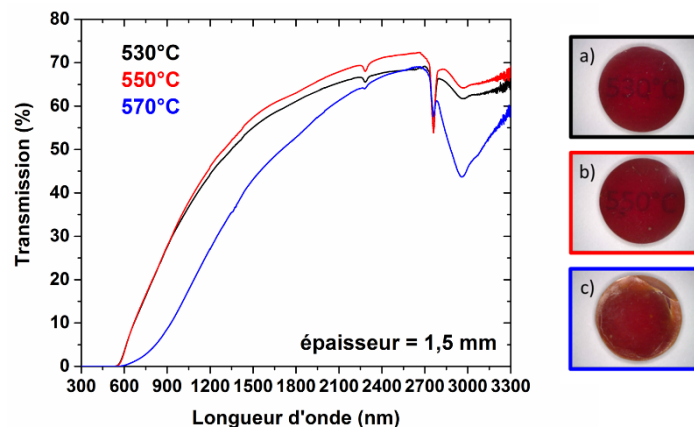


Figure IV - 8 : Courbes de transmission optique et photographies des échantillons SPS (100 MPa - 20 min de palier) obtenus après différentes températures de palier a) 530°C, b) 550°C et c) 570°C.

Les courbes de transmission optique atteignent une transmission de 65-70% à 2600 nm. Les bandes d'absorption présentes à 2960, 2760 et 2200 nm correspondent à des groupements hydroxyles [12], [13]. La bande large autour de 2900-3100 nm est associée à des OH



adsorbés en surface et la bande fine vers 2760 nm correspond à des OH libres piégés dans la structure.

Les trois échantillons céramiques sont de couleur rouge-orangé ; couleur qui sera discutée par la suite. La céramique ayant subi un frittage à 570°C présente un aspect légèrement plus orangé et nous pouvons observer une diminution de la transparence, ce qui est confirmé par la courbe de transmission optique et par les mesures de densités réalisées par Poussée d'Archimède dans l'éthanol absolu. Les compacités sont calculées à partir de la densité théorique trouvée dans la littérature qui est de 4,39 kg.m⁻³ [14]. Les compacités sont de 98,1 %, 98,1 % et 97,5 % pour une température de frittage de 530°C, 550°C et 570°C, respectivement. L'échantillon élaboré à 570°C est donc légèrement moins dense que les deux autres, ce qui explique la plus forte diffusion de la lumière pour cet échantillon. La diffusion de la lumière aux basses longueurs d'onde est moins prononcée pour la céramique obtenue à 550°C et une transmission maximale de 72% est atteinte pour cet échantillon.

Remarque : Les céramiques discutées ici ont toutes la même épaisseur.

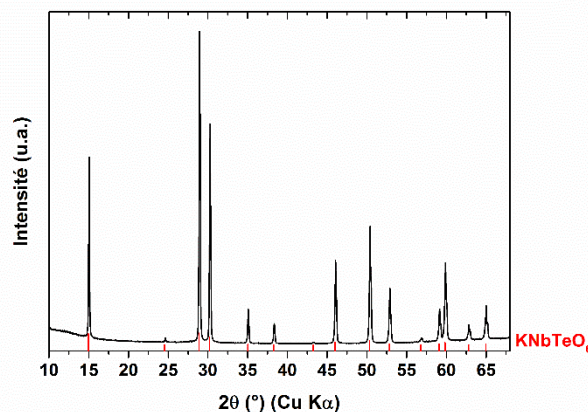


Figure IV - 9 : Diffractogramme enregistré sur l'échantillon SPS fritté à 550°C.

Le diffractogramme (Figure IV-9) enregistré sur l'échantillon fritté à 550°C montre que la phase KNbTeO_6 est conservée et qu'aucune phase secondaire n'est décelée. Une température de 550°C a donc été retenue pour la suite des essais.

b) Cycles thermique et de pression

D'après la littérature, les travaux de Shen [15] et Zhou [16], menés sur de l'alumine, montrent que la diminution de la vitesse de chauffe (300 à 50°C/min) a pour effet d'augmenter la taille des grains, alors que les études menées par Murayama [17] et Kim [18] concluent l'inverse. Shen *et al.* ont observé un effet négatif de vitesses de chauffe élevées (600°C) sur la densité d'alumine. L'utilisation de vitesses très faibles (2°C/min) supprime l'un des principaux avantages du frittage SPS en augmentant la durée d'élaboration. Nous avons donc choisi d'utiliser une vitesse « modérée » de 80°C/min.

Les premiers essais SPS ont été réalisés à 550°C sous 6,5 kN, ce qui équivaut à une pression de 130 MPa pour une matrice de 8 mm de diamètre. Le cycle 1 (Figure IV-10) a été utilisé ; la pression est appliquée à chaud et relâchée à froid.



Les essais SPS sont conduits sous argon afin de limiter l'oxydation des éléments graphitiques du SPS qui s'opère au-delà de 400°C. Les matrices utilisées pour les essais sont en graphite.

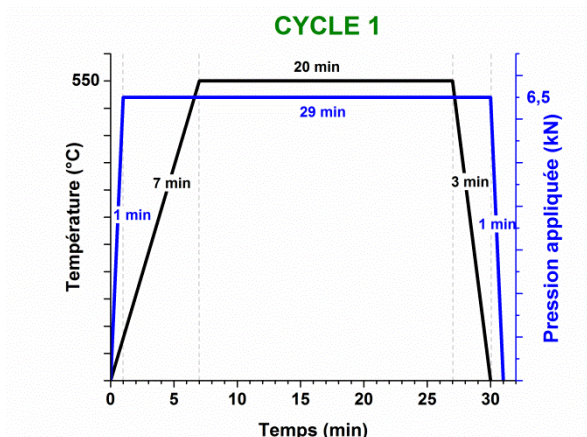


Figure IV - 10 : Cycle SPS représentant la température et la pression appliquée en fonction du temps.

La phase KNbTeO_6 est conservée après SPS. De manière surprenante, un changement d'intensités des réflexions (111) et (311) est observé après le frittage SPS (Figure IV-11). En effet, une diminution de l'intensité de la réflexion (111) est observée et une augmentation de l'intensité de la réflexion (311) est constatée après frittage flash. Ce changement d'intensité ne correspond pas à un simple effet de texturation et sera discuté au paragraphe IV-3 de ce chapitre.

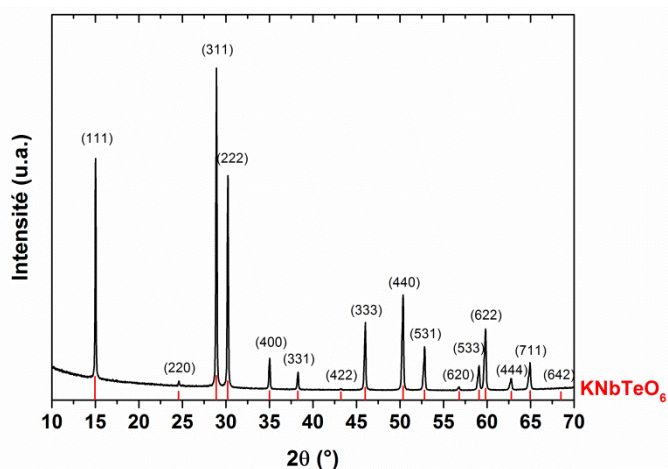


Figure IV - 11 : Diffractogramme acquis sur un échantillon SPS obtenu suite au cycle 1.

Les céramiques obtenues ont une densité relative d'environ 98%. Cependant, un phénomène de délamination est observé pour toutes les pastilles SPS comme le montre la Figure IV-12.

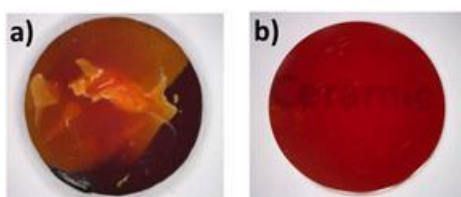


Figure IV - 12 Photographies d'une céramique obtenue par SPS (550°C - 20 min -130 MPa) avant (a) et après (b) polissage.



Cette délamination peut venir du relâchement rapide de la pression et/ou du relâchement de la pression effectué à froid. Ce phénomène peut également s'expliquer par une différence de coefficient de dilatation thermique entre la matrice en graphite ($25 - 28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [19] et la céramique ($2,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [10]. La délamination est présente plutôt en surface, elle peut donc être majoritairement éliminée par polissage des 2 faces de l'échantillon. Les diffractogrammes des rayons X mesurés sur la céramique avant et après polissage (Figure IV-13) montre que la phase KNbTeO_6 est bien obtenue pure, selon toute l'épaisseur de l'échantillon.

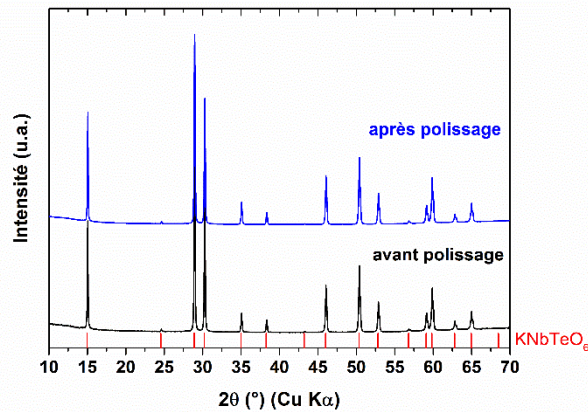


Figure IV - 13 : Diffractogrammes collectés avant et après polissage et réalisés sur un échantillon SPS obtenu avec le cycle 1.

c) Temps de palier

Le suivi du déplacement du piston inférieur en fonction du temps au cours d'un essai SPS (Figure IV-14-a) montre que le retrait se stabilise après 10 min de chauffage, soit 3 min de palier. Il est donc nécessaire d'utiliser un temps de palier d'au moins 3 min pour que la densification soit complète. Trois temps de palier ont donc été testés 3, 10 et 20 min, les courbes de transmission optique associées sont présentées en Figure IV-14-b.

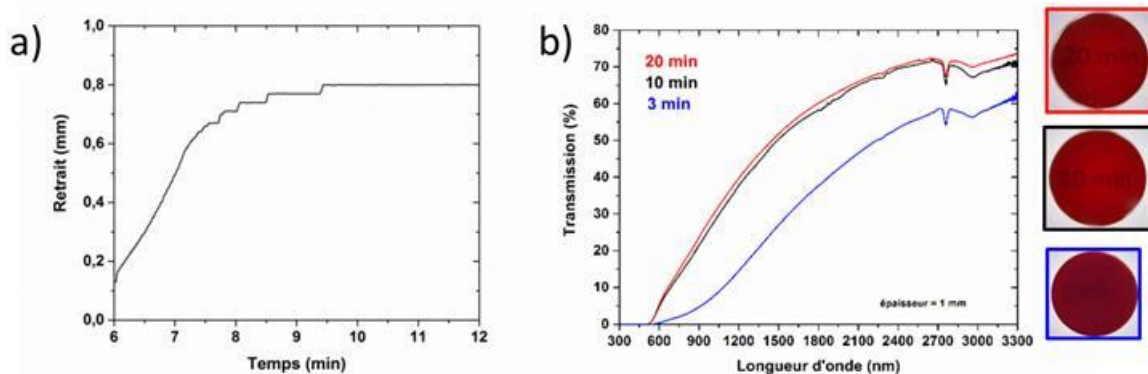


Figure IV - 14 : a) Evolution du retrait en fonction du temps lors d'un essai SPS effectué à 550°C sous 50 MPa . b) Spectres de transmission optique et photographies des céramiques élaborées par SPS (550°C - 50 MPa) avec des temps de palier de 3 (bleu), 10 (noir) et 20 min (rouge).

Des transmissions plus élevées sont obtenues pour des temps de palier de 10 et 20 min, un temps de palier de 3 min n'est donc pas suffisant pour densifier la céramique. Aux incertitudes de mesures près, les courbes de transmission optique des échantillons réalisés avec un temps de palier de 10 et 20 min respectivement sont équivalentes sur toute la



gamme de longueur d'onde mesurée. Les densités des deux échantillons SPS sont très proches, 98,1 et 98,2% pour 10 et 20 min respectivement. Un temps de palier plus long (20 min) pourrait causer la formation de phase secondaire ; la cristallinité de cette céramique a donc été vérifiée par diffraction des rayons X (Figure IV-15).

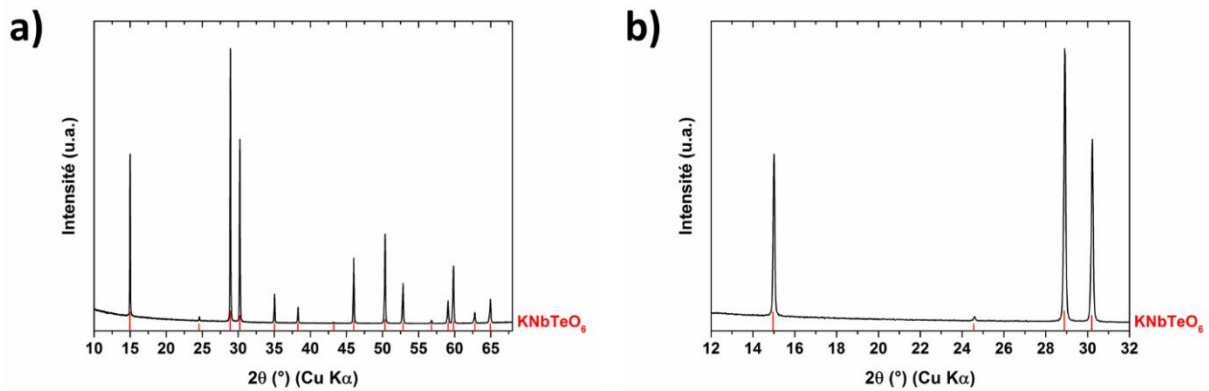


Figure IV - 15 : a) Diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur l'échantillon SPS obtenu avec 20 min de palier en température à 550°C. b) Zoom sur la plage angulaire 12-32° en 2θ.

Aucune phase secondaire n'est détectable par diffraction après 20 min de palier et la transparence obtenue est légèrement supérieure à celle obtenue avec un palier de 10 min : le palier de **20 min** a donc été utilisé pour la suite des essais.

d) Pression maximale appliquée

Pour des matrices SPS en graphite de 8 mm de diamètre, la pression maximale expérimentale que l'on peut appliquer sans risque de rupture de la matrice est de 130 MPa. Trois pressions 50, 100 et 130 MPa ont été utilisées afin d'étudier l'impact de la pression sur la transparence des céramiques finales. Les photographies et les spectres de transmission des échantillons élaborés à ces 3 pressions sont représentées en Figure IV-16.

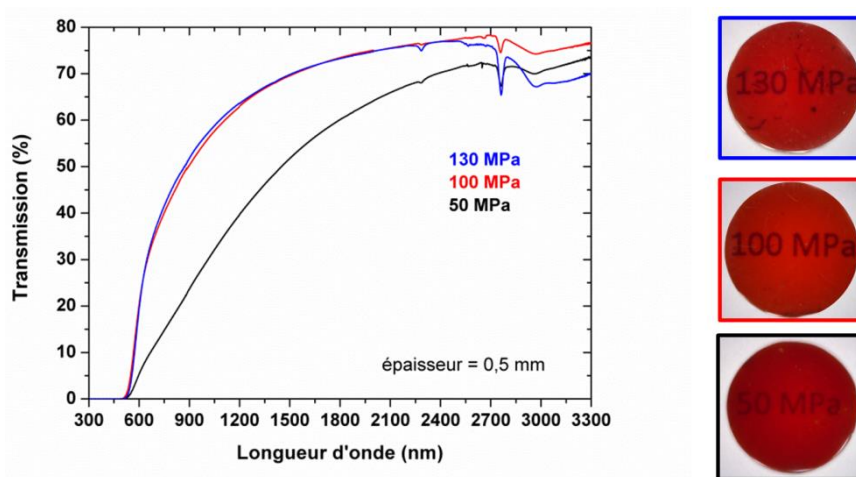


Figure IV - 16 : Spectres de transmission optique mesurés pour des échantillons provenant d'essais SPS (550°C - 20 min) réalisés à des pressions de 50, 100 et 130 MPa. Photographies associées.

La transmission optique de l'échantillon élaboré à 50 MPa est plus faible que les deux autres échantillons en lien avec une plus grande diffusion de la lumière. Aux incertitudes de mesure près, les courbes de transmission des essais SPS réalisés respectivement à 100 MPa et 130



MPa sont quasiment équivalentes. De plus, un important phénomène de délamination est observé dans le cas des essais de frittage réalisés à 130 MPa. Ces conditions ne permettent pas dans certains cas d'obtenir une céramique dépourvue « d'écaillage ». Les densités mesurées sont de 97,6, 98,0 et 98,4 % pour 50, 100 et 130 MPa respectivement ce qui est en accord avec les courbes de transmission. Les diffractogrammes des rayons X (non montrés ici) enregistrés pour les trois échantillons confirment la conservation de la phase KNbTeO_6 , sans aucun pic de phase secondaire. Une pression de **100 MPa** semble donc être un bon compromis ; la céramique subissant moins le phénomène de délamination et présentant une densité (98,0%) presque aussi élevée que pour une pression de 130 MPa (98,4%). Cette pression de 100 MPa a donc été choisie pour les essais suivants.

e) Barrière physique

L'environnement graphitique du SPS (matrice, chemisage, ...) peut engendrer une pollution carbone des échantillons qui est délétère pour les propriétés optiques. Une étude menée par A. Bertrand [20] a démontré l'efficacité de l'utilisation d'une poudre d'alumine jouant le rôle de barrière physique de diffusion du carbone. La poudre d'alumine est placée de part et d'autre de la poudre céramique (Figure IV-17). Des essais SPS ont alors été conduits avec et sans poudre d'alumine.

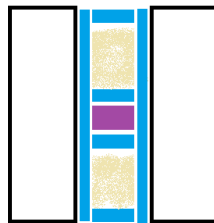


Figure IV - 17 : Représentation schématique du montage de la matrice pour le frittage flash (papyex en bleu, échantillon en violet et une poudre d'alumine en beige).

Comme le montrent les photographies en Figure IV-18, il n'y a pas de différences notables de coloration entre les deux échantillons. Les compacités des échantillons élaborés avec et sans alumine sont de 96,6% et 97,7%, respectivement. Les courbes de transmission des deux échantillons sont en accord avec les compacités, puisque qu'une plus grande transmission est obtenue pour l'échantillon le plus dense, c'est-à-dire celui obtenu en l'absence de poudre d'alumine. La pression exercée réellement sur la poudre de KNbTeO_6 est donc probablement diminuée par la présence de la barrière d'alumine.



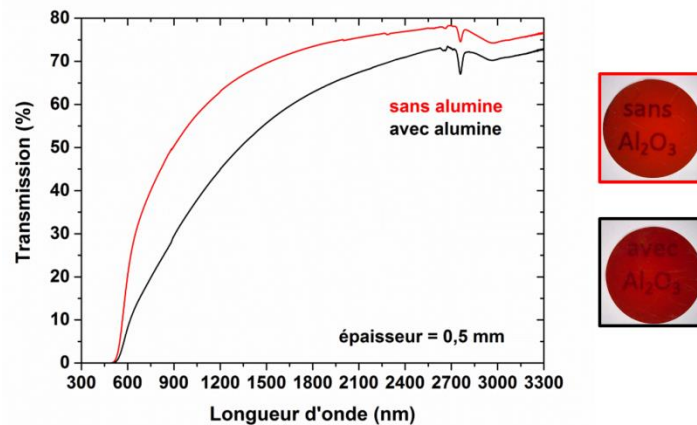


Figure IV - 18 : Données de transmission optique et photographies des échantillons SPS (550°C - 20 min - 100 MPa) obtenus avec et sans barrière physique.

L'étude de l'influence des différents paramètres SPS sur les caractéristiques des céramiques finales a donc montré qu'une meilleure transmission optique était obtenue pour une température de 550°C et un temps de palier de 20 min. Une pression de palier de 100 MPa permet un compromis entre phénomène de délamination et transparence. Les paramètres SPS « optimaux » sont donc un palier de **20 min à 550°C** sous une pression de **100 MPa**.

Tableau IV - 4 : Paramètres optimaux pour la poudre KNT-PL5h.

Température	Temps de palier	Pression	Barrière de diffusion
550°C	20 min	100 MPa	sans

En vue d'améliorer encore davantage la transparence des céramiques finales, une seconde étude a été menée en partant cette fois-ci d'une poudre obtenue suite à un broyage par attrition.

IV-1.3 Céramiques massives élaborées à partir de la poudre attritée

IV-1.3.1 Attrition de la poudre de KNbTeO_6

Un second type de broyage hautement énergétique a été employé, le broyage par attrition, en utilisant une vitesse plus élevée de 1000 tours/min afin de réduire davantage la taille des grains de poudre. L'attriteur est composé d'une jarre en téflon statique et d'une tige verticale en téflon composée de palettes tournant à haute vitesse (Figure IV-19). La jarre contient la poudre à broyer, un solvant et des billes d'attrition. La diminution de la taille des grains de poudre s'effectue par usure des particules entre les billes. Le broyage par attrition met en jeu des contraintes de compression et de cisaillement sur les grains [21], [22]. Comme pour le broyage planétaire, l'énergie du broyage dépend de plusieurs paramètres, dont la vitesse de rotation, le temps de broyage, le rapport de masse billes/poudre, la quantité d'éthanol (cas du broyage en milieu humide), la taille des billes ...



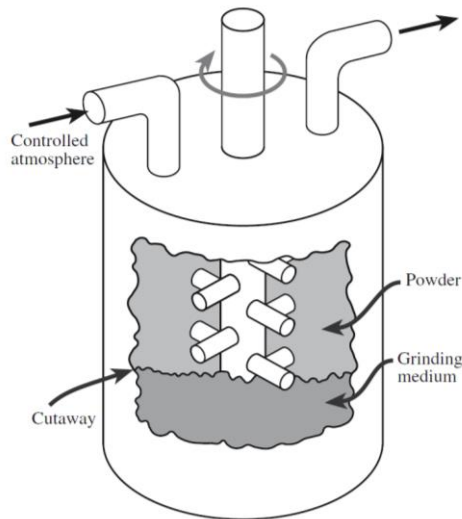


Figure IV - 19 : Représentation schématique de la jarre d'attrition contenant la poudre et les billes d'attrition [21].

Le mélange de précurseurs est traité thermiquement par réaction à l'état solide à 600°C pendant 2h, puis à 750°C pendant 2h. Un broyage manuel intermédiaire est réalisé afin d'optimiser la réaction à l'état solide. Le traitement thermique est, comme précédemment, réalisé sous air dans un creuset en alumine.

Remarque : les précurseurs (K_2CO_3 ; $1,5H_2O$, Nb_2O_5 et TeO_2) sont au préalable mélangés en présence d'éthanol dans l'attriteur afin d'homogénéiser le mélange, puis séchés à l'étuve.

L'attrition a été réalisée en milieu humide (éthanol) dans une jarre en téflon avec des billes en zircone. Trois tailles de billes ont été utilisées : 3 mm, 1 mm et 0,5 mm. Le tableau IV-5 regroupe les différents cycles de broyage.

Tableau IV - 5 : Récapitulatif des cycles de broyage par attrition et diamètre des billes utilisées.

Durée du broyage – Diamètre des billes	Durée cumulée de broyage
2h – 3 mm	2h
2h – 1 mm	4h
4h – 0,5 mm	8h

Les poudres attritées sont notées « KNT-Att x », où x représente le temps de broyage. Au cours du broyage, des prélèvements de faibles quantités de poudre ont été effectués toutes les heures afin de suivre l'évolution de la taille des particules par granulométrie laser. La distribution en volume de la taille de chacune des poudres est donnée en Figure IV-20. Au bout d'une heure de broyage (courbe en orange sur la Figure IV-20-a), la poudre a une répartition monomodale autour de 6 μm et après 8h de broyage (courbe en bleu), la taille des particules se situe autour de 0,4 μm . Les billes de 1 mm et de 0,5 mm ont donc permis d'obtenir une taille plus fine que dans le cas du broyage planétaire (3 μm). La répartition en nombre révèle que la majorité des particules est en-dessous de 0,1 μm après 8h de broyage.



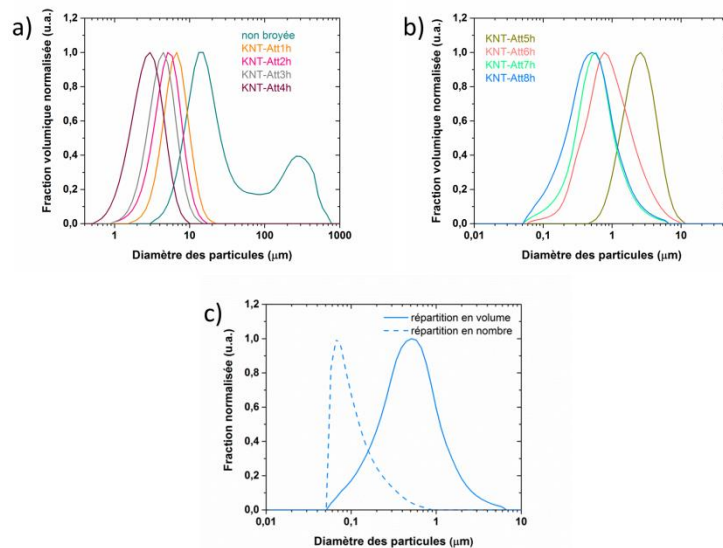


Figure IV - 20 : Suivi granulométrique du broyage par attrition de la poudre traitée à 600°C et 750°C pendant 2h. a) et b) répartition volumique des poudres non broyée et broyée et c) répartition en nombre et en volume de la poudre broyée 8h.

Les poudres broyées par broyage planétaire et par attrition sont observées au MEB FEG Quanta. Leur morphologie est donnée en Figure IV-21.

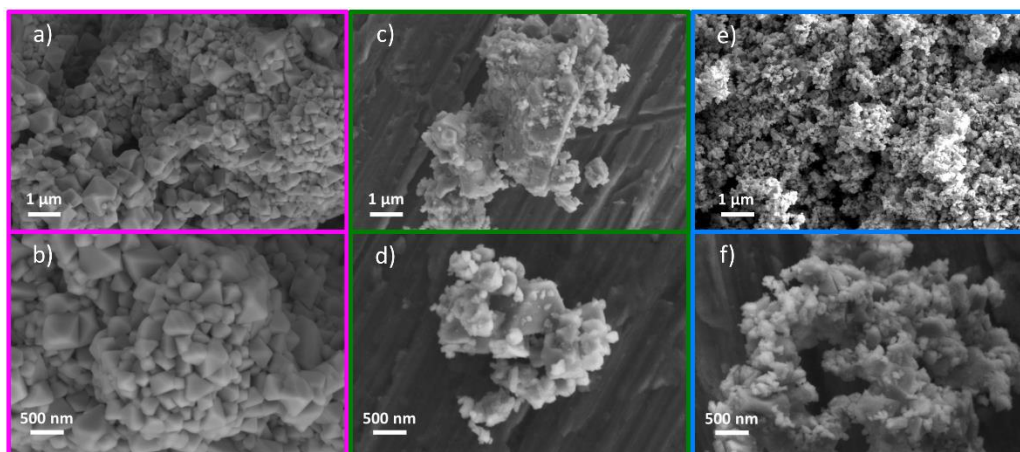


Figure IV - 21 : Observation par MEB FEG de la morphologie de la poudre non broyée (a) (b) et des poudres broyées par broyage planétaire (c)(d) et par attrition (e)(f).

La poudre non broyée (a)(b) présente des grains agglomérés avec plusieurs populations de tailles de grains de l'ordre du micron et des plus petits grains submicroniques. Pour les deux types de broyage, la réduction de la taille des grains est significative : la poudre semble plus divisée dans le cas de l'attrition. En effet, de gros grains (500 nm) sont encore présents pour le broyage planétaire.

Le diffractogramme des rayons X (Figure IV-22) de la poudre attritée pendant 8h (notée par la suite KNT-Att) montre l'absence de phase secondaire : la phase KNbTeO_6 est obtenue pure.



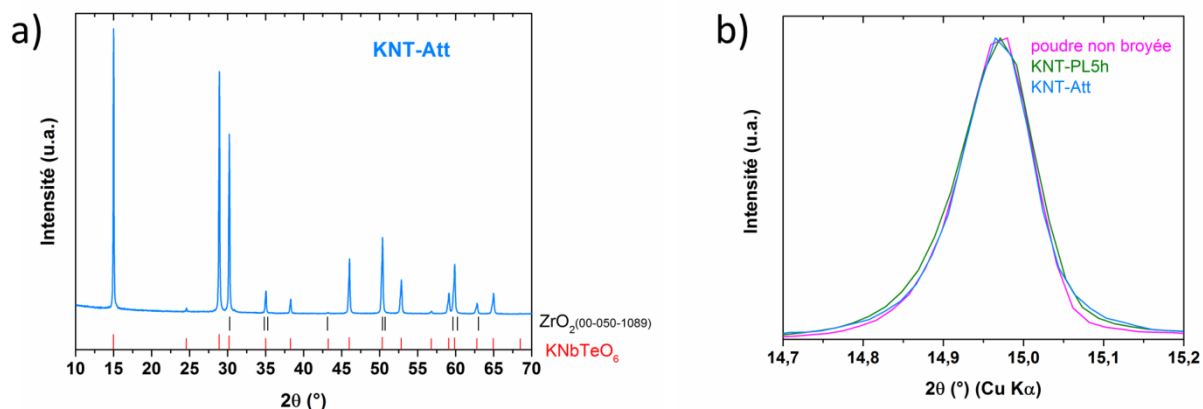


Figure IV - 22 : a) Diffractogramme enregistré sur la poudre attritée pendant 8h. b) Zoom sur la plage angulaire 14,7-15,2° en 2θ des diffractogrammes des poudres KNT-PL5h, KNT-Att et de la poudre non broyée.

Enfin, il apparaît important de préciser que nous n'avons pas décelé la présence éventuelle de zircon, car cette dernière présente des positions de ses raies de diffraction très proches de celles de la phase KNbTeO_6 . Une analyse chimique EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) a été effectuée afin de détecter la présence ou non de l'élément Zirconium. Celui-ci n'a pu être détecté donc si cet élément est présent, alors sa teneur est clairement inférieure à 1% atomique. Aucun élargissement des pics de diffraction ne semble par ailleurs observé entre la poudre non broyée et la poudre KNT-Att (Figure IV-22-b).

Post-traitement thermique de la poudre

Dans le cas du broyage par attrition, un traitement thermique à basse température (400°C-500°C) de la poudre est en général effectué après broyage, afin d'éliminer le dispersant organique [23] ou d'éventuels groupements organiques qui peuvent se former par réaction entre l'alcool et la surface des poudres [24]. Dans notre cas, les billes en zircon peuvent générer des résidus de téflon lors du broyage. Ces résidus organiques peuvent être éliminés par traitement thermique.

Afin de déterminer la température de calcination, une analyse par thermogravimétrie a été faite sur la poudre KNT-Att. La poudre est traitée thermiquement sous air jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. La perte de masse est représentée en fonction de la température en Figure IV-23.



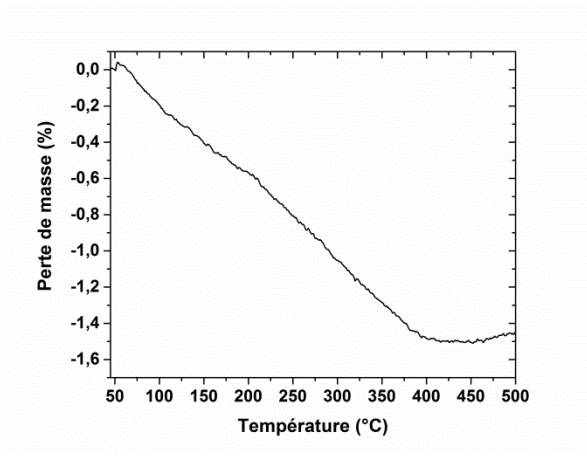


Figure IV - 23 : Analyse thermogravimétrique de la poudre céramique broyée par attrition pendant 8h.

D'une part, l'analyse thermogravimétrique révèle une perte de masse d'environ 1,5% qui se stabilise après 400°C. D'autre part, une perte de masse de 1,8% est observée en pesant la masse de poudre avant et après traitement thermique dans un four à moufles à 400°C pendant 6h (accord donc avec l'analyse thermogravimétrique). Un traitement thermique plus long (12h) conduit également à une perte de masse de 1,8% et un traitement thermique plus court (2h) mène à une perte de masse plus faible (0,7%), donc incomplet. Un traitement thermique à 400°C pendant 6h a donc été choisi afin d'éliminer d'éventuels composés organiques présents suite à l'étape d'attrition.

Pour la suite de ce chapitre, nous utiliserons une notation simplifiée détaillée dans le tableau IV-6. La poudre de KNbTeO_6 broyée par attrition pendant 5h sera nommée « KNT-Att » avant post-traitement thermique et « KNT-Att-A » après avoir subi un post-traitement thermique à 400°C.

Tableau IV - 6 : Notation simplifiée pour les poudres broyées utilisées.

Notation	Explication
KNT-Att	Poudre broyée 8h par attrition
KNT-Att-A	Poudre broyée 8h par attrition ayant subi un post-traitement thermique de 6h à 400°C sous air

Ce traitement thermique à 400°C ne semble pas impacter particulièrement la structure de KNbTeO_6 , comme le montrent les données de diffraction des rayons X collectées sur les poudres KNT-Att et KNT-Att-A (Figure IV-24).



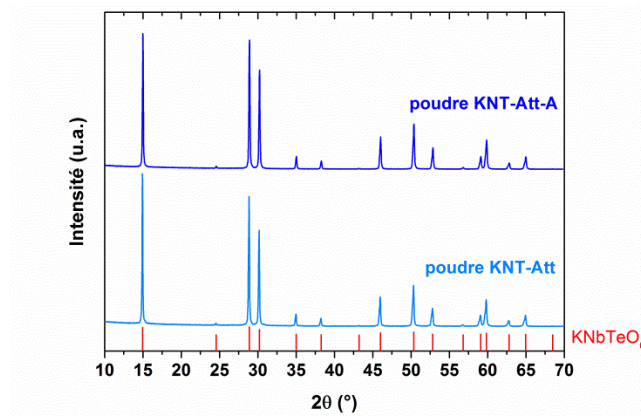


Figure IV - 24 : Diffractogramme collecté sur la poudre attritée avant et après post-traitement thermique.

Ceci étant, le traitement thermique à 400°C s'accompagne d'une augmentation considérable de la taille des particules, comme le révèlent les analyses granulométriques des poudres avant et après post-traitement (Figure IV-25). La majorité des particules présente une taille d'environ 1 µm après traitement thermique (grossissement d'un facteur d'environ 10).

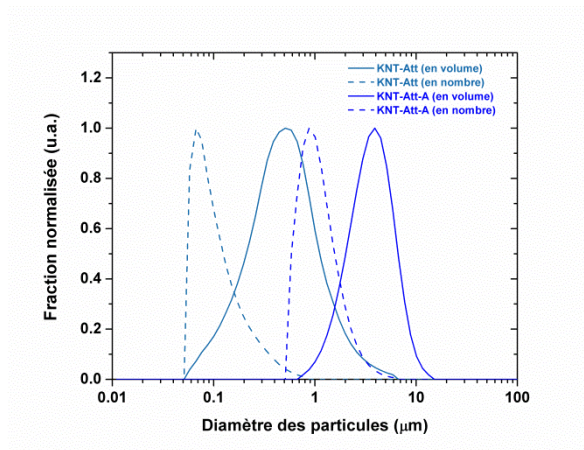


Figure IV - 25 : Répartitions granulométriques des poudres broyées avant et après post-traitement thermique à 400°C.

Le grossissement des grains est confirmé par les observations MEB (Figure IV-26) des poudres avant (a et b) et après traitement thermique (c et d). Nous verrons toutefois par la suite que ce grossissement des grains ne semble pas délétère pour l'obtention de céramiques déjà fortement transparentes.



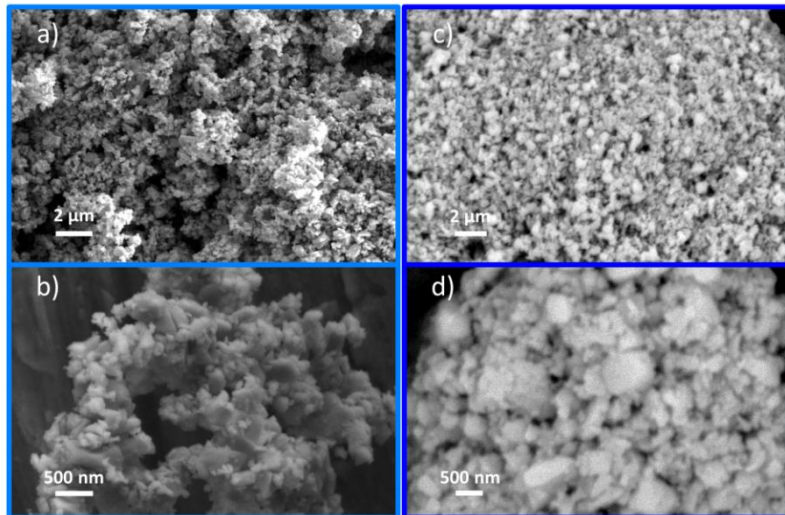


Figure IV - 26 : Observations MEB des poudres broyées avant (a et b) et après (c et d) post traitement thermique à 400°C.

La poudre céramique présentant une répartition en taille centrée autour de 1 μm est donc obtenue après broyage par attrition et calcination à 400°C. Des essais de densification et mise en forme par SPS sont donc conduits en utilisant la poudre KNT-Att-A.

IV-1.3.2 Optimisation des paramètres SPS

Nous procédons de la même manière que précédemment, à savoir en optimisant les paramètres SPS (pression, durée palier,...) sur la poudre KNT-Att-A. En outre, nous nous appuyons sur les résultats déjà obtenus à partir de l'utilisation des poudres broyées par broyage planétaire.

a) Température

Un premier essai SPS a été réalisé sous argon afin de déterminer la température de frittage à utiliser pour les différents essais SPS. La température a été choisie en fonction de l'évolution du retrait par rapport à la température (Figure IV-27). Le cycle utilisé est une montée en température jusqu'à l'observation du retrait.

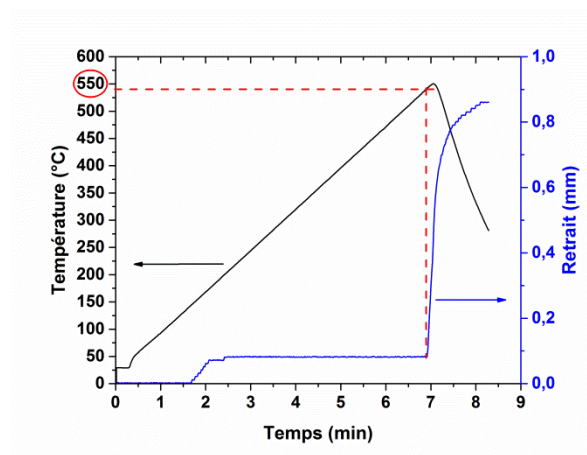


Figure IV - 27 : Evolution du retrait et de la température en fonction du temps lors du frittage SPS (50 MPa) de la poudre KNT-Att-A.



Comme pour la poudre KNT-PL5h, un premier retrait est observé vers 100-150°C correspondant au réarrangement de la poudre, puis un second retrait est observé vers 550°C associé au frittage de la poudre (température qui sera retenue pour la suite de l'étude). En s'appuyant aussi sur les résultats obtenus précédemment pour la poudre KNT-PL5h, l'ensemble des essais SPS a été effectué en l'absence de poudre d'alumine. Tous les échantillons SPS ont un diamètre de 8 mm.

b) Cycles thermique et de pression

Les premiers essais SPS ont été réalisés sous argon, selon le cycle 1 représenté en Figure IV-28.

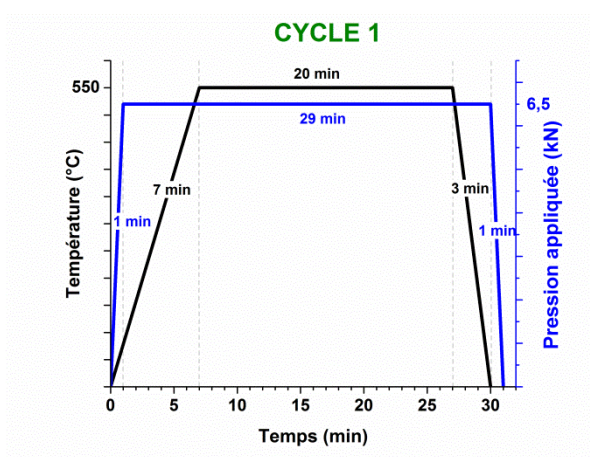


Figure IV - 28 : Cycle SPS représentant la température et la pression appliquées en fonction du temps.

Les céramiques obtenues présentent une compaction d'environ 98%. Les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure IV-29) enregistrés sur la céramique obtenue avec le cycle 1 montre que la phase KNbTeO_6 est conservée pure après frittage SPS.

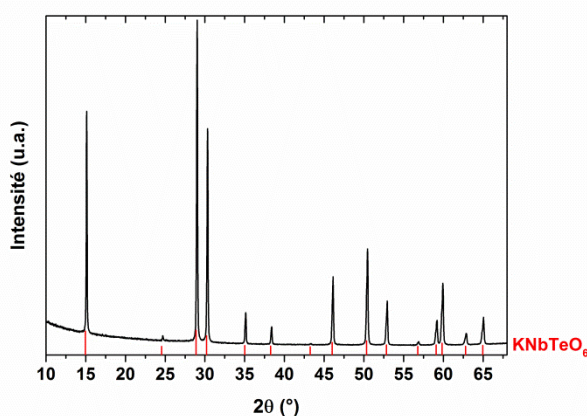


Figure IV - 29 : Diffractogramme réalisé sur un échantillon SPS obtenu selon le cycle 1 en partant de la poudre KNT-Att-A.

Comme dans le cas de la densification par SPS de la poudre KNT-PL5h, le phénomène de délamination (Figure IV-30) a également été observé dans le cas de la poudre KNT-Att-A.



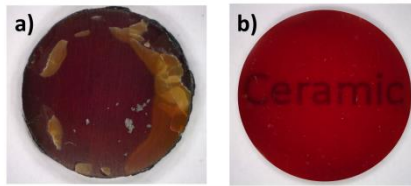


Figure IV - 30 : Photographies des céramiques SPS (550°C - 20 min - 130 MPa) avant (a) et après (b) polissage.

Afin de réduire le phénomène de délamination observé, plusieurs cycles SPS (Figure IV-31) ont été testés en jouant sur les cycles de température et de pression appliqués.

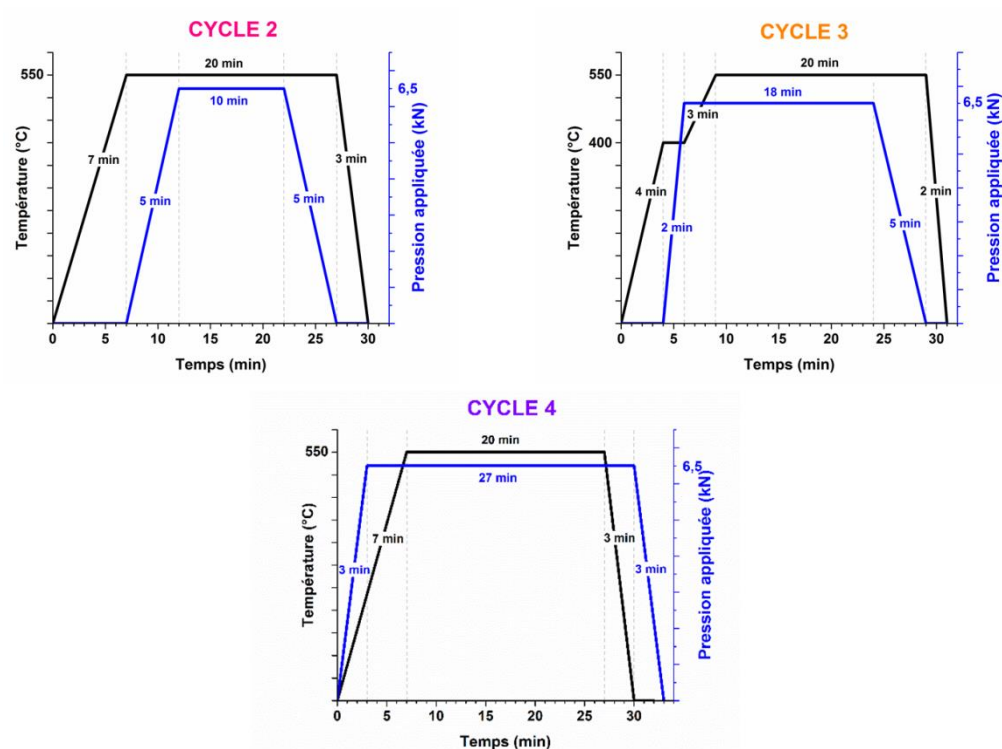


Figure IV - 31 : Cycles SPS représentant la température et la pression appliquées en fonction de la durée de l'essai.

Tous les cycles présentent un palier de 20 min à 550°C sous une atmosphère d'argon. Pour les cycles 2 et 3, la pression est appliquée et relâchée à chaud et pour le cycle 4 la pression et la température sont appliquées en même temps et la pression est relâchée à froid. Le cycle 3 présente 2 paliers en température, un premier palier à 400°C pendant lequel la pression est appliquée et un second palier à 550°C.

Des variations importantes de la tension électrique appliquée lors du frittage sont observées pour le cycle 2 rendant le chauffage du matériau inhomogène et rendant aussi, malheureusement, toute conclusion impossible. La céramique obtenue avec le cycle 3 présente autant de délamination que le cycle 1. Le cycle 4, où la pression est relâchée à basse température, a eu un effet positif en réduisant la délamination. D'une manière générale, les cycles où la pression est relâchée à haute température conduisent à des échantillons fissurés.



Les densités des différentes céramiques sont données en tableau IV-7.

Tableau IV - 7 : Valeurs de compaction des échantillons SPS mesurées par Poussée d'Archimède.

N° cycle	2	3	4
Compaction	96,9 %	98,4 %	98,1 %

Les densités des céramiques sont très proches. Seule la céramique obtenue avec le cycle 2 présente une densité plus faible en raison d'une pression appliquée pendant un temps plus court.

Les photographies et les spectres de transmission optique des céramiques élaborées avec le cycle 2 ($e = 1,150$ mm), le cycle 3 (1,025 mm) et le cycle 4 (1,058 mm) sont présentées en Figure IV-32.

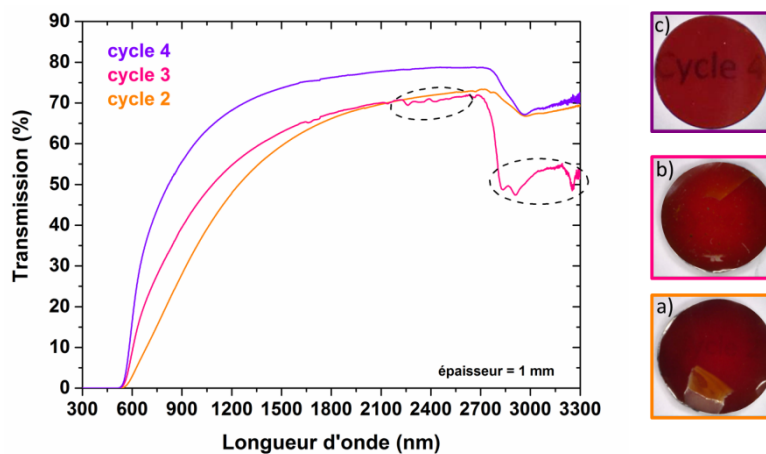


Figure IV - 32 : Spectres de transmission optique et photographies des échantillons SPS (550°C - 20 min - 130 MPa) obtenus avec les cycles 2 (a), 3 (b) et 4 (c).

Tout d'abord, la courbe de transmission optique de l'échantillon obtenu avec le cycle 2 est plus basse que celle obtenue avec le cycle 4. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la pression n'est appliquée que pendant 10 min pour le cycle 2. Les observations faites à l'œil nu sont en accord avec les courbes de transmission optique. En effet, la meilleure transmission est obtenue pour le cycle 4 pour lequel une réduction de la délamination est mise en évidence.

Par ailleurs, les « accidents » (entourés en noir) de la courbe de transmission du « cycle 2 » sont dus à un phénomène d'interférence causé par la présence d'éclats (phénomène de délamination) dans l'échantillon. En effet, lors de la mesure de la transmission, il y a des réflexions multiples (entre le matériau et l'air) du faisceau lumineux sur les éclats.

En outre, les diffractogrammes des rayons X (figure non montrée ici) collectés sur les échantillons SPS confirment la conservation de la phase KNbTeO_6 pure.

Ainsi, le cycle 4 permet de réduire le phénomène de délamination et la meilleure transparence est obtenue avec ce cycle : il a donc été choisi pour la suite des essais SPS.



c) Temps de palier

Le suivi du déplacement du piston inférieur en fonction du temps au cours d'un essai SPS (Figure IV-33-a) montre que le retrait se stabilise après un temps total de 22 min, soit 15 min de palier. Il est donc nécessaire d'utiliser un temps de palier d'au moins 15 min pour que la densification soit complète. Un temps de palier plus long de 20 min a également été testé afin de déterminer le temps « optimal » ; les courbes de transmission optique obtenues avec des temps de palier de 15 min et 20 min sont présentées en Figure IV-33-b.

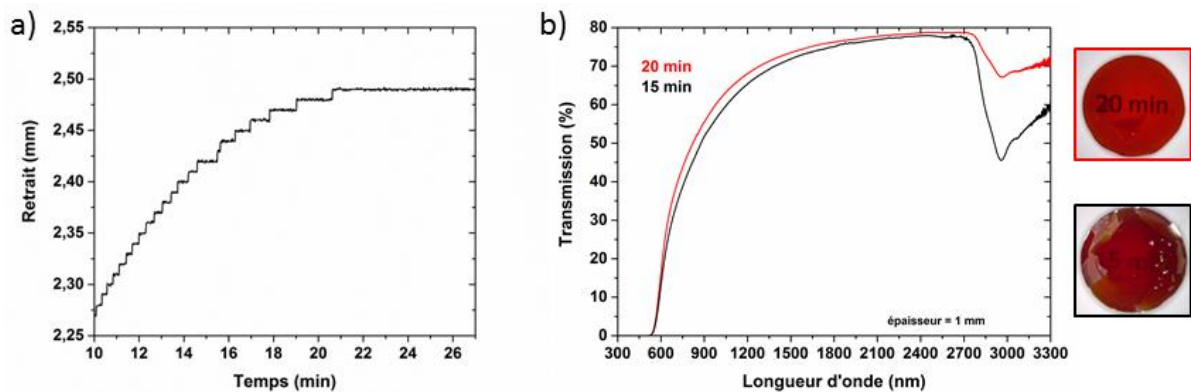


Figure IV - 33 : a) Evolution du retrait en fonction du temps. b) Spectres de transmission optique et photographies des céramiques SPS (550°C - 130 MPa) élaborées avec un temps de palier de 15 et 20 min.

Une importante délamination périphérique est observée pour l'échantillon « 15min », la transmission de cet échantillon a donc été mesurée dans la zone centrale de l'échantillon. Une transmission légèrement supérieure semble obtenue avec un temps de palier de 20 min, dans la gamme 800 – 3300 nm. Les densités relatives des deux échantillons SPS sont proches, 97,8 % et 98,1 % pour 15 et 20 min respectivement. La bande d'absorption vers 3000 nm correspondant aux groupements hydroxyles est plus importante pour l'échantillon obtenu avec un temps de palier de 15 min, car cet échantillon a été élaboré plusieurs mois auparavant, laissant suggérer un phénomène de « vieillissement ».

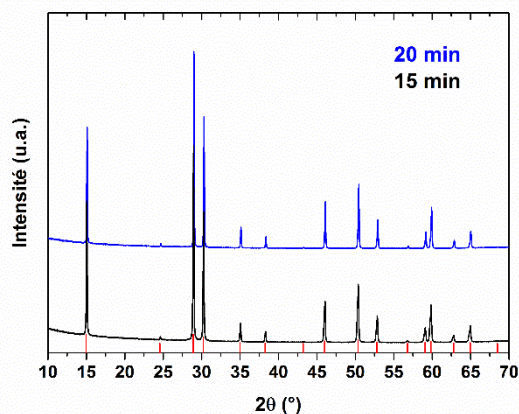


Figure IV - 34 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les échantillons SPS obtenus avec 15 et 20 min de palier en température.

Un temps de palier plus long (20 min) pouvant éventuellement entraîner la formation de phase secondaire, un contrôle a été effectué par diffraction des rayons X (Figure IV-34).



Aucune phase secondaire n'apparaît après 20 min de palier et la transparence obtenue étant légèrement supérieure à celle obtenue avec un palier de 15 min, le palier de **20 min** a donc été retenu pour la suite des essais.

d) Pression maximale appliquée

Deux pressions, 100 MPa et 130 MPa, ont été comparées. La transmission optique et les photos des échantillons SPS sont présentées en Figure IV-35.

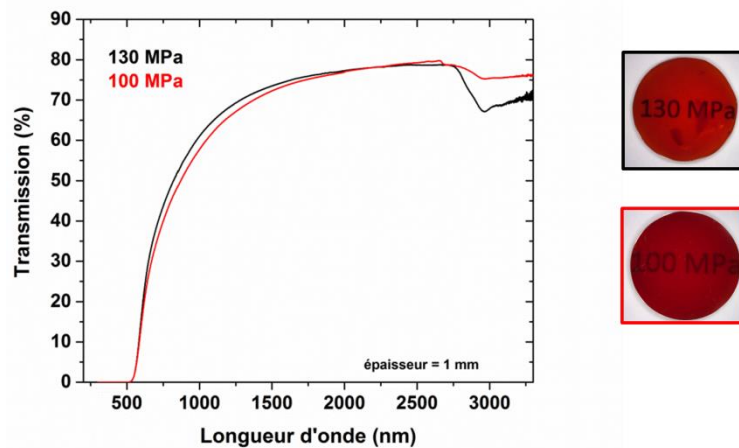


Figure IV - 35 : Spectres de transmission optique et photographies des céramiques SPS (550°C - 20 min) réalisées à des pressions de 100 MPa et 130 MPa.

Les courbes de transmission atteignent environ 78% à 2700 nm. Une légère différence de transmission d'environ 1 à 2% est observée dans la gamme 0,6 - 2 μm entre les courbes de transmission des essais SPS réalisés respectivement à 100 MPa et 130 MPa. Un « écaillage » plus important a été constaté dans le cas de l'échantillon obtenu suite à l'application d'une pression de 130 MPa.

Les densités relatives mesurées sont équivalentes, 98,3 et 98,1 % à plus ou moins 0,05 près pour 100 et 130 MPa respectivement. Pour une pression de **100 MPa**, la céramique présente moins de délamination et une densité aussi élevée que celle obtenue avec une pression de 130 MPa. Une pression de 100 MPa a donc été choisie pour les essais suivants. Les paramètres optimaux semblent donc correspondre à un palier de **20 min** à **550°C**, sous une pression de **100 MPa**.

Comme nous venons de le voir, les paramètres SPS (pression, température, temps de palier,...) ont un impact non négligeable sur la transparence de la céramique finale. D'autres paramètres, tel que le type de précurseur utilisé, peuvent également avoir un effet sur cette transparence.



IV-1.3.3 Influence du lot de poudre

Trois lots de poudres attritées ont été synthétisés pour cette étude, leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau IV-8.

Tableau IV - 8 : Paramètres des lots 1, 2 et 3 (V : quantité d'éthanol lors de l'attrition avec $V_1 \neq V_2$).

	Nature du précurseur	Quantité d'éthanol
Lot 1	K_2CO_3 ; 1,5 H ₂ O	V_1
Lot 2	K_2CO_3 ; 1,5 H ₂ O	V_2
Lot 3	K_2CO_3 anhydre	V_2

Remarque : Lors de l'attrition, de l'éthanol est ajouté tous les quarts d'heure afin de récupérer les projections de poudre sur les bords de la jarre en téflon.

Les lots 1 et 2 ont été réalisés avec le même précurseur, mais avec des opérateurs différents pour réaliser le broyage par attrition. En outre, la quantité d'éthanol n'a peut-être pas été la même dans les deux cas.

Pour le lot 3, le précurseur de carbonate de potassium sesquihydraté (99,995% - Fluka Analytical) n'étant plus commercialement disponible, un nouveau précurseur de K_2CO_3 anhydre (99,997 % - Strem Chemicals) a été utilisé.

Les trois lots présentent des granulométries (Figure IV-36) proches, autour de 1 μm lorsqu'elles sont exprimées en nombre. Cependant, pour les répartitions volumiques, le lot 2 mais aussi et surtout le lot 3 présentent des répartitions beaucoup plus larges que celle du lot 1. On s'attend donc à avoir un frittage moins homogène dans le cas des lots 2 et 3.

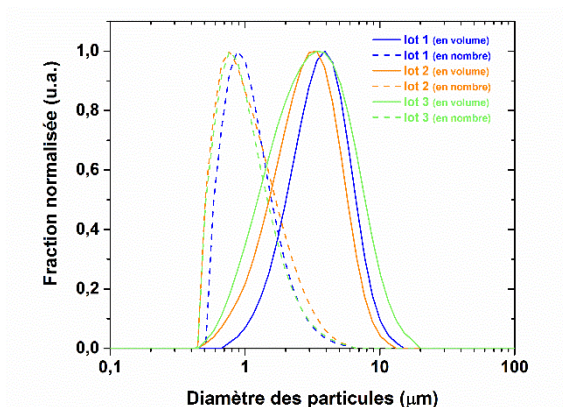


Figure IV - 36 : Répartitions granulométriques des trois lots de poudres attritées et traitées thermiquement à 400°C.

Les micrographies MEB (Figure IV-37) des trois lots révèlent que le lot 2 présente des grains de taille plus grande que les lots 1 et 3. Les poudres des lots 1 et 3 sont similaires en terme de morphologie, et seule la poudre du lot 2 présente des particules avec un aspect « fondu » et pour certaines en forme de plaquettes. Une quantité trop importante d'éthanol a peut-être modifié les forces de cisaillement opérant lors de l'attrition, d'où la morphologie particulière des grains du lot 2.



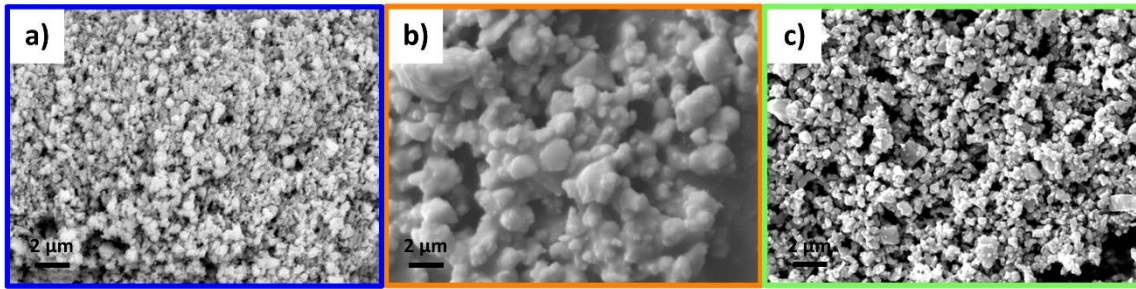


Figure IV - 37 : Observation MEB de la morphologie des poudres attritées des lots 1 (a), 2 (b) et 3 (c). Egalement, les données de diffraction des rayons X collectées sur les trois lots de poudres attritées sont présentées en Figure IV-38.

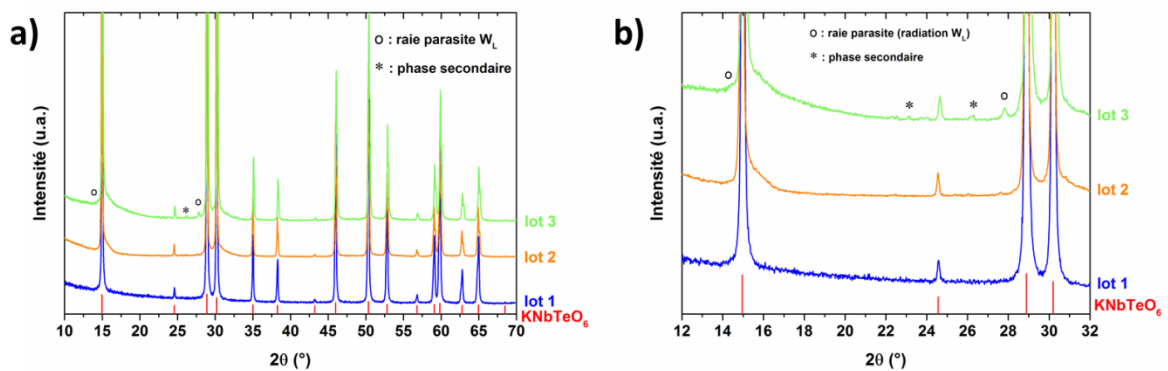


Figure IV - 38 : a) Diffractogrammes des poudres attritées et traitées thermiquement à 400°C (lots 1, 2 et 3). b) Zoom sur la plage angulaire 12-32° en 2θ. Diffractomètre Bruker D8 Advance Serie II – CuKα.

Remarque : La présence de la raie parasite (repérée par le symbole (o)) est provoquée par le vieillissement du tube à rayons X et est liée à la radiation W_L du tungstène.

Le lot 2 et surtout le lot 3 présente quelques pics de faible intensité vers 23,1 et 26,1° correspondant à une phase secondaire difficilement identifiable. En outre, la base du pic à 15° semble également plus large. Cette phase secondaire pourrait être due à un léger écart de stœchiométrie, mais cela reste à vérifier.

Les photographies et les courbes de transmission optique des échantillons SPS obtenus à partir des lots 1, 2 et 3 sont en Figure IV-39.



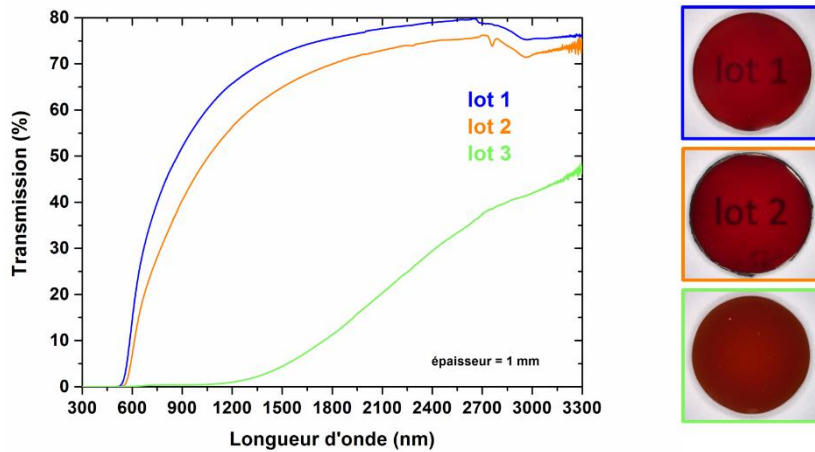


Figure IV - 39 : Spectres de transmission optique et photographies des échantillons SPS (550°C - 20 min - 100 MPa) obtenus à partir des lots de poudre 1, 2 et 3.

Le texte placé en-dessous des céramiques est visible dans le cas des lots 1 et 2, sauf pour la céramique obtenue à partir du lot de poudre 3 : cette dernière est totalement opaque. Les densités relatives mesurées sont de 98,3%, 98,5% et 98,2% pour les lots 1, 2 et 3 respectivement.

Le lot 2 ne permet pas de reproduire la transparence du lot 1. On note effectivement un écart de 10% entre les deux courbes de transmission. Cette différence peut s'expliquer par une taille plus grande des grains de poudre dans le cas du lot 2 (en se basant sur la granulométrie).

La transmission correspondant au lot 3 est quant à elle de 40 à 60 % inférieure à celle du lot 1. La présence d'une phase secondaire est très probablement la cause principale de cet écart puisque les taux de compaction sont équivalents. Lors des essais SPS du lot 3, le frittage de la poudre a été observé à beaucoup plus basse température 450°C, au lieu de 550°C pour le lot 1, comme le montre la Figure IV-40.

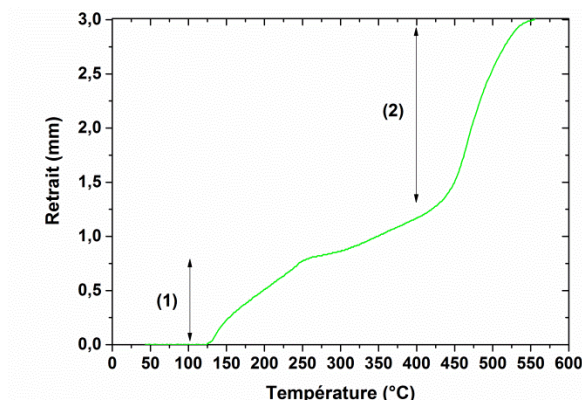


Figure IV - 40 : Retrait en fonction de la température lors du frittage SPS de la poudre du lot n°3.

De plus, le premier déplacement qui normalement se stabilise, continue à augmenter progressivement lors de la montée en température. La répartition en taille de la poudre étant très large (poudre constituée de petits et de gros grains), l'hypothèse peut être émise que les petits grains « frittent » en premier à basse température, puis les gros grains « frittent » à plus haute température. Une autre hypothèse est que la phase secondaire observée se



densifiée peut-être à basse température, puis à plus haute température, le frittage de la phase principale KNbTeO_6 a alors lieu. Ces observations montrent donc l'importance de la manière de réaliser les manipulations (opérateur notamment) et de la nature des précurseurs employés au départ.

IV-1.4 Comparaison des résultats obtenus par broyage planétaire et attrition

Pour comparer les résultats obtenus suite aux étapes de broyage planétaire et par attrition, la transmission optique des meilleurs échantillons SPS (Figure IV-41) a été mesurée.

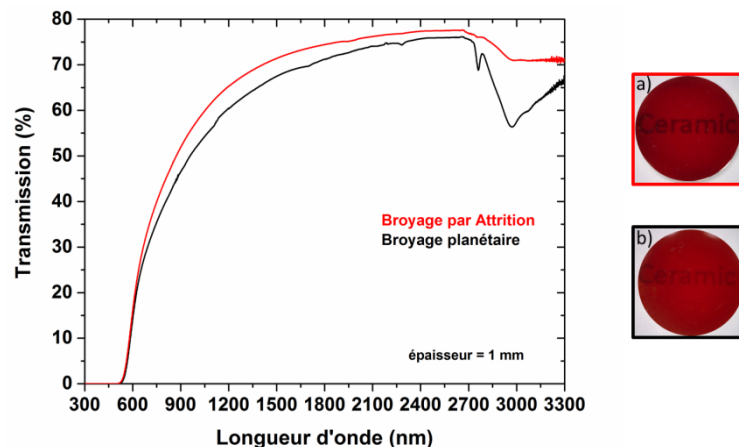


Figure IV - 41 : Spectres de transmission optique et photographies des céramiques SPS (550°C - 20 min - 100 MPa) obtenues à partir de poudres broyées par attrition (a) et par broyage planétaire (b).

D'après les courbes de transmission optique, le phénomène de diffusion de la lumière semble un peu plus important dans le cas de la céramique mise en forme à partir de la poudre broyée « planétairement ». Cette différence pourrait s'expliquer par une distribution granulométrique un peu plus large. De plus, il est à remarquer que la bande fine vers 2760 nm correspondant aux groupements hydroxyles piégés dans la structure n'est observée que dans le cas de la céramique obtenue à partir de la poudre broyée « planétairement ».

Les céramiques les plus transparentes ont donc été obtenues en utilisant la poudre broyée par **attrition** avec un cycle SPS sous argon en appliquant une pression de **100 MPa à 550°C** pendant **20 min en l'absence de poudre d'alumine**. Le cycle qui limite le phénomène de délamination est celui où la pression est appliquée et relâchée à froid.

La transmission maximale atteignable pour le matériau KNbTeO_6 n'est pas connue, en effet aucune donnée (indice de réfraction) n'est reportée dans la littérature. L'indice de réfraction a donc été estimé par mesures ellipsométriques (Figure IV-42).



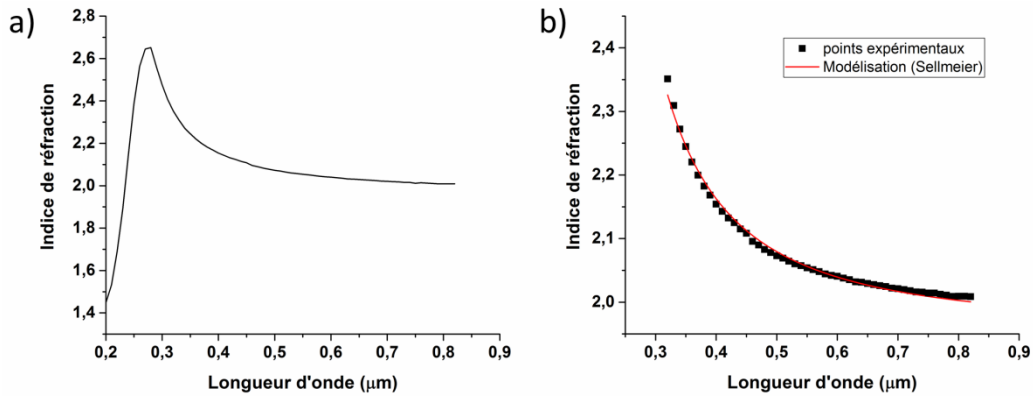


Figure IV - 42 : a) Valeurs d'indices de réfraction d'une céramique obtenue par frittage SPS (550°C - 20 min - 100 MPa) de la poudre KNTPL5 mesurées par ellipsométrie. b) Modélisation de la dispersion chromatique en utilisant l'équation de Sellmeier.

A 800 nm, l'indice de réfraction linéaire du matériau est de 1,98 environ. La mesure de l'indice de réfraction est faite jusqu'à 800 nm, mais il est possible d'extraire la dépendance en longueur d'onde en utilisant l'équation de dispersion de Sellmeier :

$$n = \sqrt{1 + \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - b)}} \quad (\text{Eq. IV - 1}),$$

avec a et b les coefficients de dispersion de Sellmeier (a = 2,83935 et b = 0,03647) et la longueur d'onde λ est exprimée en μm. La valeur de r² est égale à 0,993. La courbe a également été modélisée avec l'équation de Cauchy, mais la modélisation est moins bonne.

La modélisation avec l'équation de Sellmeier (Figure IV-42-b), n'est pas parfaite, mais elle permet d'extraire la valeur de n_∞ qui est de 1,959 environ. L'indice de réfraction à 2500 nm est alors estimé à environ 1,964. La transmission théorique maximale pouvant être atteinte pour ce matériau est donc de 80,8% environ à 2500 nm. La transmission maximale obtenue, pour une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur, atteint **78 %** dans le NIR (i.e à 2600 nm) (Figure IV-43) ce qui est proche de la valeur maximale théorique de 80%. Une amélioration de la transparence reste toutefois à apporter dans le visible.

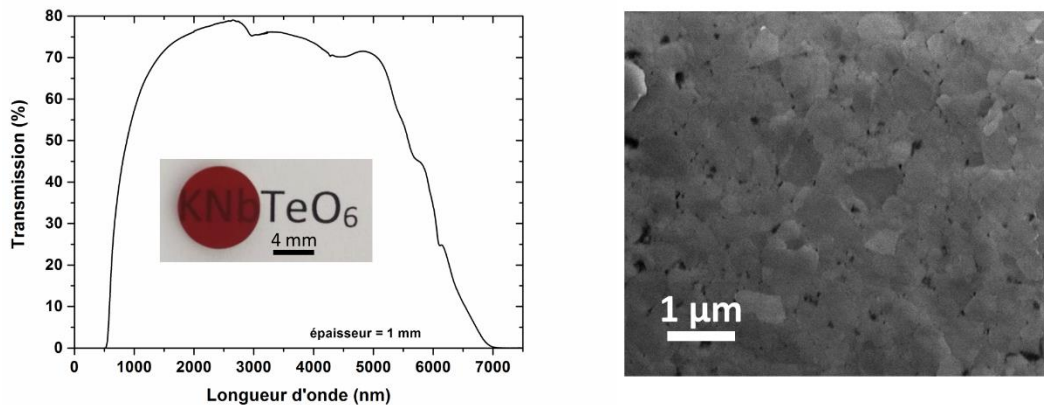


Figure IV - 43 : Spectre de transmission optique (réalisé avec un spectrophotomètre UV-Visible-NIR et un spectromètre FTIR) et micrographie de la céramique non dopée (réalisée au MEB FEG).

La micrographie en Figure IV-43 montre que les céramiques présentent des joints de grains fins et des grains d'environ 500 nm. Le frittage SPS n'induit donc pas de grossissement



granulaire important. De nombreuses porosités inférieures à 100 nm sont également visibles sur le cliché MEB, ces porosités peuvent être de la porosité résiduelle mais aussi résulter de l'arrachement lors du polissage. En effet, la taille et la fraction volumique des pores ne semblent pas en accord avec la bonne transmission optique mesurée. Certaines porosités sont donc peut-être créées lors du polissage des échantillons.

Après avoir optimisé les paramètres d'élaboration des céramiques transparentes, nous avons entrepris l'élaboration de céramiques dopées par des ions de terres rares.

IV-2 Dopage des céramiques

IV-2.1 Choix du dopant

Le choix du dopant s'est basé sur les courbes de transmission optique des céramiques non dopées, ces dernières présentent une transmission élevée autour de 76% à 2 μm et de 70% à 2,9 μm (la chute de la transmission résulte de l'absorption par les ions OH^-). L'ion de terre rare Ho^{3+} est connu pour ses émissions dans le proche IR à 2 μm et à 2,9 μm , lui conférant des applications potentielles dans le domaine du médical [25] et en tant que laser solide [26]. Par ailleurs, des temps de vie longs (8 à 16 ms) ont été mesurés pour des cristaux LiYF_4 dopés Ho [27]. Il existe cependant peu de diodes de pompe commerciales correspondant à l'absorption des ions Ho^{3+} qui se produit à 450 nm et à 1908 nm (transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$) [28]. En effet, les diodes laser classiquement utilisées pour le pompage émettent à 808 nm et 980 nm. C'est pourquoi, plusieurs équipes de recherche réalisent un co-dopage avec des ions de terre rare, appelé sensibilisateurs, tels que les ions Tm^{3+} [29] ou Yb^{3+} [30] qui excitent les ions Ho^{3+} par un processus de transfert d'énergie. Zhang *et al.* ont ainsi élaboré des verres tellurites co-dopés $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [31].

Le co-dopage peut toutefois entraîner l'ajout d'une série de processus de transfert d'énergie indésirables pouvant limiter fortement les performances des lasers co-dopés [32]. Certains auteurs, comme Xing [33] choisissent donc le dopage avec un unique ion de terre rare, l'holmium, pour l'élaboration de vitrocéramiques du système $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$. Plusieurs travaux relatent également l'élaboration de céramiques YAG dopées uniquement à l'holmium [32] [28]. L'excitation de l'holmium peut alors se faire en utilisant comme source de pompage un laser dopé Tm^{3+} émettant à 1900 nm ou un laser émettant à 450 nm.

Les taux de dopage utilisés sont généralement de l'ordre de 1 à 3% massique en Ho^{3+} [30]–[33]. Nous avons choisi ici de doper les céramiques à hauteur de 1% massique d'ajout en Ho^{3+} .

IV-2.2 Elaboration de la poudre céramique dopée 1% Ho^{3+}

Une poudre céramique dopée à 1% massique en Ho^{3+} a été synthétisée par réaction à l'état solide du carbonate de potassium sesquihydraté $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (99,995% - Fluka Analytical), de l'oxyde de niobium Nb_2O_5 (99,9985% - Alfa Aesar), de l'oxyde de tellure TeO_2 (99,99%-Alfa Aesar) et de l'oxyde d'holmium Ho_2O_3 . Le traitement thermique est le même que pour la poudre non dopée, 600°C pendant 2h, puis 750°C pendant 2h.

La poudre est ensuite attritée dans les mêmes conditions que la poudre KNTAtt, puis elle subit le post-traitement thermique à 400°C pendant 6h. La poudre finale est notée « KNT1%HoAtt-A ». Afin de s'affranchir de la contribution parasite liée à la raie L du tungstène (vieillessement du tube), un autre diffractomètre (Bruker D8 Advance – $\text{CuK}\alpha_1$) a



été utilisé. Le diffractogramme collecté sur la poudre KNT1%HoAtt-A est représenté en Figure IV-44.

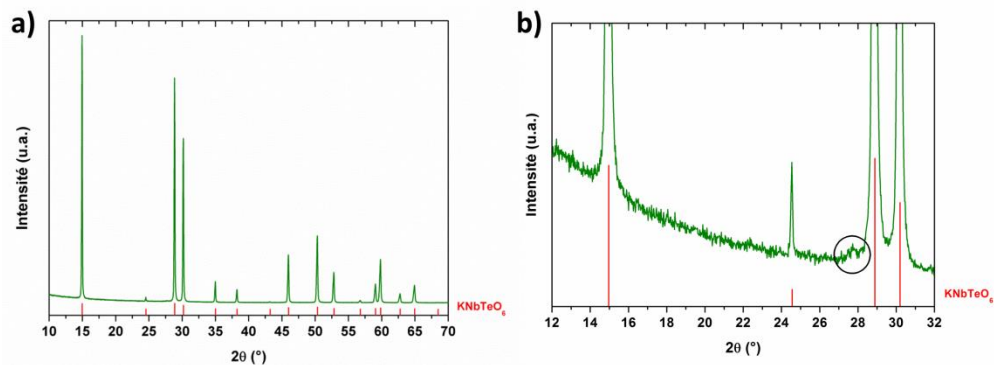


Figure IV - 44 : a) Diffractogramme enregistré sur la poudre dopée KNT1%HoAtt-A et b) zoom de la plage angulaire 12-32° en 2θ . Diffractomètre Bruker D8 Advance – $\text{CuK}\alpha_1$.

Un pic de faible intensité associée à une phase secondaire difficilement identifiable est détecté vers $27,8^\circ$ (Figure IV-44-b). Cette phase secondaire ne correspond pas à l'oxyde Ho_2O_3 , mais probablement à une phase composée de tellure et d'holmium. La morphologie de la poudre avant et après post-traitement thermique à 400°C a été observée au MEB (Figure IV-45).

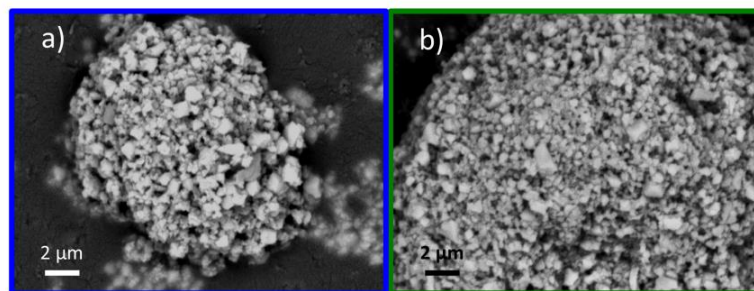


Figure IV - 45 : Micrographies MEB de la poudre dopée à 1% massique en Ho^{3+} avant (a) et après (b) post-traitement thermique à 400°C .

Le grossissement des grains après post-traitement thermique est détectable sur les mesures réalisées par granulométrie (Figure IV-46) mais finalement peu visible sur les micrographies MEB (Figure IV-45).



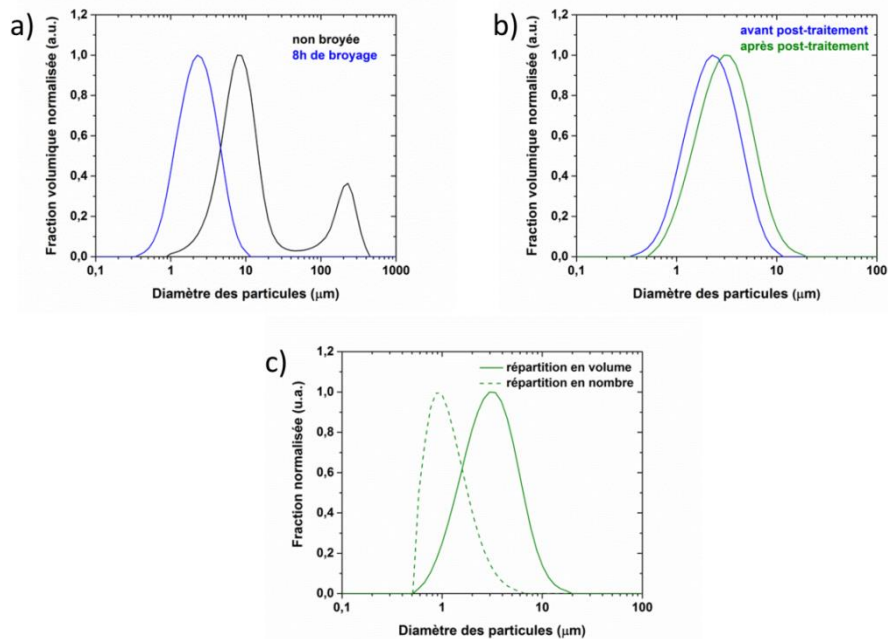


Figure IV - 46 : Suivi granulométrique du broyage par attrition de la poudre dopée 1% Ho³⁺. a) répartition volumique des poudres non broyée et broyée b) répartition en volume des poudres avant et après post-traitement et c) répartition en nombre et en volume de la poudre KNT1%HoAtt-A.

La répartition en volume montre que la poudre KNT1%HoAtt présente une taille autour de 2-3 µm et une taille de 3-4 µm après post-traitement thermique à 400°C. Ainsi, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de la poudre non dopée, le post-traitement thermique provoque ici une augmentation très modérée de la taille des grains. La répartition en nombre de la poudre KNT1%HoAtt-A (Figure IV-46-c) montre que la majorité des particules présente une taille autour de 1 µm.

Afin de déterminer la température de frittage « optimale », nous avons réalisé des essais SPS à différentes températures de palier, toujours autour de la température de 550°C. Les photographies et les diagrammes de diffraction associés sont présentés respectivement en Figures IV-47 et IV-48.

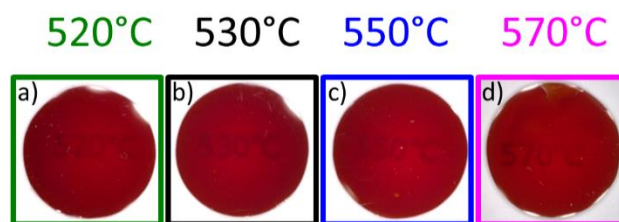


Figure IV - 47 : Photographies des échantillons SPS dopés à 1% Ho³⁺ densifiés à différentes températures.



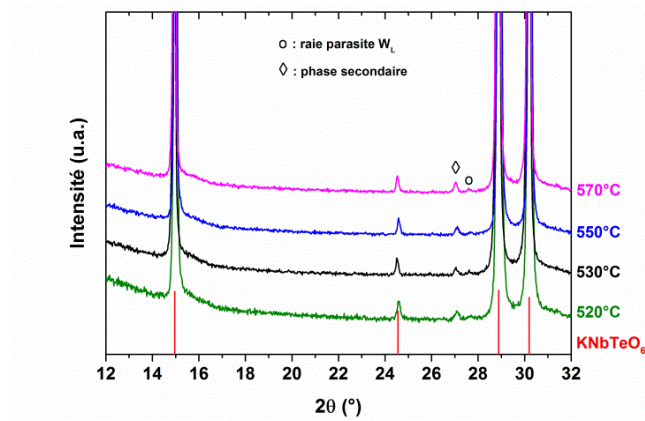


Figure IV - 48 : Diagrammes de diffraction collectés sur les céramiques dopées à 1% Ho^{3+} élaborées à différentes températures au SPS. Fiche JCPDS KNbTeO_6 n°04-005-6055. Diffractomètre Bruker D8 Advance Serie II – $\text{CuK}\alpha$.

Les diffractogrammes associés (Figure IV-49) révèlent la présence d'un pic de phase secondaire vers $27,1^\circ$. Il n'est malheureusement pas possible d'identifier cette phase, mais celle-ci semble toutefois différente de la phase secondaire rencontrée précédemment.

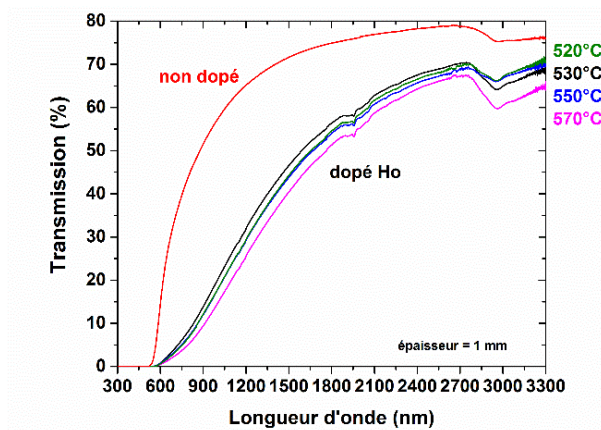


Figure IV - 49 : Spectres de transmission optique des céramiques dopées Ho^{3+} obtenues à différentes températures au SPS, en comparaison à celui d'une céramique non dopée.

Une forte diminution de la transmission est observée pour les échantillons dopés Ho^{3+} par rapport à la céramique non dopée sur la gamme 300 - 3300 nm. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de la phase secondaire détectée par diffraction des rayons X. Aux incertitudes de mesure près, les courbes de transmission des échantillons (dopés Ho^{3+}) élaborés à différentes températures de frittage, sont très similaires dans toute la gamme de longueur d'onde mesurée (300 – 3300 nm).



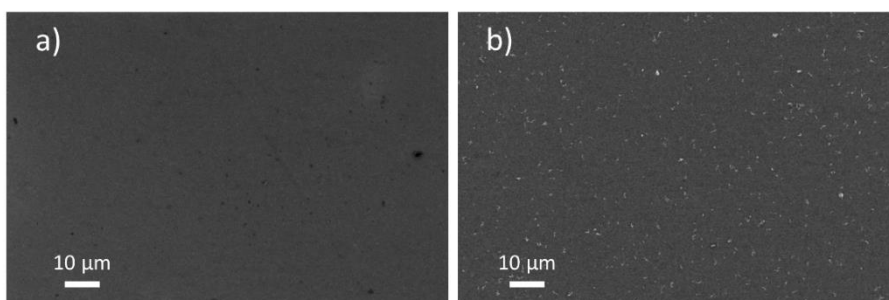


Figure IV - 50 : Micrographies MEB de la microstructure des échantillons SPS a) non dopés et b) dopés à 1% Ho³⁺.

La microstructure des céramiques dopées a par ailleurs été observée par MEB (Figure IV-50) et est justement comparée à celle des céramiques non dopées. De nombreuses zones blanches sont repérables pour les céramiques dopées 1% Ho³⁺ qui pourraient correspondre à la phase secondaire repérée par diffraction.

La microstructure des céramiques dopées Ho³⁺, pour des températures de palier SPS variant de 530°C (Figure IV-51 a et b) et 570°C (Figure IV-51 c et d), a par ailleurs été observée par MEB-FEG.

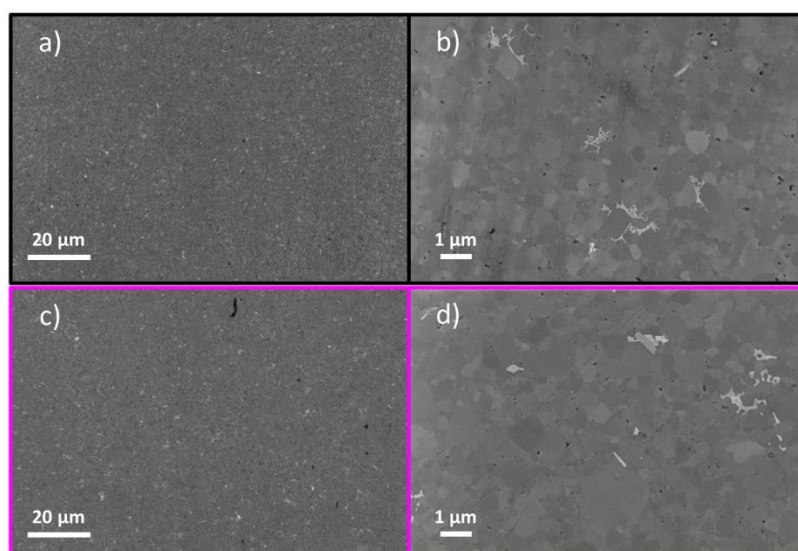


Figure IV - 51 : Micrographies MEB FEG des céramiques dopées à 1% en Ho³⁺, mises en forme par SPS à 530°C (a et b) et à 570°C (c et d).

A faible grossissement, x1000 (micrographies a et c), la quantité de phase secondaire (zones blanches) ne semble pas augmenter avec la température de frittage. En zoomant sur plusieurs grains (micrographies b et d), on remarque une évolution de la morphologie de la phase secondaire avec l'élévation de la température. Les zones blanches situées aux joints de grains ont tendance à coalescer, signe d'une augmentation de la proportion de phase secondaire.

Afin d'accéder à la nature chimique des zones blanches, une analyse chimique EDS (Figure IV-52) a été réalisée sur un échantillon SPS fritté à 530°C.



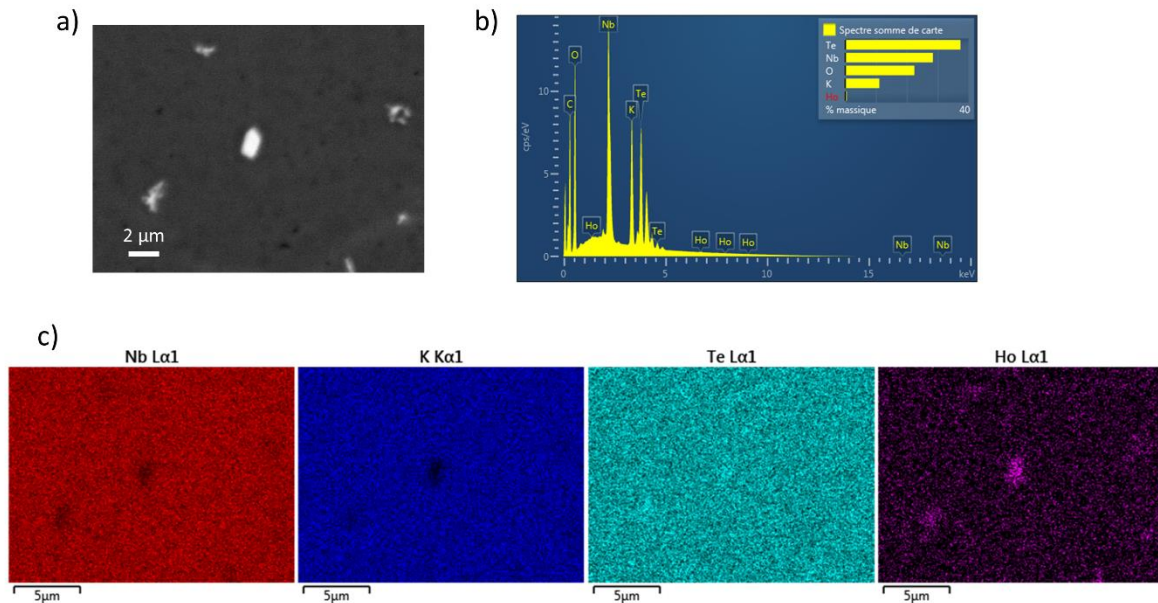


Figure IV - 52 : a) Micrographie MEB de la zone sondée de la céramique dopée 1% Ho³⁺.
 b) Spectre d'énergie dispersive correspondant et c) cartographies chimiques des éléments.

Les cartographies chimiques réalisées pour chaque élément chimique Nb, K, Te et Ho montrent une différence de composition chimique au niveau de la zone blanche. En effet, la zone blanche est riche en Ho et Te et pauvre en Nb et K. La phase secondaire détectée par diffraction est donc probablement composée principalement d'Ho et de Te.

La figure IV-53 représente l'évolution de la concentration de chaque élément selon une ligne de profil traversant une zone blanche de part en part.

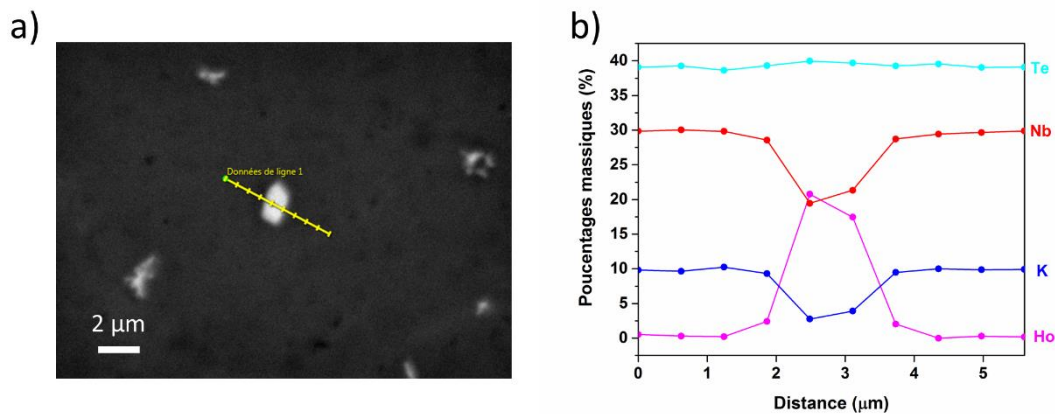


Figure IV - 53 : a) Micrographie MEB de la zone avec la ligne de profil. b) Evolution des concentrations de chaque élément le long de la ligne de profil.

Les profils de concentration confirment bien que les zones blanches sont plus pauvres en Nb, K et plus riches en Ho ; la teneur en Te variant peu. Il y a donc une probable ségrégation de la terre rare au sein de ces zones, qui provoque l'apparition d'une phase secondaire délétère pour la transparence. On peut donc supposer qu'une partie conséquente des ions Ho³⁺ n'est pas rentrée dans la structure KNbTeO₆.

Dans le but de réduire, voire d'éliminer cette phase secondaire et de tenter d'incorporer Ho³⁺ dans la structure de KNbTeO₆ de manière effective, nous avons réduit le taux de dopage de



la poudre. Une poudre notée « KNT0,5%HoAtt-A » dopée à 0,5% en Ho^{3+} a donc été synthétisée. En outre, le précurseur de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (99,995 % - Fluka Analytical) n'étant plus disponible, un autre précurseur a été utilisé K_2CO_3 anhydre (99,997 % - Strem Chemicals). Afin de s'affranchir du pic de la raie L du tungstène, le diffractomètre (Bruker D8 Advance - $\text{CuK}\alpha_1$) a été utilisé. Malgré la diminution du taux de dopant, le diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur la poudre (Figure IV-54) montre toujours la présence d'un unique pic de Bragg vers $2\theta \sim 27,8^\circ$ (probablement causé par la présence de la même phase secondaire que celle rencontrée dans le cas de la poudre KNT1%HoAtt-A). Celui-ci est cependant beaucoup plus marqué.

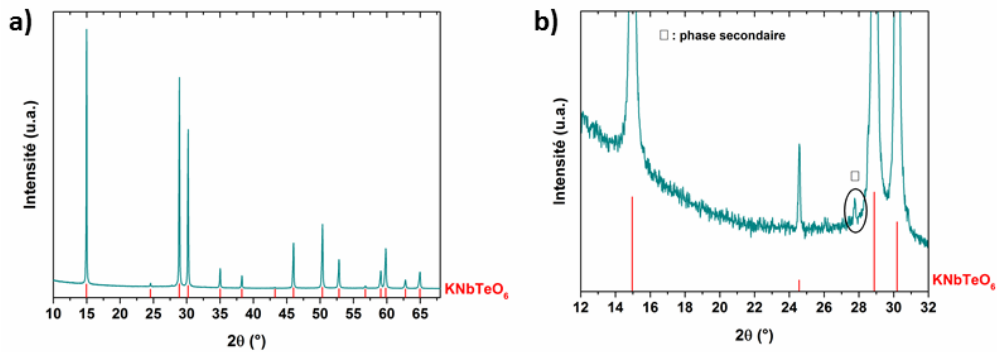


Figure IV - 54 : a) Diagramme de diffraction des rayons X collecté sur la poudre attritée dopée à 0,5% en Ho^{3+} (KNT0,5%HoAtt-A) et b) zoom sur la plage angulaire $12\text{-}32^\circ$ en 2θ .
Diffractomètre Bruker D8 Advance – $\text{CuK}\alpha_1$.

De manière plutôt inattendue, la transmission optique des céramiques dopées 0,5% en Ho^{3+} est beaucoup plus faible que celle obtenue pour un taux de 1% en Ho^{3+} (Figure IV-55) alors que le taux de dopage a été diminué. Nous avons donc été confrontés une nouvelle fois à des problèmes attribués au nouveau précurseur de K_2CO_3 anhydre qui induit peut-être un écart de stœchiométrie. Les compacités sont effectivement bonnes et proches, avec 98% et 98,8% pour les céramiques dopées à 1% et 0,5% en Ho^{3+} , respectivement.

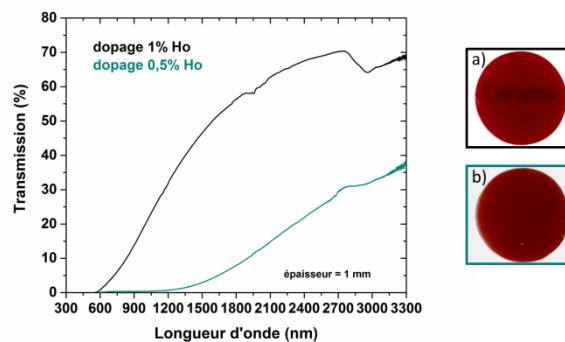


Figure IV - 55 : Spectres de transmission optique et photographies des céramiques SPS (530°C - 20 min -100 MPa) dopées à a) 1% Ho^{3+} et b) 0,5% Ho^{3+} .

La présence d'une (ou de) phase(s) secondaire(s) non identifiée(s) est observée après frittage SPS, comme le montre le diffractogramme (Figure IV-56). Plusieurs pics sont en effet observés vers $2\theta \sim 27,8^\circ$; $32,3^\circ$ et à 55° .



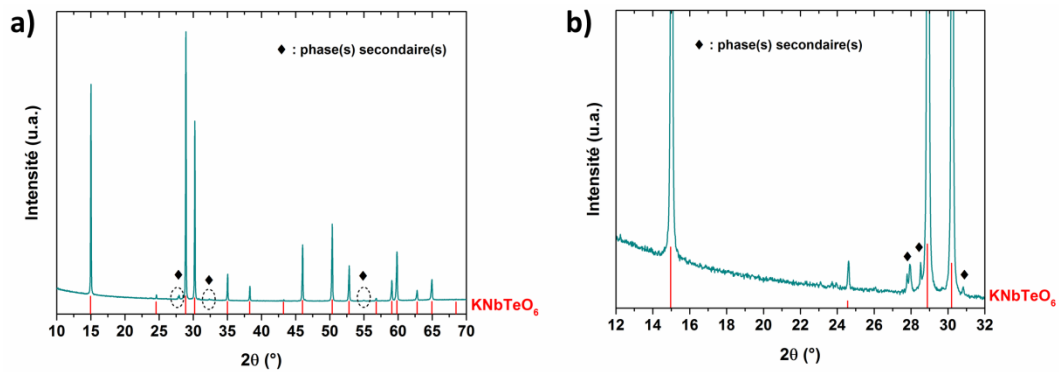


Figure IV - 56 : a) Diffractogramme de la céramique dopée à 0,5% en Ho^{3+} et b) zoom sur la plage angulaire 12-32° en 2θ . Diffractomètre Bruker D8 Advance – $\text{CuK}\alpha_1$.

L'analyse granulométrique (Figure IV-57-a) et le cliché MEB (Figure IV-57-b) enregistrés sur la poudre dopée 0,5% en Ho^{3+} ne révèlent en revanche pas de différence notable avec la poudre dopée 1% en Ho^{3+} .

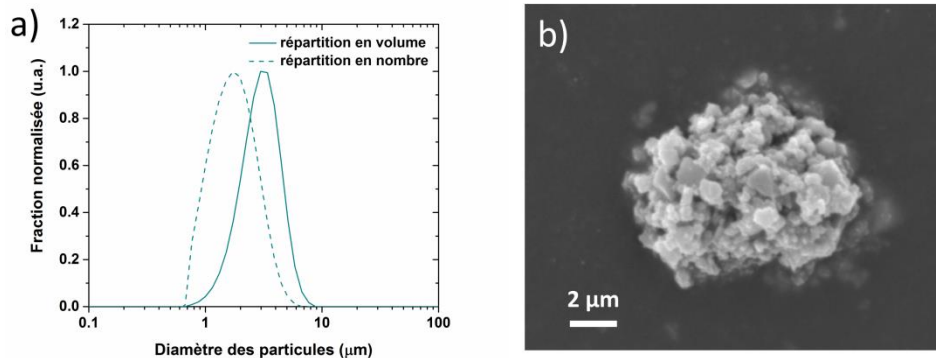


Figure IV - 57 : a) Répartition en taille et b) micrographie de la poudre KNT0,5%HoAtt-A.

A la vue de ces résultats, il serait ainsi intéressant pour les travaux futurs d'effectuer le dopage à l'holmium en substitution du potassium (site suffisamment grand) et non plus en ajout afin de faciliter l'insertion de la terre rare dans la structure de KNbTeO_6 . Le site du potassium étant le seul site suffisamment grand pour pouvoir être occupé par l'ion holmium Ho^{3+} (cf. structure de KNbTeO_6 décrite au chapitre I).

Par ailleurs, après avoir réussi à élaborer pour la première fois la céramique transparente de composition KNbTeO_6 , nous nous sommes intéressés à étudier les autres propriétés de ces céramiques (diélectriques, mécaniques, ...), car peu de ces données sont rapportées dans la littérature.

IV-3 Etude des propriétés des céramiques massives

Les propriétés physiques décrites dans cette partie de chapitre sont celles des céramiques massives non dopées.

IV-3.1 Mesure des propriétés diélectriques micro-ondes

La miniaturisation des composants amène à chercher des matériaux avec une permittivité élevée, de faibles pertes diélectriques de l'ordre de 10^{-4} et présentant une température de frittage la plus réduite possible (800°C) [2], [38].



Les propriétés diélectriques micro-ondes des céramiques non dopées ont été mesurées à l'aide du montage de résonateur diélectrique décrit au chapitre I. Ce montage permet d'extraire les valeurs de permittivité relative et les pertes diélectriques. Les pastilles ont un rapport diamètre/épaisseur de 2 avec un diamètre de 8 mm correspondant à une fréquence de résonance proche de 5 GHz. Nous avons fait varier plusieurs paramètres extrinsèques (post-traitement thermique) et intrinsèques au frittage SPS (pression) afin d'étudier leur impact sur les propriétés diélectriques. Les valeurs des permittivités et des pertes diélectriques mesurées et les paramètres d'élaboration associés sont regroupés dans le tableau IV-9.

Tableau IV - 9 : Valeurs de permittivités et de pertes diélectriques des céramiques non dopées pour différents paramètres d'élaboration.

Nom échantillon	Frittage	Pression	Post-traitement	Permittivité	Pertes diélectriques	Densité relative
Céramique-1	Naturel	/	sans	23,0	3,60 10⁻³	65,8 %
Céramique-2	SPS	50	sans	56,2	1,93 10⁻³	97,8 %
Céramique-3	SPS	100	sans	55,4	2,01 10⁻³	98,3 %
Céramique-4	SPS	130	sans	56,3	3,99 10⁻³	97,9 %
Céramique-5	SPS	50	750°C-1h	55,9	2,19 10⁻³	96,7 %
Céramique-6	SPS	50	sans	56,4	1,91 10⁻³	97,7 %

Deux types de frittage ont été testés, un frittage en four conventionnel et un frittage au SPS, une augmentation très significative de la permittivité (60%) est observée entre le frittage naturel et le frittage SPS. Une augmentation de 30 % de la densité relative est également constatée. Ce résultat montre bien l'effet déterminant de la pression sur l'augmentation de la permittivité et est directement reliée à la densification du matériau. L'augmentation de la permittivité avec la densité du matériau est connu dans la littérature [39].

Différentes pressions ont été testés lors du SPS. Une augmentation de la pression (de 50 MPa à 130 MPa) ne semble pas impacter les propriétés diélectriques et la densité relative.

Un post-traitement thermique à 750°C sous air pendant 1h dans un four à mouffles a été effectué après SPS pour certaines céramiques afin d'essayer d'éliminer les traces de carbone résiduel. Aux incertitudes de mesure près, ce post-traitement thermique ne semble pas avoir d'effet sur la permittivité (56,2 à 55,9 ± 0,5), voire même un léger impact négatif sur la densité relative (97,8 % à 96,7 %).

La meilleure valeur obtenue est donc environ de 55-56, cette valeur est similaire aux meilleures valeurs trouvées dans la littérature pour d'autres composés tellurites tel que $TiTe_3O_8$ qui présente une permittivité de 50 et des pertes diélectriques d'environ $1,6 \cdot 10^{-4}$ [40]. Une telle permittivité de 56,4 est plus élevée que celle mesurée sur d'autres composés tellurates tels que Ba_2ZnTeO_6 [1] et $Bi_6Te_2O_{15}$ [5] dont les permittivités sont de 15 et 31. En revanche, ces deux composés ont des pertes diélectriques plus faibles, de l'ordre de 10^{-4} . Les meilleures performances en terme de pertes diélectriques correspondent à des valeurs de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ (c'est-à-dire un ordre de grandeur supérieur aux valeurs rencontrées dans [1], [5]). Néanmoins, ces valeurs correspondent peut-être aux valeurs intrinsèques pour le matériau $KNbTeO_6$ (valeurs non reportés à ce jour). La valeur du gap optique de 2,4 eV (cf. partie IV-4) semble en effet compatible avec un matériau de type semi-conducteur à



large bande interdite, et donc de telles valeurs de pertes diélectriques pourraient alors être rencontrées.

IV-3.2 Propriétés mécaniques

Pour certaines applications en photonique, le matériau doit résister à l'échauffement local causé par une irradiation lumineuse de forte intensité. Nous avons donc mesuré les propriétés mécaniques, dont la dureté Vickers et le module d'Young des céramiques KNbTeO_6 .

IV-3.2.1 Mesure de la dureté Vickers

La dureté Vickers a été mesurée avec un microduromètre (BUEHLER MicroMet 6040) sur un échantillon poli. L'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée, l'indentation est effectuée avec une charge de 50g pendant 15 secondes. La mesure des diagonales de l'empreinte résiduelle laissée par l'indenteur permet d'obtenir la valeur de la dureté Vickers qui s'exprime selon la formule suivante [41] :

$$HV = \frac{2.F.\sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g.d^2} \quad (\text{Eq. IV - 2})$$

où F est la force appliquée en Newton, g la pesanteur et d la diagonale de l'empreinte laissée par le cristal de diamant.

La dureté Vickers des céramiques non dopées est d'environ 566 HV ce qui équivaut à 5,5 GPa. Ce matériau est donc nettement moins dur qu'une céramique alumine (17 GPa) ou zircon (12 GPa). Néanmoins, la céramique KNbTeO_6 présente une dureté plus élevée que les céramiques tellurites obtenues par cristallisation congruente du verre de composition $75 \text{TeO}_2\text{-}12,5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}12,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ dont la dureté est de 448 HV.

IV-3.2.2 Mesure des propriétés d'élasticité

Les propriétés d'élasticité (module d'Young, module de cisaillement et coefficient de Poisson) des céramiques ont été mesurées par la technique non destructive d'échographie ultrasonore [42]. Cette méthode met en jeu des ondes ultrasonores de fréquences comprises entre 20 kHz et quelques centaines de MHz. La mesure est effectuée en mode réflexion, l'onde est émise par un transducteur piézoélectrique placé en contact avec l'échantillon, elle traverse le matériau et se réfléchit sur la face arrière, elle est alors détectée par le transducteur et visualisée sur un oscilloscope (Figure IV-58). Les ondes ultrasonores se réfléchissent plusieurs fois sur la face arrière, créant ainsi une série d'échos d'amplitude décroissante. On définit τ l'intervalle de temps entre deux échos consécutifs.



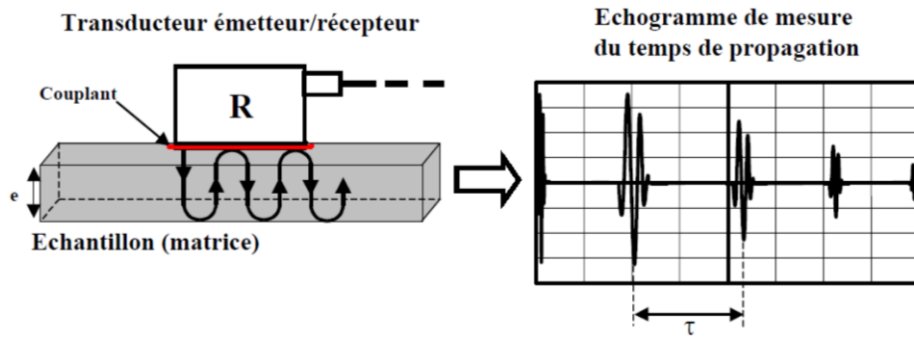


Figure IV - 58 : Dispositif de mesure ultrasonore en réflexion à contact (5 MHz) [43].

Deux transducteurs sont utilisés, un pour la propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction-compression) et un autre pour la propagation d'ondes transversales (ondes de cisaillement). Les vitesses des ondes se propageant dans le matériau lors de la mesure dépendent des caractéristiques (élasticité, défauts, masse volumique, épaisseur) du matériau. La valeur du module d'Young est extraite à partir de la mesure des vitesses (exprimées en $m.s^{-1}$) de propagation d'ondes longitudinales v_L et transversales v_T qui s'expriment selon les équations suivantes [42] :

$$v_L = \frac{2e}{\tau_L} \quad \text{et} \quad v_T = \frac{2e}{\tau_T} \quad \text{(Eq. IV - 3),}$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et τ_L l'intervalle de temps entre deux échos.

Un agent de couplage visqueux est placé entre le transducteur et l'échantillon afin d'assurer un bon contact entre les deux et éviter qu'une couche d'air subsiste (propagation difficile dans l'air).

Le module d'Young noté E est une constante reliant la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation de ce dernier. Le module de cisaillement G est une grandeur physique permettant de caractériser les déformations induites par des contraintes de cisaillement. Le coefficient de Poisson noté ν définit la capacité du matériau à se déformer perpendiculairement à la direction de la force appliquée.

Le module d'Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson sont calculés avec les relations suivantes [42] [44] :

$$E = \rho \frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{\left(\frac{v_L}{v_T}\right)^2 - 1} \quad \text{(Eq. IV - 4)}$$

$$G = \rho \cdot v_T^2 \quad \text{(Eq. IV - 5)}$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{(Eq. IV - 6)}$$

Le tableau IV-10 regroupe les propriétés d'élasticité mesurées pour la céramique $KNbTeO_6$.

Tableau IV - 10 : Propriétés d'élasticité mesurées sur la céramique $KNbTeO_6$.

E (GPa)	G (GPa)	ν
192,8	72,2	0,335



Un module d'Young de $192,8 \pm 3$ est donc obtenu pour la céramique KNbTeO_6 , cette valeur est nettement supérieure à celle (80 GPa) des céramiques obtenues par cristallisation complète du verre du système $75 \text{TeO}_2\text{-}12,5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ présenté au chapitre III de ce manuscrit. Par comparaison, le module d'Young d'une céramique YAG est d'environ 300 GPa [45]. Il s'agit là donc de propriétés mécaniques intéressantes.

Note concernant les propriétés thermiques :

Concernant les propriétés thermiques du matériau KNbTeO_6 , un coefficient de dilatation thermique d'environ $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 25°C et d'environ $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 600°C est rapporté dans la littérature [10]. Ce composé est donc classé parmi les matériaux présentant un faible coefficient de dilatation thermique. Des matrices lasers telle que le YAG présente un coefficient de dilatation thermique de $10\text{-}20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [46], [47]. Il serait également intéressant de mesurer la conductivité thermique des céramiques KNbTeO_6 .

IV-4 Discussions – Réflexions en cours

A – Variation des intensités relatives de certains pics de Bragg

Comme vu précédemment, une forte diminution de l'intensité de la réflexion (111) (en relatif à celle de la réflexion (311), considérée comme « référence ») est observée après frittage flash, comme l'indiquent les diffractogrammes représentés en Figure IV-59.

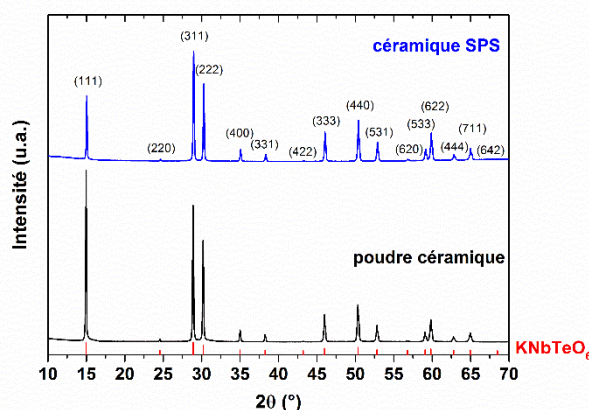


Figure IV - 59 : Diffractogrammes enregistrés sur une poudre céramique KNT-PL5h et sur une céramique SPS (550°C - 20 min - 100 MPa) élaborée à partir de la poudre KNT-PL5h.

Les intensités des réflexions (111), (222) et (400) ont été rapportées à l'intensité du pic de Bragg (311). Les résultats sont résumés dans le Tableau IV-11.

Tableau IV - 11 : Intensités de quelques pics de Bragg rapportées à celle du pic (220).

Echantillon	$I(111)/I(311)$	$I(220)/I(311)$	$I(222)/I(311)$	$I(400)/I(311)$
poudre	1,25	0,02	0,74	0,08
céramique	0,60	0,02	0,70	0,11

L'intensité du premier pic correspondant à la réflexion (111) est divisée par deux, alors que les autres pics ne semblent pas présenter de variations notables. Ainsi, les réflexions associées à la même famille de plans (ex pics (111) et (222)) ne semblent donc pas suivre la même évolution en terme de rapport d'intensité, excluant ainsi tout effet de « simple »



texturation de la céramique par exemple. Seule l'intensité du pic de Bragg (111) semble effectivement très fortement affectée.

Des résultats similaires sont également rapportés dans la littérature (Tableau IV-12). En effet Komatsu *et al.* [4] ont synthétisé la céramique KNbTeO_6 sous forme pulvérulente (600°C - 20h) ; l'intensité du pic de Bragg (111) est supérieure à celle de la réflexion (311). En revanche, C. Simon [9] et Knyazev *et al.* [10] ont obtenu une poudre présentant une intensité du pic (111) inférieure à celle de la réflexion (311). Les rapports qualitatifs d'intensité entre les réflexions de Bragg (111) et (311) sont résumés dans le Tableau IV-12. En outre, les conditions expérimentales employées par chaque équipe de recherche sont résumées. On peut noter simplement que les synthèses sont souvent conduites avec des temps longs (au minimum 20h) et qu'il n'est pas particulièrement spécifié si le matériau KNbTeO_6 synthétisé a subi ou non une vitesse de refroidissement lente (« naturelle ») ou bien une trempe thermique (voir discussions ultérieures).

Tableau IV - 12 : Synthèse du composé KNbTeO_6 par plusieurs auteurs.

Auteurs	Conditions de synthèse	Rapports d'intensité
Komatsu <i>et al.</i> [4]	Réaction à l'état solide sous air 600°C – 20h	$I(111) > I(311)$
C. Simon [9]	Réaction à l'état solide sous air 450°C – 20h 700°C – 20h	$I(111) < I(311)$
Knyazev [10]	Réaction à l'état solide sous air 450°C – 50h	$I(111) < I(311)$

Nous avons donc mené une étude plus approfondie pour tenter de comprendre pourquoi l'étape de frittage SPS pouvait conduire à un tel changement de rapport d'intensité.

IV-4.1 Hypothèse 1 : orientation préférentielle

Comme expliqué en page précédente, une première hypothèse serait d'expliquer ces variations par une orientation préférentielle due à l'application d'une pression uniaxiale lors du frittage SPS. En effet, on peut s'attendre à avoir une orientation préférentielle selon une même famille de plans, le plus probable étant selon les plans denses (111). Or si cela était le cas, nous devrions constater une augmentation de l'intensité de toutes les réflexions d'une même famille de plans (par exemple, les plans type (111)), ce qui n'est clairement pas le cas ici.

IV-4.2 Hypothèse2 : transition ordre/désordre

Une seconde hypothèse serait d'envisager une modification structurale se produisant sur le site occupé par les atomes de tellure et de niobium. En effet, pour KNbTeO_6 , les atomes de tellure et de niobium sont localisés normalement sur le site 16c de la structure [10], avec un désordre d'occupation statistique (0,5/0,5 pour les taux d'occupation du site). Néanmoins, le fait que tous les auteurs ne s'accordent pas sur le rapport d'intensité I_{111}/I_{311} nous a conduit à nous interroger sur une possible transition ordre/désordre se produisant sur le site du Te/Nb.



Cette hypothèse se formule alors ainsi :

- Un refroidissement lent aura tendance, peut-être, à favoriser la mise en ordre des atomes de tellure et de niobium (pas forcément à l'échelle de tout l'échantillon, mais au moins à des échelles locales (nanométriques/submicroniques))
- Un refroidissement brutal aurait à l'opposé tendance à favoriser l'existence du désordre d'occupation statistique entre le niobium et le tellure, classiquement rencontré.

Ainsi, il serait alors possible d'envisager, lors de l'étape de frittage SPS et/ou lors du refroidissement brutal (environ 180°C/min) subséquent à l'essai SPS, que le désordre d'occupation évoqué plus haut se « fige ». Afin de tester cette hypothèse, la poudre KNT-PL5h (donc ayant déjà subi un traitement thermique à 600°C pendant 2h, puis 750°C pendant 2h) a été traitée de nouveau thermiquement dans un creuset en platine à 750°C pendant 1h dans un four à mouffles, puis refroidie de deux manières :

- Lente à 10°C/min
- Rapide : le creuset platine est sorti du four et ramené à température ambiante brutalement.

Les diffractogrammes des rayons X de la poudre de départ KNT-PL5h (cf. notation en annexe 5), de cette poudre après refroidissement lent et rapide sont représentés en Figure IV-60.

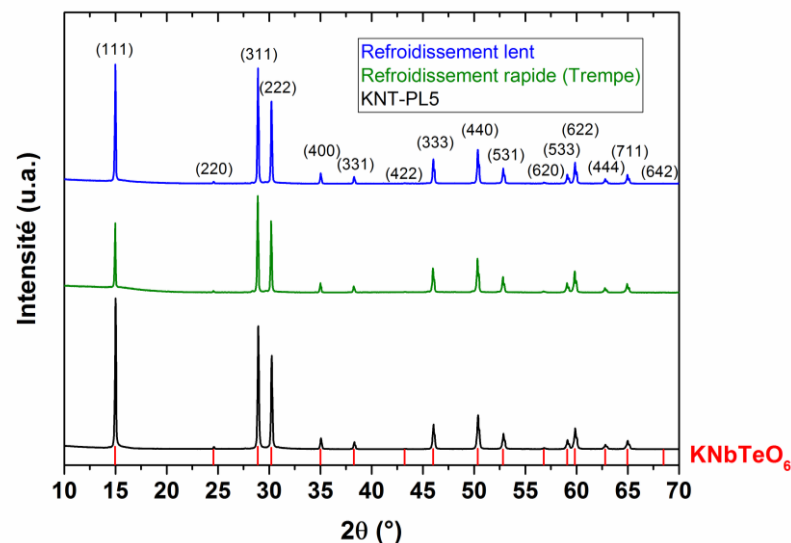


Figure IV - 60 : Diffractogrammes collectés sur la poudre KNT-PL5h, et sur cette même poudre ayant été traitée de nouveau à 750°C pendant 1h sous air, puis ayant subi un refroidissement lent ou un refroidissement rapide.

L'intensité relative du pic de Bragg (111) (rapportée à l'intensité du pic de Bragg (311)) diminue légèrement pour la poudre ayant subi un refroidissement lent par rapport à celle de départ (KNT-PL5h). En revanche, une nette diminution de l'intensité relative de ce même pic est observée pour la poudre qui a subi une trempe à l'air. Il s'agit alors du même type (c'est-à-dire plus faible) de rapport d'intensité I_{111}/I_{311} que celui observé pour les céramiques élaborées par SPS. Il est enfin important de souligner que cette hypothèse de transition



structurale, se produisant vers 800-825°C, semble également évoquée par Knyazev *et al.* [10].

Par ailleurs, comme vu précédemment, Komatsu *et al.*, C. Simon et Knyazev *et al.* obtiennent la phase KNbTeO_6 après des temps longs de synthèse (40h-50h). Ils obtiennent un ratio d'intensité des pics de Bragg ((111) et (311)) similaire à celui que nous avons obtenu sur la céramique SPS. Afin d'analyser l'impact de la durée du traitement thermique sur l'intensité des pics de Bragg, la poudre KNT-PL5h a donc été volontairement traitée thermiquement dans un four à mouffles pendant une durée excessivement longue de 40h à 750°C, puis refroidie lentement (10°C/min). Le diffractogramme de la poudre est alors présenté en Figure IV-61.

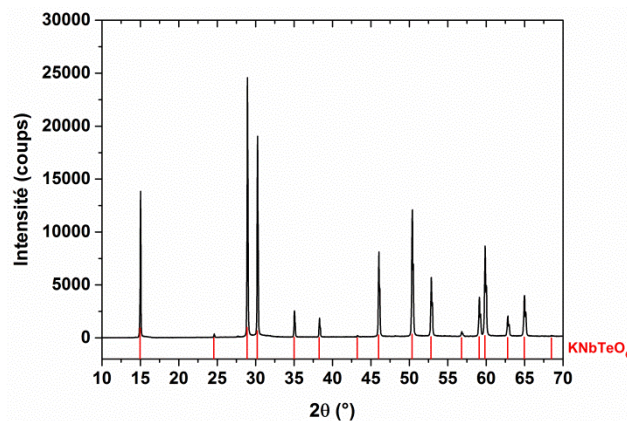


Figure IV - 61 : Diagramme de diffraction des rayons X collecté sur la poudre KNT-PL5h traitée thermiquement à 750°C pendant 40h.

Nous constatons alors une forte diminution de l'intensité du premier pic de Bragg (111), par rapport à celle de la réflexion (311), ce qui est en accord avec les données reportées par C. Simon et Knyazev *et al.* Finalement, la même tendance est donc observée (réduction du rapport d'intensité I_{111}/I_{311}), que ce soit pour un refroidissement lent ou bien rapide. Il semble donc que l'hypothèse d'une transition ordre/désordre, qui serait reliée à la vitesse de refroidissement, ne corresponde pas aux observations expérimentales. En outre, l'existence d'une transition ordre/désordre est généralement accompagnée de l'apparition/disparition de pics de surstructures et d'un changement (doublement par exemple) du paramètre de la maille. Ici, rien de tout ceci n'a été observé. Enfin, des mesures supplémentaires de DSC et de C_p seront toutefois à conduire aux alentours de la température de 750°C, voire même légèrement plus haut, et aussi lors du refroidissement.

IV-4.3 Hypothèse 3 : Ecart de stoechiométrie

Dans le but de vérifier si cette variation d'intensité correspond ou non à un écart de stoechiométrie, un affinement Rietveld de la structure a également été fait, en collaboration avec le laboratoire CEMHTI à Orléans (M. Allix).

Des diffractogrammes de haute définition ont été enregistrés (Figure IV-62) sur une plage angulaire en 2θ entre 13 et 130° pour les analyses par diffraction des rayons X sur la poudre céramique de départ (KNT-PL5h). Comme vu précédemment, l'intensité du premier pic (I_{111}) est plus élevée que celle du 3^{ème} pic (I_{311}).



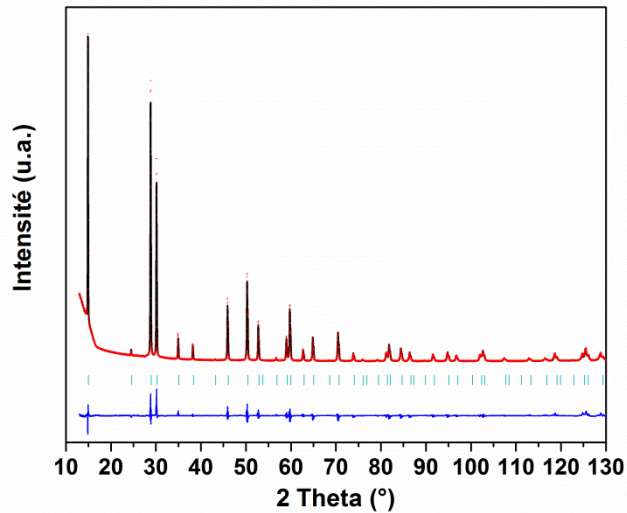


Figure IV - 62 : Affinement de Rietveld de la céramique massive KNbTeO_6 : diffractogramme expérimental (croix rouges), calculé (courbe continue noire), soustraction du profil calculé au profil expérimental (courbe en bleue) et positions de Bragg (barres).

Les facteurs de reliabilité de l'affinement sont fournis en tableau IV-13.

Tableau IV - 13 : Facteurs de reliabilité de l'affinement de la céramique KNbTeO_6 broyée.

	Rp	Rwp	G.O.F
Pastille broyée	5,55 %	8,44 %	5,67

Ces derniers semblent corrects, laissant supposer que la symétrie employée ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) apparaît crédible. Ainsi, l'affinement de la structure n'a pas révélé d'écart de stœchiométrie : la poudre céramique élaborée correspond bien à la phase KNbTeO_6 . Enfin, la valeur du facteur de Debye-Waller pour l'élément K apparaît anormalement forte comparativement à celles des autres atomes. Ce point sera à élucider dans le futur, mais pourrait être comparable à ce que C. Simon a observé dans le cas d'affinements réalisés sur des données de diffraction des neutrons sur poudre [9].

Les auteurs, C. Simon et Knyazev *et al.* ont également réalisé un affinement Rietveld sur la poudre céramique KNbTeO_6 . Comme évoqué précédemment, ces deux auteurs ont une poudre céramique présentant une intensité du premier pic de Bragg (I_{111}) inférieure à l'intensité du 3^{ème} pic de Bragg (I_{311}) à l'inverse de la poudre que nous avons synthétisée (KNT-PL5h). Ces deux auteurs concluent également que l'affinement (diagramme calculé) est en bon accord avec le diagramme expérimental.

Il restera donc à réaliser l'affinement sur la pastille massive obtenue après l'étape de SPS, où l'on sait que le rapport d'intensité I_{111}/I_{311} est faible.



IV-4.4 Hypothèse 4 : Homogénéité/inhomogénéité des échantillons et modification de l'enchaînement des octaèdres

Des diffractogrammes des rayons X (Figure IV-63) ont été collectés sur la céramique SPS sous forme massive et sous forme de poudre de ce massif (massif broyé). De manière très surprenante, le diffractogramme de la céramique massive mise sous forme pulvérulente présente cette fois-ci un premier pic de Bragg (111) plus intense que le troisième pic (311), comme dans le cas déjà étudié de la poudre céramique de départ (KNT-PL5h).

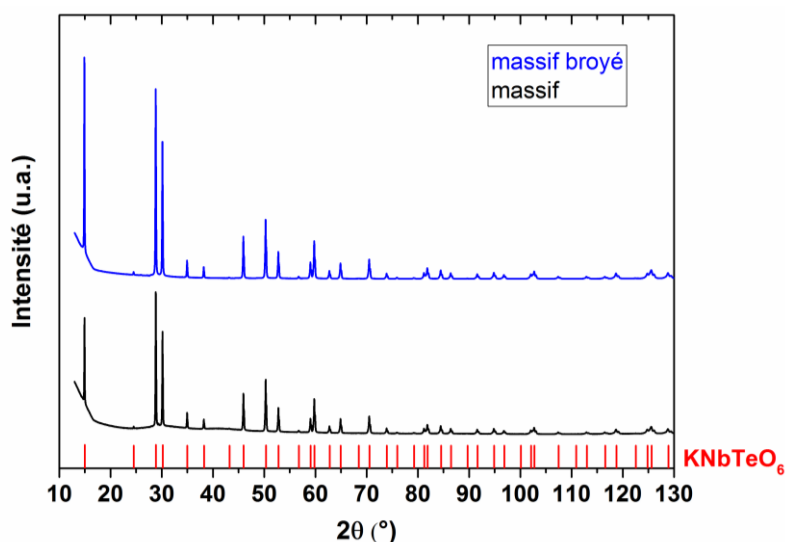


Figure IV - 63 : Diffractogrammes enregistrés sur une pastille SPS (550°C - 20 min – 100 MPa) sous forme massive et sous forme de poudre issue du même massif.

Tout d'abord, cette expérience ne constitue absolument pas un « accident » et a été reproduite plusieurs fois. L'idée d'une transformation structurale induite par le broyage mécanique (broyage manuel de la poudre, écrasée par le pilon dans le mortier en agate) apparaît peu probable, mais elle sera tout de même à vérifier ultérieurement. L'autre possibilité serait d'envisager que l'échantillon SPS soit inhomogène structuralement [48].

Les inhomogénéités ne devraient pas être selon l'épaisseur de l'échantillon, puisque les diffractogrammes enregistrés sur la pastille massive non polie et la pastille polie sont identiques. Cependant, il est possible que les inhomogénéités structurales soient selon le rayon de la pastille, en effet le chauffage au cours du frittage SPS n'est peut-être pas homogène radialement. Pour vérifier cette hypothèse, neuf spectres Raman ont été enregistrés sous forme de pointés selon le rayon de la pastille (non présenté ici). Aucune variation n'est observée, le signal est homogène en surface, selon le rayon de la pastille. **Les inhomogénéités ne seraient donc peut-être pas réparties selon un plan ou une direction précise, mais plutôt de manière aléatoire dans le volume de l'échantillon. Cette hypothèse demande là encore à être testée davantage.**

Afin de pouvoir expliquer ces variations d'intensité relative I_{111}/I_{311} constatées sur les diagrammes de diffraction, des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées sur la poudre KNT-PL5h et sur la céramique massive. La gamme de nombre d'onde sondée est entre 100 et 1000 cm^{-1} , zone du spectre délivrant des informations concernant la microstructure du matériau (Figure IV-64). Les acquisitions ont été faites à l'aide d'un



spectromètre Renishaw Reflex à 10% de puissance laser, avec un temps d'acquisition de 10s et la longueur d'onde du laser est de 785 nm.

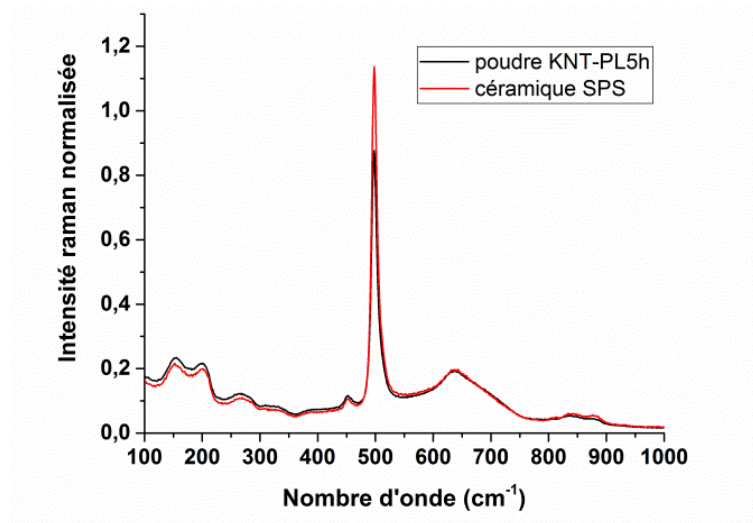


Figure IV - 64 : Spectres Raman enregistrés sur la poudre KNT-PL5h et sur une céramique massive densifiée par frittage SPS (550°C - 20min - 100 MPa).

Un changement notable de l'intensité de la bande correspondant aux vibrations symétriques des ponts Te-O-Te (ou Nb-O-Nb, Nb-O-Te) vers 500 cm^{-1} est remarqué entre les deux spectres. Ce changement démontre clairement qu'un changement structural à l'échelle locale (ordres à courte et moyenne distances) s'opère lors du frittage SPS.

Ainsi, l'analyse de la littérature montre que les travaux de Knop *et al.* et Byström *et al.* [49], [50] révèlent qu'il est possible d'obtenir un même composé sous deux formes structurales différentes, selon les conditions d'élaboration. Ainsi, le composé $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ cristallise sous forme de weberite dans des conditions normales de synthèse et sous forme de pyrochlore lorsqu'il est préparé sous pression (Hot pressing) [49], [50].

Les pyrochlores et les weberites sont des composés de même formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$. Ils se différencient en particulier par leur enchaînement d'octaèdres. L'enchaînement d'octaèdres rencontré dans les matériaux pyrochlores (Figure IV-65-a) correspond à des octaèdres reliés par sommets et arrangés de manière tétraédrique. Dans le cas des structures type weberite (Figure IV-65-b), l'enchaînement d'octaèdres est légèrement différent. Les octaèdres sont toujours reliés par sommet, mais plus de manière tétraédrique [51].



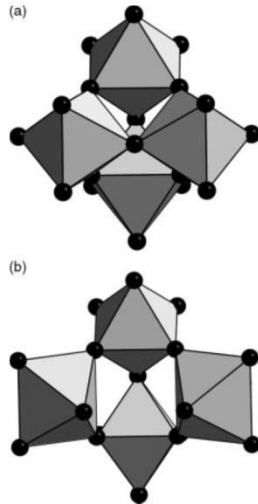


Figure IV - 65 : Groupe d'octaèdres MO_6 , reliés par sommets, arrangé de manière tétraédrique rencontré dans une structure pyrochlore. b) Groupe d'octaèdres TeO_6 présent dans la structure de $Ag_2Te_2O_7$ [51].

Cette modification structurale, conduisant au fort changement de l'intensité relative I_{111}/I_{311} constatée, pourrait donc se caractériser par un changement d'enchaînement des octaèdres et ce dernier surviendrait à la suite de l'application d'une pression et/ou d'un traitement thermique suffisamment long et/ou d'une trempe violente. Tout ceci constitue une hypothèse sérieuse de travail qu'il conviendra d'explorer attentivement.

B/ Origine de la couleur rouge de la céramique massive de $KNbTeO_6$

Nous nous sommes également intéressés à l'origine de la coloration rouge des céramiques $KNbTeO_6$.

D'après une étude menée par Siritanon *et al.* [52], les auteurs démontrent une dépendance de la coloration de la poudre céramique de composition $CsTe_2O_{6-x}$ avec le taux d'ions Te^{4+} et Te^{6+} (Figure IV-66). La composition mixte $CsTe_2O_{5,75}$ présente une coloration rouge, alors que la composition $CsTe_2O_{4,5}$ qui ne présente que des ions Te^{4+} est de couleur blanche.



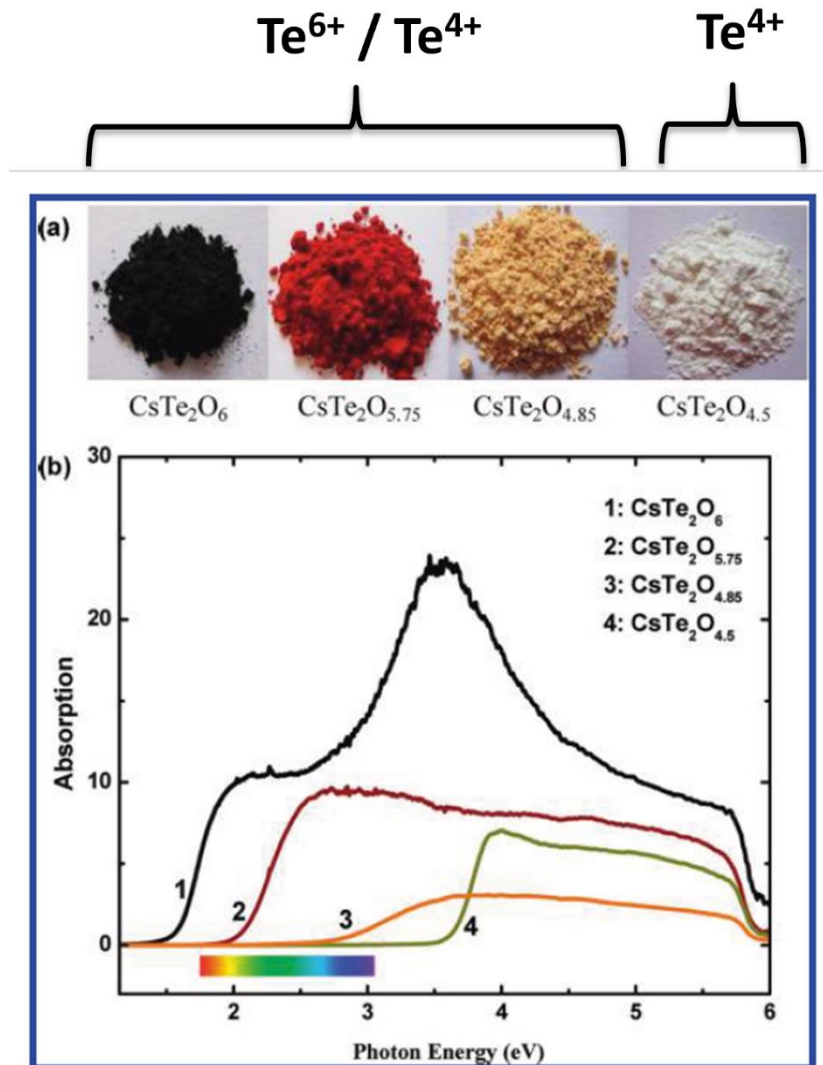


Figure IV - 66 : a) Couleurs observées et b) données de réflexion diffuse pour les poudres des phases CsTe₂O_{6-x} [52].

On pourrait donc supposer que la couleur rouge des céramiques KNbTeO₆ puisse s'expliquer par une valence mixte du tellure (Te⁶⁺/Te⁴⁺). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé la spectroscopie photo-électronique X (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) qui renseigne sur le degré d'oxydation des éléments d'un échantillon.

Un spectre XPS (Figure IV-67) a été enregistré sur une céramique massive non dopée élaborée par SPS (KNT-Att-A ; 550°C ; 20 min ; 100 MPa), dans la gamme d'énergie 572-592 eV (zone où apparaissent les signaux du tellure). Le signal du tellure apparaît à 576,8 eV (3d_{5/2}) et à 587,2 eV (3d_{3/2}). D'après la littérature [53], ces valeurs correspondent au cation Te⁶⁺. Seul le signal du cation Te⁶⁺ est donc détecté dans la céramique KNbTeO₆. Si les cations Te⁴⁺ sont présents, leur quantité est alors très faible (< 1%). Un spectre XPS a également été collecté sur la poudre céramique KNT-Att-A : les résultats sont strictement identiques.



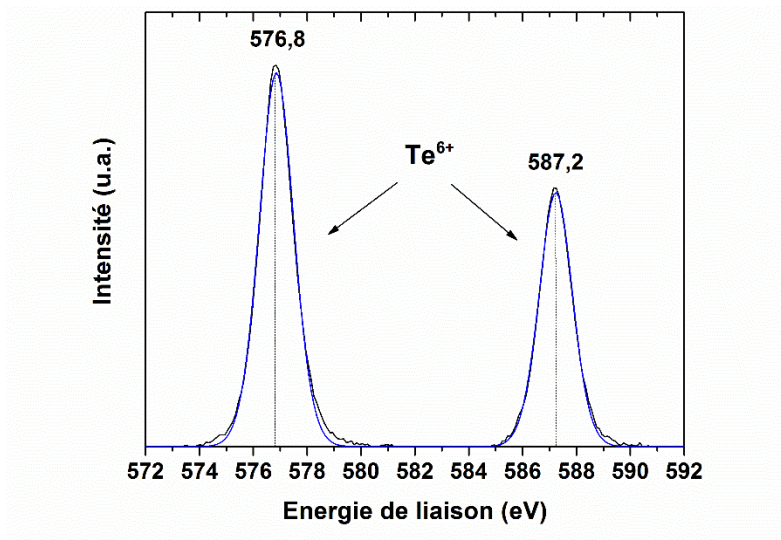


Figure IV - 67 : Spectre XPS d'une céramique massive KNbTeO₆ densifiée par frittage SPS. Gamme d'énergie : 572 - 592 eV (composante du tellure - doublet 3d_{5/2} – 3d_{3/2}).

Par ailleurs, nous avons déterminé l'énergie du gap optique de la céramique KNbTeO₆ à partir des données de transmission optique mesurées sur la céramique SPS. Ainsi, en utilisant les données de transmission optique, il est possible d'accéder à une valeur du coefficient d'absorption α_{corr} (corrige de la réflexion) de la céramique. Une fois ce dernier connu, il reste à tracer le diagramme de Tauc représenté en Figure IV-68. Le diagramme de Tauc représente : $(\alpha h\nu)^r = f(E)$.

Où α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est la quantité d'énergie et r une constante qui dépend de la nature du band gap : elle vaut 2 pour une transition directe et $\frac{1}{2}$ pour une transition indirecte.

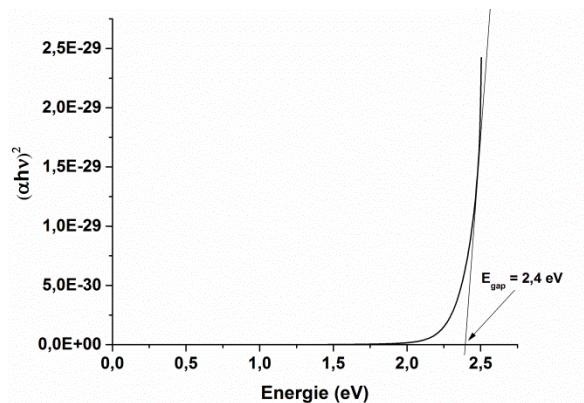


Figure IV - 68 : Diagramme de Tauc pour la céramique KNbTeO₆ (épaisseur = 1,074 mm). Modèle considérant une bande interdite à transition directe.

Pour $r = \frac{1}{2}$, l'énergie du gap optique est de 1,9 eV et pour $r = 2$, l'énergie du gap optique est de 2,4 eV. Cette dernière valeur correspond parfaitement à la couleur rouge-orangé observée pour les céramiques KNbTeO₆ massives et c'est donc cette valeur qui est retenue. La valeur de 1,9 eV conduirait à une couleur de céramique plutôt marron-noir (donc incompatible avec l'observation expérimentale).



L'énergie du gap optique a également été déterminée pour les poudres céramiques de départ (KNTA, KNT-Att et KNT-Att-A), à partir cette fois-ci des données de réflexion diffuse, en utilisant le modèle de Kubelka-Munk (Figure IV-69) :

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = f(E) \quad (\text{Eq. IV - 7}),$$

où R est le coefficient de réflexion et E l'énergie des photons incidents. Le gap optique est alors déterminé par l'intersection de la tangente à la courbe avec l'axe des abscisses.

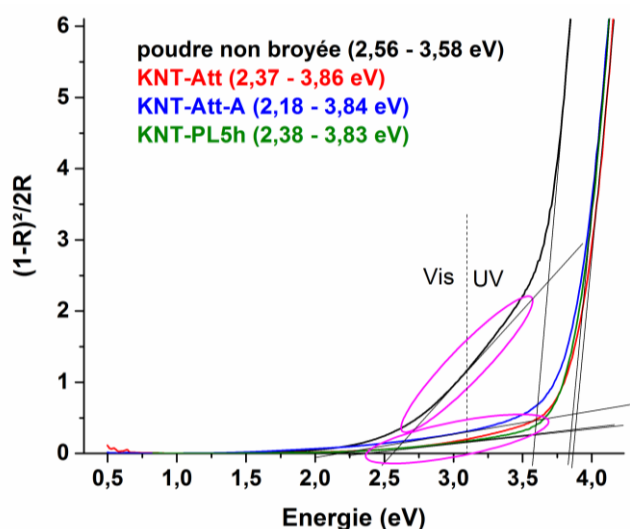


Figure IV - 69 : Détermination du gap optique par le modèle de Kubelka-Munk. Mise en évidence d'absorptions se produisant dans la gamme du visible (zones entourées).

De manière quelque peu surprenante, les courbes expérimentales semblent être « découpées » en deux zones d'absorption :

- une zone d'absorption localisée dans le visible (vers 2,2 - 2,5 eV) et qui est responsable de la coloration beige des poudres. Cette zone est repérée sur la Figure IV-69 par les cercles. Il faut aussi noter que la valeur de 2,3 - 2,5 eV est compatible avec la valeur du gap optique de la céramique massive (2,4 eV).
- une zone où l'absorption devient brutale et localisée dans l'UV (avec des valeurs de gap optique comprises entre 3,55 et 3,9 eV). Un tel gap devrait s'expliquer en revanche par des poudres de couleur blanche.

Ainsi, les deux séries de valeurs rencontrées pour l'énergie de la bande interdite sont peut-être à relier aux éventuelles « inhomogénéités » structurales évoquées précédemment.

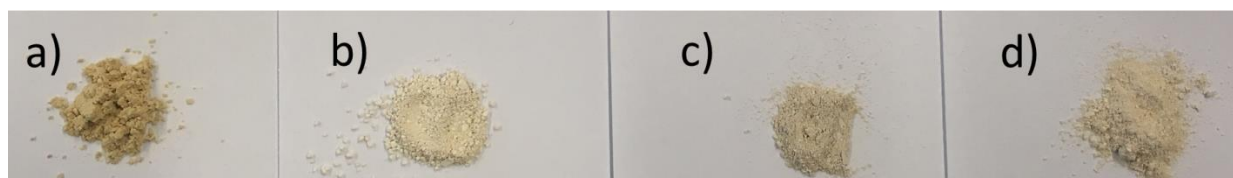


Figure IV - 70 : Photographie des poudres a) non broyée, b) KNT-Att, c) KNT-Att-A et d) KNT-PL5h.



IV-5 Bilan et perspectives initiées

Des céramiques de bonne transparence dans le visible et de haute transparence dans le proche IR (atteignant 78% à 2500 nm) ont été obtenues par frittage SPS de poudres broyées (Figure IV-71). L'étape de broyage a permis d'obtenir des poudres céramiques avec une distribution en taille monomodale et resserrée autour de 1 micron. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la poudre céramique broyée par attrition. L'optimisation des paramètres intrinsèques au SPS a été effectuée en se basant uniquement sur le critère de la transparence de la céramique finale. Ainsi, les paramètres SPS optimaux comprennent un cycle à 550°C pendant 20 min sous argon avec une pression de 100 MPa.

Les résultats sont au final très prometteurs, avec une transparence optique très acceptable, pour une approche initiée en début de cette thèse. L'objectif principal de cette thèse était de démontrer la faisabilité d'une céramique transparente de composition KNbTeO_6 ; objectif donc pour bonne partie rempli.



Figure IV - 71 : Photographie d'une céramique non dopée élaborée par SPS à 550°C pendant 20 min sous 100 MPa.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour la suite de l'étude de ces céramiques, toujours en cherchant à optimiser la transparence des céramiques et à atteindre aussi une meilleure compréhension du matériau.

Par exemple, afin de pallier le problème de reproductibilité lié à la quantité d'éthanol ajoutée au cours du broyage par attrition, une autre approche, sans éthanol, pourrait être adoptée. Un nouveau broyeur planétaire, arrivé en fin de thèse au laboratoire, le Pulverisette 7, n'utilise pas d'éthanol. De plus, ce broyeur est hautement énergétique et peut atteindre une vitesse de 1500 trs/min (théoriquement) contre 450 trs/min pour le Pulverisette 6, laissant ainsi escompter la possibilité d'atteindre des tailles de grains encore plus petites.

Quelques essais SPS ont ainsi été faits avec ce nouveau broyeur. Une poudre céramique a été synthétisée par voie solide à partir de carbonate de potassium anhydre (99,997 % - Strem Chemicals), d'oxyde de niobium Nb_2O_5 (99,9985 % - Alfa Aesar) et d'oxyde de tellure TeO_2 (99,99%-Alfa Aesar). La réaction a été effectuée à 600°C pendant 2h, puis à 750°C pendant 2h avec une étape de broyage entre les deux traitements thermiques.

Broyage planétaire énergétique de la poudre céramique

Le broyage planétaire est effectué dans une jarre en zircone, avec des billes en zircone, à 1100 trs/min. Les temps de broyage préconisés pour ce broyeur sont de quelques minutes pour une taille de billes donnée. Le tableau IV-14 résume les trois cycles du broyage testés.



Tableau IV - 14 : Temps cumulé de chaque cycle du broyage planétaire et diamètre des billes utilisées.

Durée du broyage	Diamètre des billes	Durée du broyage cumulé
3x (5 min de broyage – 10 min de pause)	3 mm	15 min
3x (5 min de broyage – 10 min de pause)	1 mm	30 min
3x (5 min de broyage – 10 min de pause)	0,5 mm	45 min

Chaque cycle de broyage consiste en 15 min de broyage entrecoupé par 10 min de pause afin d'éviter un trop fort échauffement du bol de broyage.

Une notation simplifiée est utilisée pour nommer les différentes poudres, ainsi une poudre broyée par broyage planétaire sera notée « KNT-PLxmin » où x représente le temps de broyage (tableau IV-15).

Tableau IV - 15 : Notation simplifiée des poudres broyées.

Notation	Descriptif
KNT-PL45min	Poudre céramique broyée pendant 45 min par broyage planétaire (Pulverisette 7)

Le suivi de la taille des poudres au cours du broyage est représenté en Figure IV-72-a.

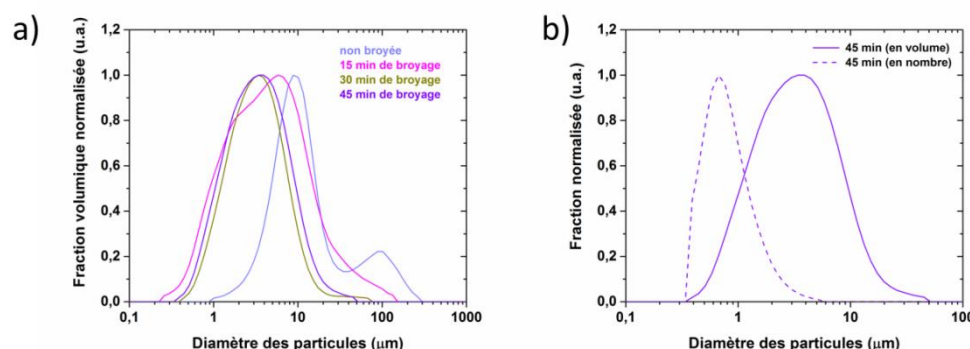


Figure IV - 72 : Suivi granulométrique du broyage planétaire au Pulverisette 7. a) répartition volumique des poudres broyées pendant 15, 30 et 45 min et de la poudre non broyée et b) répartition en nombre et en volume de la poudre broyée 45 min.

Une diminution de la taille est observée après seulement 15 min de broyage. La poudre de départ passe d'une distribution bimodale avec deux populations vers 10 et 100 μm à un diamètre médian autour de 3 - 4 μm , mais il reste encore des grains de 100 μm . Après 30 min de broyage, la distribution est plutôt monomodale avec un diamètre médian vers 2 μm . Après 45 min de broyage, une stabilisation est observée, la poudre finale (Figure IV-72-b) présente une répartition volumique monomodale autour de 4 μm et une répartition en nombre autour de 0,7 μm . La répartition volumique est toutefois très large et montre qu'il reste encore de gros grains d'une dizaine de microns.

Le diffractogramme collecté sur la poudre broyée (Figure IV-73) montre que la phase KNbTeO_6 demeure pure et aucun élargissement à mi-hauteur n'est observé après broyage planétaire pendant 45 min. L'observation de l'élargissement des pieds de raies, en revanche,



montrent que des microcontraintes sont très probablement induites lors de ce broyage très énergétique.

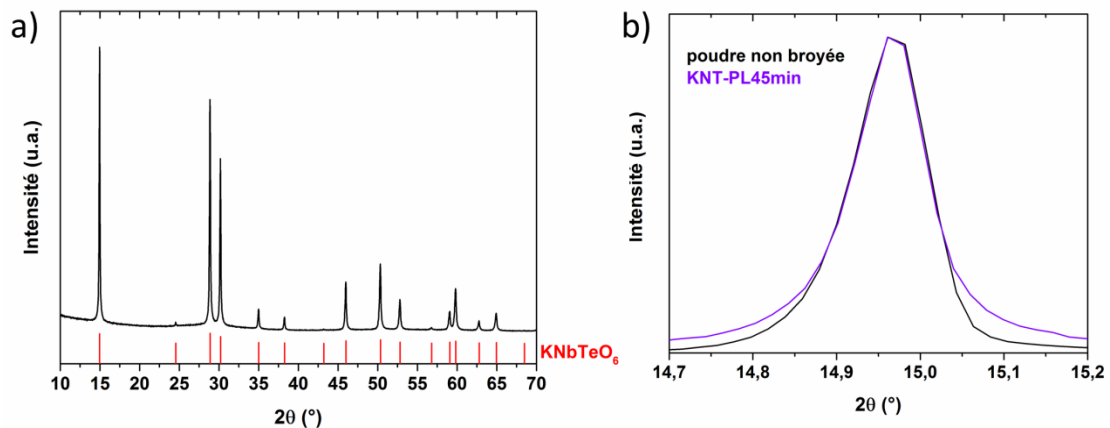


Figure IV - 73 : a) Diffractogramme enregistré sur la poudre céramique KNT-PL45min. b) Zoom sur la plage angulaire 14,7-15,2° en 2θ des diffractogrammes des poudres non broyée et KNT-PL45min.

L'observation de la morphologie de la poudre avant (Figure IV-74-a) et après (Figure IV-74-b) broyage montre bien qu'il reste encore des gros grains de poudre de plusieurs microns. Les grains, à l'origine de forme cubique sont par ailleurs devenus moins anguleux.

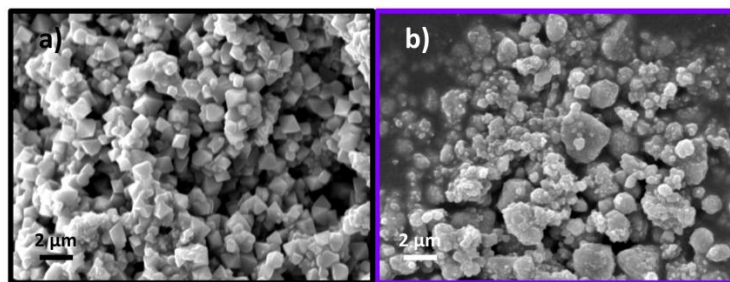


Figure IV - 74 : Micrographies MEB de la poudre avant (a) et après broyage de 45 min (b).

Elaboration des céramiques par frittage SPS

Quelques essais SPS ont été entrepris. Le texte placé en-dessous de l'échantillon poli (Figure IV-75-a) n'est pas lisible et la compaction est de 96%. La transmission optique représentée en Figure IV-75-a est en effet beaucoup plus basse de celle mesurée sur les échantillons SPS obtenus à partir de la poudre KNT-PL5h (cf. notation en annexe 5). Les durées de broyage sont très différentes, pour le pulverisette 6, un broyage de 5h a été effectué alors que pour le pulverisette 7 la poudre céramique a été broyée pendant 45 min. Seules quelques céramiques SPS ont été réalisées, correspondant seulement à quelques tests préliminaires. Un broyage plus long de la poudre permettrait sûrement de resserrer la distribution en taille de la poudre de départ et augmenterait ainsi la transmission de la céramique finale.



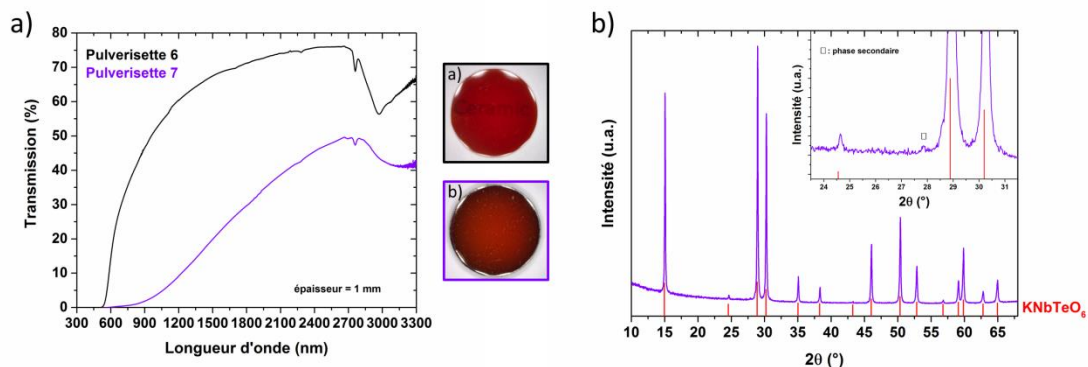


Figure IV - 75 : a) Courbes de transmission optique et photographies des échantillons densifiés par SPS dans le cas du broyeur Pulverisette 6 et Pulverisette 7. b) Diagramme de diffraction enregistré sur la céramique massive obtenue à partir de la poudre broyée avec le Pulverisette 7. Diffractomètre Bruker D8 Advance – CuK α_1 .

La présence d'un unique pic de phase secondaire est décelée par diffraction (Figure IV-75-b) à 27,8°, il semblerait correspondre au même pic observé dans le cas de poudre dopé à 0,5% en Ho³⁺ où le même précurseur de K₂CO₃ anhydre a été utilisé. Ce précurseur causerait donc peut-être l'apparition d'une phase secondaire sans que cela soit en quelconque rapport avec le dopage Ho³⁺ des céramiques.

Concernant les perspectives liées au dopage des céramiques, des études sont en cours afin de réaliser le dopage à l'holmium en substitution du potassium et non plus en ajout. De plus, il serait peut-être judicieux d'utiliser des terres rares plus petites que l'ion holmium, telle que Tm³⁺, cette terre rare étant intéressante pour obtenir une émission vers 2 μ m.

Enfin, il serait nécessaire de compléter l'étude sur la compréhension des changements structuraux. Des affinements supplémentaires seront ainsi effectués dans le cas de figure où le rapport d'intensité relative I_{111}/I_{311} est faible. Le but étant de tester l'hypothèse de changements structuraux issus d'une connexion différente des octaèdres (Nb/Te)O₆ conduisant, sous certaines conditions, à une structure de type weberite, et non plus pyrochlore.



Références bibliographiques

- [1] J. Cornette, « Cristallochimie et étude vibrationnelle de composés à base de $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ », Thèse, Limoges, 2010.
- [2] M. T. Sebastian, H. Wang, et H. Jantunen, « Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review », *Solid State Mater. Sci.*, vol. 20, n° 3, p. 151-170, 2016.
- [3] M. Valant et D. Suvorov, « Glass-free low-temperature cofired ceramics: calcium germanates, silicates and tellurates », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 6, p. 1715-1719, 2004.
- [4] T. Komatsu et K. Shioya, « Role of Te valence on phases crystallized in $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 209, n° 3, p. 305-308, 1997.
- [5] A. Plat, « Apport à la compréhension des propriétés optiques non linéaires des matériaux à base d'oxyde de tellure VI », Thèse, Limoges, 2014.
- [6] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, et M. Ohyanagi, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 3, p. 763-777, 2006.
- [7] L. B. Kong *et al.*, *Transparent Ceramics*. Springer International Publishing, 2015.
- [8] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, et P. Hagenmuller, « Sur quelques nouveaux pyrochlores des systèmes $\text{MTO}_3 - \text{WO}_3$ et $\text{MTO}_3 - \text{TeO}_3$ (M = K, Rb, Cs, Tl; T = Nb, Ta) », *Mater. Res. Bull.*, vol. 6, n° 12, p. 1305-1315, 1971.
- [9] C. F. Simon, « The synthesis and characterisation of pyrochlore frameworks », Thèse, University of Southampton, 2010.
- [10] A. V. Knyazev, W. Paraguassu, A. G. Blokhina, M. I. Lelet, S. S. Knyazeva, et G. B. Corrêa Junior, « Thermodynamic and spectroscopic properties of KNbTeO_6 », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 107, p. 26-36, 2017.
- [11] N. G. Chernorukov, N. P. Egorov, et E. V. Suleimanov, *J Inorg Chem*, vol. 34, p. 1711, 1989.
- [12] D. C. Harris et M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, New edition. New York: Dover Publications Inc., 1989.
- [13] G. Guery *et al.*, « Influence of hydroxyl group on IR transparency of tellurite-based glasses », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 178-184, 2014.
- [14] S. Garcia-Martin, A. Jerez, C. Pico, et M. L. Veiga, « A new synthesis for defect pyrochlores $\text{A}(\text{NbTe})\text{O}_6$ (A=K, Rb or Cs): structural characterization », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, n° 10, p. 1174-1175, 1990.



- [15] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, et M. Nygren, « Spark Plasma Sintering of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 8, p. 1921-1927, 2002.
- [16] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, et S. Kanzaki, « Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 12, p. 3465-3470, 2004.
- [17] N. Murayama et W. Shin, « Effect of Rapid Heating on Densification and Grain Growth in Hot Pressed Alumina », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 108, n° 1261, p. 799-802, 2000.
- [18] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, et H. Yoshida, « Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 2, p. 323-327, 2009.
- [19] « <https://www.mersen.com/fr/produits/specialites-graphite/graphite-souple/graphite-souple-renforce> ».
- [20] A. Bertrand *et al.*, « A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS) », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 1, p. 163-172, 2014.
- [21] C. Barry Carter et M. Grant Norton, *Ceramic Materials*. New York, NY: Springer New York, 2007.
- [22] P. Balakrishna, B. Narasimha Murty, D. . Ratnam, M. Anuradha, et C. Ganguly, « Light attrition of uranium dioxide powder », *Ceram. Int.*, vol. 29, n° 1, p. 99-105, 2003.
- [23] S. Eqtesadi, A. Motealleh, A. Pajares, et P. Miranda, « Effect of milling media on processing and performance of 13-93 bioactive glass scaffolds fabricated by robocasting », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 1, Part B, p. 1379-1389, 2015.
- [24] M. Schwelm, G. Kaiser, W. Schulz, H. Schubert, et G. Petzow, « The effect of alcohol treatment on the rheology of Si₃N₄ », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 11, n° 4, p. 283-289, 1993.
- [25] H. W. Kang, H. Lee, J. Petersen, J. H. Teichman, et A. J. Welch, « Investigation of stone repulsion as a function of Ho:YAG Laser pulse duration », 2006, p. 607815.
- [26] T. Zhao *et al.*, « Effects of Ho³⁺-doping concentration on the performances of resonantly pumped Ho:YAG ceramic lasers », *Opt. Mater.*, vol. 35, n° 4, p. 712-714, 2013.
- [27] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, et W. F. Krupke, « Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺ », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, n° 11, p. 2619-2630, 1992.
- [28] W. W. Wenchao Wang, F. T. Fei Tang, X. Y. Xuanyi Yuan, C. M. Chaoyang Ma, W. G. Wang Guo, et Y. C. Yongge Cao, « Fabrication and properties of tape-casting



- transparent Ho:Y₃Al₅O₁₂ ceramic », *Chin. Opt. Lett.*, vol. 13, n° 5, p. 051404-051407, 2015.
- [29] D. Zhou, X. Bai, et H. Zhou, « Preparation of Ho³⁺/Tm³⁺ Co-doped Lanthanum Tungsten Germanium Tellurite Glass Fiber and Its Laser Performance for 2.0 μm », *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 44747, 2017.
- [30] J. Zhang, Y. Lu, M. Cai, Y. Tian, F. Huang, et S. Xu, « Highly Efficient 2.84-μm Emission in Ho³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Tellurite–Germanate Glass for Mid-Infrared Laser Materials », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 29, n° 17, p. 1498-1501, 2017.
- [31] W. Zhang *et al.*, « Enhanced 2 – 5 μm emission in Ho³⁺/Yb³⁺ codoped halide modified transparent tellurite glasses », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 134, p. 388-398, 2015.
- [32] P. A. Budni, C. R. Ibach, S. D. Setzler, E. J. Gustafson, R. T. Castro, et E. P. Chicklis, « 50-mJ, Q-switched, 209-μm holmium laser resonantly pumped by a diode-pumped 19-μm thulium laser », *Opt. Lett.*, vol. 28, n° 12, p. 1016, 2003.
- [33] Z. Xing *et al.*, « Study on the structure, mechanical properties, and 2-μm fluorescence of Ho³⁺-doped transparent TeO₂-based glass–ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 660, p. 375-381, 2016.
- [34] J. Chen, S.-Q. Man, et N. Zhang, « Holmium-Doped Sodium Zinc Molybdenum Tellurite Glasses », 2015.
- [35] B. Richards *et al.*, « Tellurite glass lasers operating close to 2 μm », *Laser Phys. Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 177-193, 2010.
- [36] L. X. Sun, H. Gong, B. J. Chen, H. Lin, et E. Y. B. Pun, « Multicolor upconversion and color tunability in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped opaque aluminum tellurite ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 10, p. 106109, 2009.
- [37] J. S. Wang, E. Snitzer, E. M. Vogel, et G. H. Sigel, « 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm³⁺ and Tm³⁺-Ho³⁺-codoped tellurite glasses », *J. Lumin.*, vol. 60-61, p. 145-149, 1994.
- [38] D. D. Marco *et al.*, « Dielectric properties of pure alumina from 8 GHz to 73 GHz », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 14, p. 3355-3361, 2016.
- [39] X. J. Mao, S. W. Wang, et S. Shimai, « Effects of Microstructure and Relative Density on the Dielectric Constant of Porous Silica », *Key Eng. Mater.*, vol. 368-372, p. 339-341, 2008.
- [40] M. Udovic, M. Valant, et D. Suvorov, « Dielectric characterisation of ceramics from the TiO₂–TeO₂ system », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, n° 10-11, p. 1735-1738, 2001.
- [41] A. Pertuz, « L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : dureté, ténacité et adhérence », thesis, Lille 1, 2003.



- [42] N. Tessier-Doyen, J. C. Glandus, et M. Huger, « Experimental and numerical study of elastic behavior of heterogeneous model materials with spherical inclusions », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 14, p. 5826-5834, 2007.
- [43] K. Boussois, « Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées », thesis, Limoges, 2013.
- [44] Y. Gao, Z. Wang, J. Pei, et H. Zhang, « Structural, elastic, thermal and soft magnetic properties of Ni-Zn-Li ferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 774, p. 1233-1242, 2019.
- [45] H. Yagi, T. Yanagitani, T. Numazawa, et K. Ueda, « The physical properties of transparent $Y_3Al_5O_{12}$ », *Ceram. Int.*, vol. 33, n° 5, p. 711-714, 2007.
- [46] R. Gaume, « Optical and thermo-mechanical properties of solid-state laser materials », *Ann. Chim. Sci. Matér.*, vol. 28, n° 6, p. 89-102, 2003.
- [47] J. Petit, « Ytterbium doped single crystals and bonded materials for high power lasers », phdthesis, Chimie ParisTech, 2006.
- [48] J. Guyon, « Évolution des microstructures et mécanismes de densification d'un alliage TiAl lors du frittage par Spark Plasma Sintering », thèse, Université de Lorraine, 2015.
- [49] O. Knop, G. Demazeau, et P. Hagenmuller, « Pyrochlores. XI. High-pressure studies of the antimonates $A_2Sb_2O_7$ ($A = Ca, Sr, Cd$) and preparation of the weberite $Sr_2Bi_2O_7$ », *Can. J. Chem.*, vol. 58, n° 21, p. 2221-2224, 1980.
- [50] A. Byström, « The structure of weberite Na_2MgAlF_7 », *Ark Kemi Miner. Geol*, n° 18B, 1944.
- [51] W. Klein, J. Curda, E.-M. Peters, et M. Jansen, « $Ag_2Te_2O_7$, ein neues Silbertellurat mit Weberit-Struktur », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 632, n° 8-9, p. 1508-1513, 2006.
- [52] T. Siritanon, J. Li, J. K. Stalick, R. T. Macaluso, A. W. Sleight, et M. A. Subramanian, « $CsTe_2O_{6-x}$: Novel Mixed-Valence Tellurium Oxides with Framework-Deficient Pyrochlore-Related Structure », *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 17, p. 8494-8501, 2011.
- [53] G. Heymann *et al.*, « $Li_3Co_{1.06(1)}TeO_6$: synthesis, single-crystal structure and physical properties of a new tellurate compound with Co^{II}/Co^{III} mixed valence and orthogonally oriented Li-ion channels », *Dalton Trans.*, vol. 46, n° 37, p. 12663-12674, 2017.





Conclusion générale et formulation de certaines perspectives

NB : Les perspectives déclinées dans cette partie seront mises en évidence par une police de texte en italique.

Les différentes études menées au cours de cette thèse s'inscrivent dans la continuité des travaux menés au laboratoire IRCER concernant l'élaboration et la caractérisation de verres, vitrocéramiques et céramiques pour des applications en photonique. D'autre part, une nouvelle thématique de recherche a également été démarrée avec la fabrication de céramiques tellurates transparentes.

L'étude exploratoire présentée au **chapitre II** a permis de démontrer la faisabilité d'élaboration de composites vitrocéramiques, contenant des cristaux ferroélectriques, par co-frittage d'une poudre de verre et de cristaux. Deux systèmes tellurites ont été sélectionnés :

- Des cristaux broyés de LiNbO_3 dispersés dans une matrice vitreuse $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ (TWL)
- Des cristaux broyés de $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ dispersés dans une matrice vitreuse $55\text{TeO}_2\text{-}22,5\text{BaO}\text{-}22,5\text{ZnO}$ (TBZ)

Deux types de paramètre ont été étudiés :

- les paramètres intrinsèques à la poudre de verre (granulométrie, lavage, fluage, ...),
- les paramètres liés au frittage flash (température, pression, temps de palier,...).

Une première étude menée en amont, sur la re-densification de poudres de verre par frittage SPS, a permis de montrer, que la transparence du verre « référence » élaboré par fusion/trempe pouvait être quasiment atteinte. Des verres de haute compacité (>99%) sont obtenus pour les deux systèmes (TWL et TBZ). Une meilleure transparence est obtenue pour les échantillons élaborés avec la poudre grossière, en raison de chemins de diffusion du carbone plus nombreux dans le cas de la poudre fine.

Dans le cas du système TWL, la transparence optique est limitée dans le visible par des effets de diffusion causés principalement par la pollution carbone. Les paramètres optimaux incluent une étape de préfrittage et les essais sont conduits sous 50 MPa pendant 1 min à 420°C pour la poudre fine et 450°C pour la poudre grossière.

Pour le système TBZ, la présence de bulles résiduelles, localisées dans le volume de l'échantillon, limite la transparence dans la gamme 300-3300 nm. Les meilleurs résultats ont été obtenus en partant de poudre lavée et préfrittée, et un protocole a été mise en place afin d'obtenir des essais reproductibles.

Il a également été démontré, au cours de ce chapitre, l'importance de l'étape de fluage (pré-densification) avant le frittage SPS, pour restreindre les chemins de diffusion du carbone. Ainsi le système TBZ s'est démarqué sur ce point par rapport au système TWL, puisque ce dernier ne peut pas être densifié efficacement sans induire la dévitrification de la matrice vitreuse.

Pour les deux systèmes (TWL et TBZ), l'élaboration des composites s'est accompagnée d'une conservation des phases LiNbO_3 et $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ après frittage flash et un signal de seconde harmonique a pu être détecté. La transparence des composites reste toutefois



encore limitée principalement à cause de l'agglomération des cristaux. Cette agglomération est accentuée dans le cas de la poudre grossière, puisqu'il n'est pas possible de co-broyer la poudre de verre et les cristaux. L'agglomération des cristaux résulte aussi du déplacement de ces derniers vers la périphérie de l'échantillon, lors de l'étape de pressage uniaxial par SPS.

Cette technique n'est donc pas, pour l'heure, la plus adaptée à l'élaboration de composites et un travail sur le broyage plus efficace des cristaux pourra par exemple être envisagé afin de limiter l'effet de biréfringence provoqué par les cristaux.

D'autres voies alternatives pourraient aussi être envisagées à l'avenir, afin d'élaborer de nouvelles vitrocéramiques transparentes. L'utilisation de l'immiscibilité de certaines compositions chimiques se produisant à l'état liquide pourrait conduire à une séparation de phase, qui permettrait alors de sélectionner la nature de la phase cristalline et de contrôler la nano/microstructure et les propriétés souhaitées ¹.

L'objectif principal des travaux discutés au **chapitre III** était de rendre « optiquement active » la céramique tellurite de composition $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$, mise au point par A. Bertrand *et al.*². Ainsi, le résultat majeur de cette étude est la démonstration de l'émission laser des céramiques dopées Nd^{3+} , élaborées par cristallisation complète et congruente du verre. Le rendement de pente maximal atteint est de 54% pour une transmission du coupleur de sortie de 10%. Par comparaison avec la littérature, les mesures laser effectuées font donc partie des meilleures performances obtenues jusqu'à ce jour pour des céramiques tellurites transparentes (notamment au niveau de la pente d'efficacité laser).

Au cours de ces travaux, nous avons montré que la transparence augmente avec la réduction de la durée du traitement de céramisation et que la phase céramique est obtenue dès 0 min de palier à 510°C. *Il serait donc intéressant de réduire la durée du traitement thermique à 0 min, afin d'étudier l'impact sur les performances laser.*

Par ailleurs, des travaux futurs sont prévus courant de l'année prochaine, dans le but de doper (par substitution) la céramique par des ions holmium, afin d'obtenir une émission autour de 2,8 μm . L'impact de l'atmosphère de synthèse (sous atmosphère ambiante ou en boîte à gants sous air sec) sur la transparence des matériaux sera également étudié.

La non-linéarité optique de troisième ordre a également été caractérisée via l'expérience d'élargissement spectral. Il a ainsi été clairement démontré, que la céramique présentait des propriétés supérieures à celles du verre parent. De plus, la céramique a semblé démontrer, lors de cette expérience, une meilleure résistance à la densité de flux de la source d'excitation, en accord avec les meilleures propriétés thermomécaniques. *Pour cette partie, il s'agira de quantifier précisément l'évolution de la valeur de l'indice de réfraction non-linéaire (n_2), lors du passage du verre parent à la céramique transparente.*

En parallèle de ces résultats, une étude micro/nano structurale a été menée. Les observations par MET et les cartographies EBSD ont révélé, par la mise en évidence de la formation de grains et donc de joints de grains, que la phase anti-verre s'apparente à une

¹ S. Chenu *et al.*, « Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no 4, p. 364-372, 2014.

² A. Bertrand *et al.*, « Scalable and formable tellurite-based transparent ceramics for near infrared applications », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no 10, p. 1482-1486, 2016.



céramique. Par ailleurs, il a été montré, par MET, que le second polymorphe présente des nanoporosités, très certainement dues à une différence de masse volumique entre la phase vitreuse et les phases cristallines.

Nous avons également cherché à mieux comprendre les modifications structurales opérées lors des transitions de phase verre/anti-verre/second polymorphe. La transition verre/anti-verre est induit par la cristallisation de la phase anti-verre de composition $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4})\text{O}_8$, de structure fluorine. Celle-ci présente un désordre anionique de position très important et un seul site cationique, où les atomes Bi/Nb/Te se situent (désordre d'occupation statistique). L'affinement de Rietveld effectué sur le second polymorphe a montré, que cette phase est dotée de deux sites anioniques et de deux sites cationiques ; avec occupation mixte Bi/Nb sur l'un des sites, et Bi/Te sur l'autre site. La transition anti-verre/second polymorphe s'accompagne donc d'une mise en ordre partielle cationique, et aussi anionique.

Le **chapitre IV** s'est inscrit dans une nouvelle thématique de recherche au sein de l'équipe. Le but visé était la synthèse d'une céramique tellurate transparente KNbTeO_6 , de structure cubique, par frittage SPS de poudres initialement broyées. Une comparaison de deux types de broyage a été réalisée :

- le broyage planétaire,
- le broyage par attrition.

Dans le cas du broyage par attrition, la poudre de départ présente une distribution granulométrique plus resserrée et les céramiques finales ont une transparence supérieure.

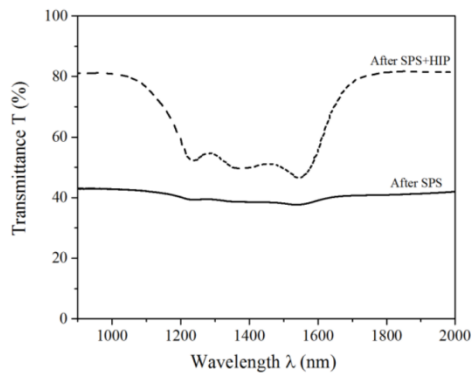
Une optimisation des paramètres expérimentaux (550°C - 20 min - 100 MPa) a permis d'obtenir une bonne transparence dans le visible et le proche IR. La transmission optique atteint 78% à 2500 nm. Les observations MEB ont révélé, que la microstructure des céramiques est faite de grains submicroniques, démontrant ainsi l'efficacité du frittage SPS pour densifier fortement la matière tout en limitant le grossissement granulaire. Il s'agit là d'un résultat très encourageant, et les travaux devront bien entendu être poursuivis pour améliorer cette transparence, avant tout dans le visible.

Une perspective pourrait être la réduction de la porosité résiduelle subsistant au niveau des joints de grains. Une étape supplémentaire de pressage isostatique à chaud (HIP) (appareil disponible à l'IRCER) après le frittage SPS sera à tester. En effet, plusieurs auteurs relatent que l'utilisation du SPS combiné au HIP ; permet une augmentation de la densité ³ et de la transparence ⁴ (Figure ci-dessous).

³ H. Mingsheng, L. Jianbao, L. Hong, G. Gangfeng, et L. Long, « Fabrication of Transparent Polycrystalline Yttria Ceramics by Combination of SPS and HIP », J. Rare Earths, vol. 24, no 1, p. 222 -224, 2006.

⁴ M. Sokol, S. Kalabukhov, et N. Frage, « Fabrication of Polycrystalline Transparent Co^{2+} : MgAl_2O_4 by a Combination of Spark Plasma Sintering (SPS) and Hot Isostatic Pressing (HIP) Processes », MATEC Web Conf., vol. 109, 2017.





Spectre de transmission optique d'un spinelle $MgAl_2O_4:Co^{2+}$ (épaisseur de 2 mm) après SPS et après SPS + HIP ⁴.

Une autre perspective serait un travail sur le cru afin de mettre en forme (pressage uniaxial à froid, coulage en bande...) la poudre céramique avant l'étape de frittage SPS, et ainsi diminuer au maximum la porosité dès le départ pour ainsi accroître la transparence du matériau final. Le coulage sous pression ⁵ est d'ailleurs une technique utilisée au laboratoire IRCER, pour l'élaboration de céramiques YAG dopées Nd^{3+} .

Dans le but d'obtenir une céramique optiquement active avec une émission de lumière dans le proche IR (vers 2 et 2,9 μm), le dopage des céramiques par des ions holmium à hauteur de 1% en masse de Ho^{3+} a été réalisé. Malheureusement, une chute de la transmission optique des céramiques dopées a été observée pour tous les échantillons élaborés. Une observation par microscopie électronique à balayage, couplée à une analyse EDS, a permis de mettre en évidence la présence d'une phase secondaire composée principalement de tellure et d'holmium. La présence de cette phase secondaire, d'indice de réfraction linéaire probablement différent de celui de la phase $KNbTeO_6$, est responsable de la chute de la transmission optique.

Il serait donc préférable à l'avenir d'effectuer le dopage Ho^{3+} par substitution et non plus en ajout afin de favoriser son insertion au sein de cette structure. Il serait aussi intéressant de réaliser un dopage avec un ion de terre rare plus petit, tel que l'ion Tm^{3+} ; ce dernier permettant toutefois d'envisager une émission vers 2 μm .

Dans ce chapitre, l'impact et l'importance de paramètres extrinsèques au frittage SPS a aussi été montrés. Ainsi, la nature des précurseurs et la quantité d'éthanol utilisée au cours de l'attrition sont des paramètres primordiaux, qui dans notre cas, ont parfois provoqué l'apparition de phases secondaires et donc conduit à la chute de la transmission optique des céramiques finales. Une attention particulière doit donc être portée à ces deux paramètres.

Nous avons ainsi démontré la faisabilité d'élaboration de la céramique transparente de composition $KNbTeO_6$. En revanche, il reste à explorer les aspects structuraux liés aux variations d'intensités observés sur les diagrammes de diffraction des rayons X entre les poudres de départ broyées (rapport I_{111}/I_{311} élevé) et la céramique finale après densification par SPS (rapport I_{111}/I_{311} faible).

⁵ L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, R. Belon, L. Chrétien, et C. Sallé, « Influence of (Nd+Y)/Al ratio on sintering behavior and optical features of $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ ceramics for laser applications », Opt. Mater., vol. 77, p. 264-272, 2018.



L'analyse des rapports d'intensités des pics de Bragg des différentes familles de plans a démontré, que cette variation d'intensité n'est pas la résultante d'une orientation préférentielle des plans, due à l'application d'une pression uniaxiale lors du frittage flash.

Il a aussi été évoqué que ces variations pouvait provenir d'une transition ordre/désordre sur le site du Te/Nb. Toutefois, le diffractogramme mesuré sur une poudre re-traitée thermiquement, puis refroidie lentement, a montré que le rapport I_{111}/I_{311} était faible, comme pour le massif élaboré par frittage SPS. De plus, aucun pic de sur-structures n'a été observé ; cette hypothèse a donc été écartée.

L'affinement Rietveld de la structure a, pour l'heure, écarté l'hypothèse d'un écart de stœchiométrie, au sein de la céramique KNbTeO_6 finale broyée, ainsi qu'au sein des poudres de départ. Les deux échantillons analysés correspondent toutefois au cas de figure où le rapport d'intensité I_{111}/I_{311} est plus élevé, *et il restera donc clairement à analyser l'autre cas de figure (celui où le rapport d'intensité I_{111}/I_{311} est plus faible).*

Aussi, l'analyse par spectroscopie Raman (information sur la structure locale) a confirmé, que des changements structuraux s'opèrent lors du frittage SPS. Des différences d'intensités sont en effet observées entre la poudre de départ et la céramique massive densifiée par frittage SPS.

L'hypothèse « la plus » probable, pouvant expliquer ces variations d'intensités, serait de considérer une modification des enchaînements d'octaèdres de la structure. En effet, le même composé pourrait être obtenu sous deux formes structurales différentes (pyrochlore et weberite) selon les conditions d'élaboration (application ou non d'une pression).

Par ailleurs, la variation du rapport d'intensité des pics de Bragg (111) et (311), entre la céramique massive non broyée et broyée, ne s'explique pas par une inhomogénéité radiale de l'échantillon (chauffage qui serait inhomogène lors du frittage SPS) : hypothèse qui a été écartée suite à une étude par spectroscopie Raman (pointés effectués en différents points (selon le rayon) de la céramique massive).

Il sera donc nécessaire de poursuivre les investigations structurales, en essayant de tester plus en amont l'hypothèse d'une connexion différente entre les octaèdres de $(\text{Nb/Te})\text{O}_6$, conduisant, sous certaines conditions, à la synthèse d'une structure de type weberite plutôt que pyrochlore. Finalement, des analyses par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou par résonance magnétique nucléaire (RMN) sont envisageables afin d'obtenir des informations spécifiques à l'environnement des cations $\text{Te}^{6+}/\text{Nb}^{5+}$.



Ces travaux de thèse ont été concrétisés par la publication de deux articles :

M. Dolhen, M. Tanaka, V. Couderc, S. Chenu, G. Delaizir, T. Hayakawa, J. Cornette, F. Brisset, M. Colas, P. Thomas & J.-R. Duclère, *Nd³⁺-doped transparent tellurite ceramics bulk lasers*, Scientific Reports, vol. 8, 2018.

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 Bi₂O₃-Nb₂O₅-TeO₂ glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 451, 2016.

Ainsi que plusieurs présentations orales effectuées lors de conférences nationales et internationales :

M. Dolhen, A. Bertrand, J. Carreaud, S. Chenu, M. Allix, J. Cornette, M. Colas, E. Véron, V. Couderc, T. Hayakawa, F. Célarié, C. Genevois, P. Thomas, J.-R. Duclère, G. Delaizir, *A transparent tellurite ceramic for near infrared applications*, Journées Verre, 2016, Bordeaux, France

M. Dolhen, A. Bertrand, J. Carreaud, S. Chenu, M. Allix, J. Cornette, M. Colas, E. Véron, V. Couderc, T. Hayakawa, F. Célarié, C. Genevois, P. Thomas, J.-R. Duclère, G. Delaizir, *A transparent tellurite ceramic for near infrared applications*, International Conference on Optics, Photonics and their Applications, 2016, Bordeaux, France

M. Dolhen, A. Bertrand, J. Carreaud, S. Chenu, G. Delaizir, J. R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, P. Thomas, *Tellurite glasses and glass-ceramics elaborated by SPS*, Journées Nationales sur le Frittage par Courant Pulsé, 2017, Villetaneuse, France

M. Dolhen, M. Tanaka, V. Couderc, S. Chenu, G. Delaizir, T. Hayakawa, J. Cornette, F. Brisset, M. Allix, M. Colas, P. Thomas, J.-R. Duclère, *Laser emission of a Nd³⁺-doped transparent tellurite ceramic*, International Project of Scientific Collaboration, 2018, Japon

M. Dolhen, J.-R. Duclère, G. Delaizir, M. Vandenhende, Y. Launay, O. Tantot, D. Passerieux, V. Couderc, P. Thomas, S. Chenu, *KNbTeO₆: a transparent polycrystalline ceramic elaborated by SPS*, 8th International Workshop on Advanced Ceramics, 2018, Japon

M. Dolhen, M.R. Zaki, A. Bertrand, J. Carreaud, N. Ghribi, D. Linda, J. de Clermont-Gallerande, O. Masson, M. Colas, J. Cornette, G. Delaizir, S. Chenu, D. Hamani, O. Noguera, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Allix, P. Thomas, J.-R. Duclère, *Elaboration of new tellurium oxide based glasses, glass-ceramics, ceramics and their associated nonlinear optical and lasing properties*, 42nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2018, USA

S. Chenu, M. Dolhen, A. Bertrand, J. Carreaud, J.-R. Duclère, T. Hayakawa, M. Allix, Y. Launay, E. Véron, V. Couderc, F. Célarié, C. Genevois, F. Brisset, P. Thomas, G. Delaizir, *First tellurite transparent ceramics by full crystallization from glass*, 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2017, Espagne

P. Thomas, M.R. Zaki, M. Dolhen, L. Torzuoli, J. de Clermont-Gallerande, A. Gulenko, D. Hamani, M. Dutreilh-Colas, G. Delaizir, S. Chenu, J.-R. Duclère, O. Noguera, A. Berghout, J. Jouin, V. Couderc, T. Hayakawa, O. Masson, *Elaboration, structure, nonlinear optical and lasing properties of tellurite based glasses and glass-ceramics*, 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2018, Saint Malo, France



Annexe 1. Récapitulatif des verres densifiés par frittage SPS (70TeO₂-20WO₃-10La₂O₃)

Granulométrie	lavage	Préfrittage 440°C-30 min	Alumine	Cycle SPS	Température (°C)	Durée du palier en température	Pression (MPa)
fine	sans	sans	avec	1	430	1 min	50
	avec	sans	avec	1	430	1 min	50
	avec	sans	avec	1	440	1 min	50
	avec	avec	avec	1	440	1 min	50
	avec	avec	avec	1	420	1 min	50
	avec	avec	avec	1	430	1 min	50
grossière	sans	sans	sans	1	440	1 min	50
	sans	sans	avec	2	440	1 min	50
	sans	sans	sans	2	440	1 min	50
	sans	sans	sans	2	430	1 min	50
	sans	sans	sans	2	450	1 min	50
	sans	sans	sans	2	450	1 min	50
	sans	avec	sans	2	450	1 min	50

Annexe 2. Récapitulatif des composites densifiés par frittage SPS (70TeO₂-20WO₃-10La₂O₃ et cristaux de LiNbO₃)

Granulométrie	lavage	Préfrittage 440°C-30 min	Alumine	Température (°C)	Durée du palier en température	Pression (MPa)
fine	avec	avec	avec	430	1 min	50
	avec	avec	avec	430	5 min	50
	avec	avec	avec	440	5 min	50
	avec	avec	avec	450	5 min	50
grossière	sans	avec	sans	450	5 min	50
	sans	avec	sans	450	5 min	50
	sans	avec	sans	450	5 min	50
	Sans	avec	sans	450	5 min	50
	sans	avec	sans	450	5 min	50 ; 100



Annexe 3. Récapitulatif des verres densifiés par frittage SPS (55TeO₂-22,5ZnO-22,5BaO)

Granulométrie	lavage	Durée du préfrittage à 405°C	Alumine	Température (°C)	Durée du palier en température	Pression (MPa)	configuration
Fine	sans	10 min	avec	360	0 min	50	a
	sans	30 min	avec	360	0 min	50	a
	sans	60 min	avec	360	0 min	50	a
	sans	30 min	avec	360	0 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	0 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	0 min	75	a
	avec	30 min	avec	360	0 min	100	a
	avec	30 min	avec	360	0 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	0 min	50	a
	avec	30 min	avec	Suivi du déplacement	0 min	50	a
grossière	sans	30 min	avec	360	5 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	5 min	50	a
	avec	Sans préfrittage	avec	360	0 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	0 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	1 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	1 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	1 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	1 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	5 min	50	a
	avec	30 min	avec	360	10 min	50	a
avec	30 min	avec	360	0 min	50 ; 100	a	

Annexe 4. Récapitulatif des composites densifiés par frittage SPS (55TeO₂-22,5ZnO-22,5BaO et cristaux de BaZnTe₂O₇)

Taux de cristaux BaZnTe ₂ O ₇	lavage	Durée du préfrittage à 405°C	Alumine	Température (°C)	Durée du palier en température	Pression (MPa)	configuration
0,5%	avec	30 min	avec	360	5 min	50	a
1%	avec	30 min	avec	360	5 min	50	a
2%	avec	30 min	avec	360	5 min	50	a



Annexe 5. Récapitulatif des notations utilisées pour les poudres céramiques

	Nom de la poudre	Dopage	Traitement thermique	Broyage	Post-traitement thermique
Poudres non broyées	KNT4h	/	2h - 600°C 2h - 750°C	/	/
	KNT20h	/	10h - 600°C 10h - 750°C	/	/
Broyage planétaire (Pulverisette 6)	KNT-PL5h	/	2h - 600°C 2h - 750°C	5h - 450 tours/min	/
Broyage planétaire (Pulverisette 7)	KNT-PL45min	/	2h - 600°C 2h - 750°C	45 min - 1100 tours/min	/
Broyage par attrition	KNT-Att	/	2h - 600°C 2h - 750°C	8h - 1000 tours/min	/
	KNT-Att-A	/	2h - 600°C 2h - 750°C	8h - 1000 tours/min	6h - 400°C
	KNT1%HoAtt-A	1% en Ho ³⁺	2h - 600°C 2h - 750°C	8h - 1000 tours/min	6h - 400°C
	KNT0,5%HoAtt-A	0,5% en Ho ³⁺	2h - 600°C 2h - 750°C	8h - 1000 tours/min	6h - 400°C



Annexe 6. Récapitulatif des céramiques KNbTeO₆ densifiées par frittage SPS

Broyage	Alumine	Température (°C)	Durée du palier en température	Pression (MPa)
Planétaire (Pulverisette 6)	sans	530	20 min	100
	sans	550	20 min	100
	sans	570	20 min	100
	sans	550	3 min	50
	sans	550	10 min	50
	sans	550	20 min	50
	sans	550	20 min	100
	avec	550	20 min	100
	sans	550	20 min	130
Planétaire (Pulverisette7)	sans	550	20 min	100

Broyage	Cycle SPS	Alumine	Température (°C)	Durée du palier en température	Pression (MPa)	lot
Attrition	1	sans	550	20 min	130	1
	2	sans	550	20 min	130	1
	3	sans	550	20 min	130	1
	4	sans	550	20 min	130	1
	4	sans	550	15 min	130	1
	4	sans	550	20 min	100	1
	4	sans	550	20 min	100	2
	4	sans	550	20 min	100	3

Annexe 7. Récapitulatif des céramiques KNbTeO₆ dopées Ho³⁺ densifiées par frittage SPS

Dopage	Taux en Ho ³⁺	Cycle SPS	Alumine	Température (°C)	Durée du palier en température	Pression (MPa)
Ho attrition	1%	4	sans	520	20 min	100
	1%	4	sans	530	20 min	100
	1%	4	sans	550	20 min	100
	1%	4	sans	570	20 min	100
	0,5%	4	sans	530	20 min	100





Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO_2 pour l'optique

Du fait de leur grande qualité optique, les monocristaux sont largement utilisés dans le domaine de la photonique, pour l'émission laser de puissance, la conversion de fréquence,... Les monocristaux sont toutefois limités par leur mode fabrication qui est lent et onéreux et par la difficulté d'obtenir des pièces de grandes dimensions. Les verres tellurites sont des candidats de choix en raison de leur réponse non-linéaire élevée, leur mise en forme aisée et leur faible coût de production. Toutefois, pour certaines applications nécessitant des effets non-linéaires de second ordre, les verres ne peuvent pas être utilisés en raison de leur isotropie optique. Au cours de cette thèse, nous avons donc entrepris l'élaboration de composites vitrocéramiques tellurites composés de cristaux non-centrosymétriques capables de générer un signal de seconde harmonique. Les composites sont élaborés par co-frittage SPS d'une poudre de verre et de cristaux. Nous nous sommes également intéressés à la réalisation de céramiques transparentes tellurites pour l'élaboration de cavités lasers de dimensions millimétriques. Les matériaux tellurites sont en effet des candidats intéressants en raison de leurs indices de réfractions linéaires élevées et leurs basses énergies de phonon qui favorisent les transitions radiatives. Les céramiques transparentes ont été obtenues par un procédé innovant de cristallisation complète et congruente du verre qui allie la facilité de mise en forme du verre et les propriétés de la céramique finale. Nous avons également mise en œuvre la réalisation d'une nouvelle céramique transparente tellurate (Te^{VI}) par frittage SPS d'une poudre céramique broyée. Les composés tellurates ont l'avantage de présenter de basses énergies de phonons et des propriétés diélectriques micro-ondes intéressantes.

Mots-clés : oxyde de tellure, vitrocéramique, céramique, photonique, transparence

TeO_2 -based glasses, glass-ceramics and ceramics for photonics

Owing to their high optical quality, single-crystals are widely used in photonics, for high power laser, frequency conversion... However, single-crystals are constrained by their manufacturing process which is slow and expensive and because it difficult to obtain large parts. Tellurite glasses are ideal candidate due to their high nonlinear response, the easy glass shaping and their low manufacturing cost. Nonetheless, for some kind of applications requiring second order nonlinear effects, glasses can't be used because of their optical isotropy. During this thesis, we undertook the elaboration of tellurite glass-ceramics composites consisting of noncentrosymmetric crystals able to generate second harmonic signal. Composites are elaborated by SPS co-sintering of a glass powder and crystals. We are also interested in the elaboration of transparent tellurite ceramics in order to make millimetric laser cavities. Indeed, tellurite-based materials are interesting candidates owing to their high nonlinear refractive index and their low phonon energy, which favors radiative transitions. Transparent ceramics have been fabricated by an innovative way, the full and congruent crystallization of glass which combines the easy glass shaping and the properties of the final ceramic. We have also developed the elaboration of a new transparent tellurate ceramic (Te^{VI}) by SPS sintering of a crushed ceramic powder. Tellurate compounds have the advantage of showing low phonon energy and interesting microwave dielectric properties.

Keywords : tellurite oxide, glass-ceramic, ceramic, photonics, transparency

