



HAL
open science

Élaboration de matériaux vitrocéramiques pour des propriétés d'émission dans le domaine infrarouge

Julia Courtois

► **To cite this version:**

Julia Courtois. Élaboration de matériaux vitrocéramiques pour des propriétés d'émission dans le domaine infrarouge. Matériaux. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0006 . tel-03935587

HAL Id: tel-03935587

<https://theses.hal.science/tel-03935587>

Submitted on 12 Jan 2023

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Julia COURTOIS

**Elaboration de matériaux vitrocéramiques pour des propriétés d'émission
dans le domaine infrarouge**

Sous la direction de : Véronique JUBERA et Marc DUSSAUZE (co-directeur)

Soutenue le 11 Janvier 2022

Membres du jury :

M. AYMONIER, Cyril	Directeur de recherche - ICMCB, Bordeaux	Président
M. BLANC, Wilfried	Directeur de recherche - INPHYNI, Nice	Rapporteur
Mme COLAS, Maggy	Chargée de recherche - IRCER, Limoges	Rapporteuse
M. DUSSAUZE Marc	Chargé de recherche - ISM, Bordeaux	Co-directeur de thèse
Mme JUBERA Véronique	Professeure des Universités - ICMCB, Bordeaux	Directrice de thèse
Mme PETIT Laëticia	Professeure -TAU, Tampere, Finlande	Examinatrice
Mme PIARRISTEGUY, Andrea	Maître de conférences - ICGM, Montpellier	Examinatrice

- Remerciements -

Ce travail de recherche a été réalisé au sein des laboratoires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) à Pessac et de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à Talence. Je tiens à remercier Monsieur Mario Maglione, ancien Directeur de l'ICMCB pour m'avoir accueillie pour ces trois années de thèse et Monsieur Cyril Aymonier, nouveau Directeur de l'ICMCB, pour m'avoir fait l'honneur de tenir la présidence du jury de thèse qui fut également sa première soutenance de thèse en tant que Directeur de l'ICMCB. Je remercie également Monsieur Éric Fouquet, directeur de l'ISM pour son accueil au sein du laboratoire.

Je remercie vivement tous les membres du jury. Merci à Madame Maggy Colas, Chargée de Recherches à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges et à Monsieur Wilfried Blanc, Directeur de recherche à l'Institut de Physique de Nice d'avoir été les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Madame Laëticia Petit, Professeure à l'Université de Tampere (TAU) en Finlande, avec qui j'avais effectué mon stage de Master 1 en Finlande, j'étais très honorée que tu fasses partie de mon jury de thèse, et je remercie Madame Andrea Piarristeguy, Maître de Conférences à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), d'avoir accepté de juger ce travail. Merci pour nos échanges très intéressants durant la soutenance.

Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à mes Directeurs de thèse, Véronique Jubera, Professeure des Universités à l'ICMCB et Marc Dussauze, Chargé de recherches à l'ISM, de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de thèse. Un grand merci pour vos précieux conseils, votre disponibilité et votre écoute. Ce fut un plaisir de travailler avec vous pendant ces trois années. Merci à Marc pour ton soutien et de m'avoir redonné confiance dans les moments de doute.

Je remercie également, à l'ICMCB, tout le personnel des services communs, des différents groupes et de Placamat. En particulier U-Chan Chung pour le frittage SPS, merci d'avoir pris le temps de tout m'expliquer, pour ta gentillesse et ta disponibilité. Merci à Alexandre Fargues pour ton aide sur les spectromètres. Merci à Éric Lebraud pour les nombreuses DRX et ta sympathie. Merci à Stanislav Pechev pour ton aide sur les affinements, ta patience et ta gentillesse. Merci à Sonia Buffière pour les images MEB et TEM. Merci à Catherine Denage pour ton aide pour la DLS. Merci à Sandrine Quillateau et Mickaël Barré pour votre gentillesse à l'accueil. Merci à Alain Larroche pour ton aide. Merci à Frédérique Bonnet, Paméla Busnel et Camille Jeand'heur pour l'administration et la gestion. Merci à Cyril Dufour, William De Almeida et Fabien Palencia d'avoir réglé tous mes problèmes informatiques. Merci à Jean-Yves Juanico pour ta gentillesse et ton écoute durant ces trois années.

Collaborations...

Ces travaux de thèse m'ont donné la chance de collaborer avec plusieurs chercheurs. Je tiens à remercier Marcelo Nalin, Professeur à l'UNESP à Araraquara au Brésil et Directeur du groupe Laboratorio de Vidros Especiais (La Vie) de m'avoir initiée aux coacervats durant ton année

passée à l'ICMCB. C'était un plaisir pour moi de te côtoyer au labo. Merci pour ta bonne humeur brésilienne partagée. *Obrigada por sua gentileza e simpatia.*

Je tiens à remercier Kathleen Richardson, Professeure à l'Université Centrale de Floride et Directrice du groupe *Glass Processing and Characterization Laboratory (GPCL)* au sein du College of Optics and Photonics (CREOL), ainsi que Matthieu Chazot pour notre collaboration sur les verres chalcogénures à base d'arsenic. Merci Matthieu pour ton aide, ta disponibilité, tes conseils et ton implication dans cette collaboration.

Je remercie également Lilian Eloy de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) pour les mesures ICP-OES.

J'adresse aussi de sincères remerciements à mes deux stagiaires de Master 1, Sofiat Okunola et Francisco Maria Lopes, pour votre implication dans vos travaux, pour notre complicité et le partage sur nos différentes cultures. Ce fut un vrai plaisir de vous encadrer.

A l'ICMCB...

Merci à tous les doctorants et post-doc du groupe 3. Merci à Florian et Georges (*les Titus !*) pour votre aide et votre soutien ainsi que pour tous les bons moments partagés. Un grand merci à Rayan pour ta gentillesse, ton écoute et ton soutien. Merci à Fouad (*tiens, tiens*) toujours le sourire aux lèvres, pour nos rigolades au labo, ta bonne humeur... Merci à François le dentiste, Simon K, Rémy, Hassan, Yazan, Mikko j'étais très contente de te revoir après notre stage en Finlande, Alizée, Louis, Raphaël. *Obrigada* aux brésiliens Renato, Gustavo et Leonardo, j'étais heureuse de vous rencontrer et de partager avec vous sur le Brésil...*Saudades de vocês*. Merci à Simon Guéné-Girard et Reda Zaki pour votre aide précieuse au laboratoire. Merci également à Clément Strutynski pour ton aide durant mes premières semaines au labo.

Je souhaite également remercier tous les permanents du groupe 3, en particulier Sylvain Danto pour tous nos échanges, Nicolas Penin, Thierry Cardinal, Benoît Glorieux, Alain Demourgues et Manuel Gaudon.

A l'ISM...

Merci à tous les doctorants et post-doc du groupe GSM. Un grand merci à Ricardo Alvarado pour ton aide au quotidien, pour ta gentillesse et ton calme, pour ta bonne humeur tous les jours, pour ta patience, pour toutes les ampoules en silice que tu as scellé pour moi (mon sauveur !), pour les pas de danse... ça c'était *Pura Vida* ! Merci à Isaline et Alice pour tous les bons moments partagés, pour notre complicité, nos discussions, le stress partagé parfois avec Alice et bien sûr les feuilles d'Isaline qui ont changé ma vie (*tmtc*). Merci à Simon, Lara, Clara, Alexis, Sophie, Charlène, Gary, Yuhan. Un grand merci à Zed Zed pour tous les bons moments partagés ensemble durant ma dernière année de thèse.

Je souhaite également remercier tous les permanents du groupe GSM. En particulier, un grand merci à David Talaga pour ton aide pour les cartographies et les nombreux réglages du spectromètre, merci pour ta patience et ta gentillesse. Merci également à Jean-Luc Bruneel pour tous les réglages. Merci à Christian Aupetit pour la boîte à gants.

Merci à Arnaud Desmedt, dont j'ai suivi les traces au Lycée Saint-Paul à Vannes! C'était toujours un plaisir de te croiser et de discuter avec toi. Alice ou Julia, blonde ou brune, cheveux ondulés ou frisés... difficile de faire la distinction entre nous deux... mais tu as fini par y arriver !!

Merci à Thierry Tassaing pour ta bonne humeur partagée au 3^e étage ainsi qu'à Raphaël Méreau du groupe de chimie théorique. C'était toujours un plaisir de discuter avec vous.

Merci également à Frédéric Adamietz et Vincent Rodriguez.

Et pour terminer...

Je remercie mes amies Dalina, Marion et Solène pour tous les bons moments passés ensemble depuis ma première semaine à la Fac de Rennes où un numéro au hasard sur un ticket nous a réunies. Merci à mon amie Marie (« *mon frère* ») pour ton soutien depuis le collège.

Un grand merci à Jocelyne et Christophe d'avoir fait un long voyage pour être présents le jour de ma soutenance.

Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenue et encouragée pendant mes études et qui s'intéressent toujours à mon travail. Merci pour tout ce que vous faites pour moi.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 – Etude bibliographique	5
1. Le verre	7
1.1. Définition	7
1.2. Conditions de vitrification	8
1.2.1. Approche structurale	8
1.2.2. Approche cinétique	10
2. Les vitrocéramiques	12
2.1. Historique des vitrocéramiques	13
2.2. Applications photoniques des vitrocéramiques	14
2.3. Transparence dans les vitrocéramiques	14
3. Procédés d'élaboration des vitrocéramiques	18
3.1. La dévitrification	18
3.1.1. Procédé de cristallisation en deux étapes	18
3.1.2. Procédé de cristallisation en une étape	20
3.2. La dévitrification spinodale	21
3.3. Procédé sol-gel	22
3.4. Cristallisation par photothermie/photogravure	23
3.5. La méthode par « frozen sorbet »	24
3.6. L'incorporation de cristaux dans les verres	25
3.6.1. Dopage direct avec deux étapes de fusion	26
3.6.2. Dopage direct avec une étape de fusion	32
3.6.3. Incorporation de particules dans des verres de coacervats	36
3.6.4. Dispersion de cristaux dans un verre par frittage SPS.	37
4. Conclusion de l'étude bibliographique, plan et objectifs de la thèse	43
Références	45
Chapitre 2 – La phase cristalline YNbO₄	53
1. Généralités sur le composé YNbO₄	55
1.1. Les orthoniobates de terres rares : RENbO ₄	55
1.2. Structure du composé YNbO ₄	56
1.3. Voies de synthèse	58

2. Synthèse par coprécipitation et caractérisation par diffraction des rayons X.....	61
3. Caractérisations chimiques et morphologiques des poudres	67
3.1. Analyse chimique des poudres $\text{YNbO}_4: \text{Ho}^{3+}$	67
3.2. Morphologie et taille des grains	68
3.3. Caractérisation par spectroscopies vibrationnelles Raman et IR.....	71
4. Dopage à l'euporium.....	73
4.1. L'ion europium	74
4.2. Le composé $\text{YNbO}_4: \text{Eu}^{3+}$	76
5. Etude du dopage à l'holmium	80
5.1. L'ion holmium	80
5.2. Caractérisation par spectroscopie de luminescence.....	81
6. Conclusion partielle	86

Chapitre 3 – Intégration des particules dans les verres phosphates 93

1. Le verre phosphate	95
1.1. Intérêt et propriétés des verres phosphates	95
1.2. Introduction à la structure des matrices phosphates	96
1.3. Etudes au sein du groupe de recherche et choix de la matrice vitreuse.....	98
1.4. Synthèse de la matrice phosphate	99
1.5. Analyse de la structure de la matrice phosphate par spectroscopie Raman	99
2. Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques.....	100
2.1. Elaboration des vitrocéramiques par fusion-trempe	101
2.2. Elaboration des vitrocéramiques par frittage (SPS)	102
3. Caractérisations	103
3.1. Images optiques	103
3.2. Masses volumiques.....	104
3.3. Indices de réfraction	105
3.4. Transmission.....	105
3.5. Diffraction des rayons X.....	107
3.6. Propriétés de luminescence	108
4. Incorporation des particules dans des coacervats.....	119
4.1. Généralités sur les coacervats	119
4.2. Structure des verres de coacervat	120
4.3. Préparation des vitrocéramiques par coacervation.	121

4.4. Caractérisations	122
5. Conclusion partielle	129

Chapitre 4 – Intégration des particules dans les verres tellurites 137

1. La matrice à base de tellure	139
1.1. Intérêt et propriétés des verres à base d'oxyde de tellure	139
1.2. Choix des compositions	140
1.3. Synthèse des matrices tellurites	141
1.4. Structure des matrices tellurites	141
1.5. Etude structurale des verres choisis par spectroscopie Raman	142
2. Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques	143
2.1. Elaboration des vitrocéramiques par fusion-trempe	144
2.2. Elaboration des vitrocéramiques par frittage (SPS)	146
3. Caractérisations	148
3.1. Images optiques	148
3.2. Masses volumiques	150
3.3. Diffraction des rayons X	151
3.4. Transmission	152
3.5. Propriétés de luminescence	154
3.6. Cartographies en micro luminescence et micro Raman	158
4. Discussion des résultats et conclusion	168

Chapitre 5 – Intégration des particules dans les verres de chalcogénures 173

1. Les verres de chalcogénure	175
1.1. Intérêt des verres de chalcogénure	175
1.2. Choix des compositions	177
1.3. Synthèse des verres de sulfure	178
1.4. Description structurale des verres de sulfure	179
1.5. Transmission des verres synthétisés	181
2. Incorporation de particules $\text{YNbO}_4\text{:Ho}^{3+}$ dans la matrice Ge-Sb-S-Na	183
2.1. Influence du temps de synthèse	183
2.2. Influence de la température	191
2.3. Mélange manuel à haute température	197
3. Incorporation de particules $\text{YNbO}_4\text{:Ho}^{3+}$ dans la matrice Ge-As-S	200

3.1. Mélange à basse température	200
3.2. Mélange manuel à haute température	202
4. Comparaison de la photoluminescence de l'holmium dans les vitrocéramiques issues des deux matrices de sulfure.	206
5. Discussion et conclusion	209
Conclusion générale	215
Annexes – Techniques de caractérisation	221
1. Courbes de densification SPS	223
2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	225
3. Analyse par diffraction des rayons X.....	225
4. Mesures de l'indice de réfraction.....	227
5. Mesure de la masse volumique	228
6. Micrographies à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB)	228
7. Granulométrie laser.....	229
8. Mesure de transmission optique.....	229
9. Généralités sur les ions de terres rares	230
10. La spectroscopie de luminescence	232
11. Les spectroscopies vibrationnelles.....	237
12. Enregistrement des cartographies par microscopie confocale	239

Introduction générale

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire se situent dans le contexte du développement de nouvelles sources LASER dans le domaine infrarouge. Celles-ci sont nécessaires pour de nombreuses applications présentant un enjeu sociétal dans différents domaines comme les télécommunications via les fibres optiques, le médical pour l'imagerie ou la chirurgie, la défense pour la visée ou la contre-mesure ou encore pour des applications dans le domaine aéronautique et spatial. Les lasers infrarouges présentent notamment un intérêt pour des applications comme les LIDAR (télétection par laser), les communications laser (sous-marines, communications inter-satellites, communications terre-espace. Très récemment, une technologie laser a été mise au point pour dévier la trajectoire des débris d'engins spatiaux voyageant à très grande vitesse dans l'espace qui sont des menaces pour les activités spatiales.

Les monocristaux étaient traditionnellement utilisés afin d'obtenir des sources puissantes tout en alliant une compacité des dispositifs. Cependant, depuis les années 1990, l'obtention de la première céramique cristalline transparente de Nd :YAG avec un rayonnement LASER de qualité identique à celle d'un monocristal [1] a ouvert la voie à une nouvelle classe de matériaux à gain. Les vitrocéramiques transparentes sont quant à elles, considérées comme des substituts aux verres et aux matériaux cristallins pour les applications optiques en raison de la versatilité de leur mise en forme (massif, couche mince ou épaisse, fibres) tout en préservant une qualité optique semblable à celle du verre [2]. Les vitrocéramiques hautement transparentes possèdent de meilleures performances mécaniques et des réponses optiques supérieures à celles des verres, notamment grâce à la présence des dopants optiques (ions de transition ou lanthanides) au sein des particules cristallines [3],[4],[5]. En combinant la gamme de transmission spectrale du verre et les propriétés photoniques des phases cristallines, on obtient des composés susceptibles de concurrencer les technologies reposant sur l'emploi de monocristaux dont l'élaboration reste longue et très coûteuse et dont la modularité de mise en forme reste limitée.

La méthode d'incorporation directe de cristaux dans les verres a été développée pour pallier les inconvénients de la méthode traditionnelle de dévitrification. Cependant, jusqu'à présent, les études réalisées sur l'incorporation de cristaux dans des verres ont pointé les défis associés à l'incorporation de particules cristallisées dans un verre, à savoir leur survie, c'est-à-dire leur conservation, ainsi que leur bonne dispersion.

L'objet de notre recherche a donc consisté à trouver une matrice vitreuse dont la fenêtre de transmission s'étend dans l'infrarouge, ayant une faible réactivité chimique avec les particules

YNbO₄ pour assurer leur survie et tenter d'éviter les problèmes d'agrégation afin d'obtenir des vitrocéramiques composites ayant des propriétés d'émission intéressantes dans le domaine infrarouge. Il est à noter qu'aujourd'hui le terme vitrocéramique semble être plus associé à la précipitation de particules à partir d'éléments de la matrice vitreuse (technique de recristallisation). Le matériau composite est quant à lui un mélange de phases non miscibles dans lequel pourrait être répertorié un matériau constitué d'une matrice vitreuse et de particules cristallisées. Nous conserverons toutefois le terme de vitrocéramiques dans le manuscrit.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre fait un état de l'art des techniques d'élaboration des vitrocéramiques transparentes au travers de divers types de composés. Le chapitre 2 se concentre sur les particules de niobate d'yttrium, YNbO₄. Après une description structurale du niobate d'yttrium, la synthèse des particules par coprécipitation est détaillée de même que leurs différentes caractérisations structurales et morphologiques. Les ions de terres rares (Eu³⁺ ou Ho³⁺) sont introduits en substitution de Y³⁺ pour obtenir des émissions dans les domaines du visible, de l'infrarouge et du moyen infrarouge. Le chapitre 3 est consacré à l'incorporation des particules microniques YNbO₄:Eu³⁺ dans des verres phosphates pour une émission dans le domaine visible dans un premier temps. En effet, l'euporium présente un spectre d'émission dans le visible relativement simple et sensible à l'environnement cristallin, ce qui permet de l'utiliser comme sonde structurale et de déterminer la phase cristalline en présence. Le dopage à l'euporium permettra ainsi de pouvoir étudier le comportement des particules dans le verre. Ce chapitre présente la synthèse des verres phosphates et des vitrocéramiques ainsi qu'un nouvel aspect de la caractérisation des vitrocéramiques composites par spectroscopies de microluminescence et de micro Raman afin d'évaluer la survie et la dispersion des particules au sein des verres. Dans le but d'obtenir des vitrocéramiques pour l'émission dans le domaine infrarouge, les particules microniques YNbO₄:Ho³⁺ ont ensuite été incorporées dans deux types de matrices vitreuses transparentes dans l'infrarouge. L'objectif ici est de générer une émission LASER à 2 microns. Le chapitre 4 est dédié aux vitrocéramiques élaborées à partir de verres de tellurite et le chapitre 5 est finalement consacré à la dispersion des particules dans des verres de chalcogénure.

Ce travail a été financé par un projet Région Nouvelle Aquitaine et l>IDEX Université de Bordeaux. Il a été mené sous la direction du Pr. Véronique Jubera et du Dr. Marc Dussauze au sein du Groupe Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et du groupe de Spectroscopie Moléculaire (GSM) de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à l'Université de Bordeaux.

Références

- [1] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers, *J American Ceramic Society*. 78 (1995) 1033–1040. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x>.
- [2] X. Liu, J. Zhou, S. Zhou, Y. Yue, J. Qiu, Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals, *Progress in Materials Science*. 97 (2018) 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>.
- [3] U. SCHIFFNER, W. PANNHORST, Nucleation in a precursor glass for a Li₂O– Al₂O₃– SiO₂ glass ceramic. 1. Nucleation kinetics., (1987) 211–221.
- [4] Y. Wang, J. Ohwaki, New transparent vitroceramics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3268–3270. <https://doi.org/10.1063/1.110170>.
- [5] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, Rare earth doped vitroceramics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion, *Journal of the Electrochemical Society*. 122 (1975) 101.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire du chapitre

1. Le verre	7
1.1. Définition.....	7
1.2. Conditions de vitrification	8
1.2.1. Approche structurale	8
1.2.2. Approche cinétique	10
2. Les vitrocéramiques	12
2.1. Historique des vitrocéramiques	13
2.2. Applications photoniques des vitrocéramiques	14
2.3. Transparence dans les vitrocéramiques	14
3. Procédés d'élaboration des vitrocéramiques	18
3.1. La dévitrification	18
3.1.1. Procédé de cristallisation en deux étapes	18
3.1.2. Procédé de cristallisation en une étape.....	20
3.2. La dévitrification spinodale	21
3.3. Procédé sol-gel	22
3.4. Cristallisation par photothermie/photogravure	23
3.5. La méthode par « frozen sorbet »	24
3.6. L'incorporation de cristaux dans les verres	25
3.6.1. Dopage direct avec deux étapes de fusion.....	26
3.6.2. Dopage direct avec une étape de fusion	32
3.6.3. Incorporation de particules dans des verres de coacervats.....	36
3.6.4. Dispersion de cristaux dans un verre par frittage SPS.	37
4. Conclusion de l'étude bibliographique, plan et objectifs de la thèse	43
Références	45

Chapitre 1 – Etude bibliographique

1. Le verre

1.1. Définition

J. Zarzycki définit le verre comme étant un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse (T_g) [1].

Dans un premier temps, le verre est défini comme un solide non cristallin car, contrairement au cristal, il ne possède pas de structure périodique à longue distance. Un exemple est donné sur la Figure 1 qui représente la structure de la silice SiO_2 cristallisée (Quartz) et celle de la silice SiO_2 vitreuse proposées par Zachariasen [2]. La structure à longue distance présente dans le cristal est complètement perdue dans le verre. Par conséquent, le verre ne présente pas de raies de diffraction lorsqu'une caractérisation en diffraction des rayons X (DRX) est effectuée. Néanmoins, il a été démontré que la structure locale à l'échelle des premiers voisins est conservée. Dans cet exemple, le silicium forme dans le cristal des tétraèdres avec l'oxygène et ces entités sont conservées dans le verre.

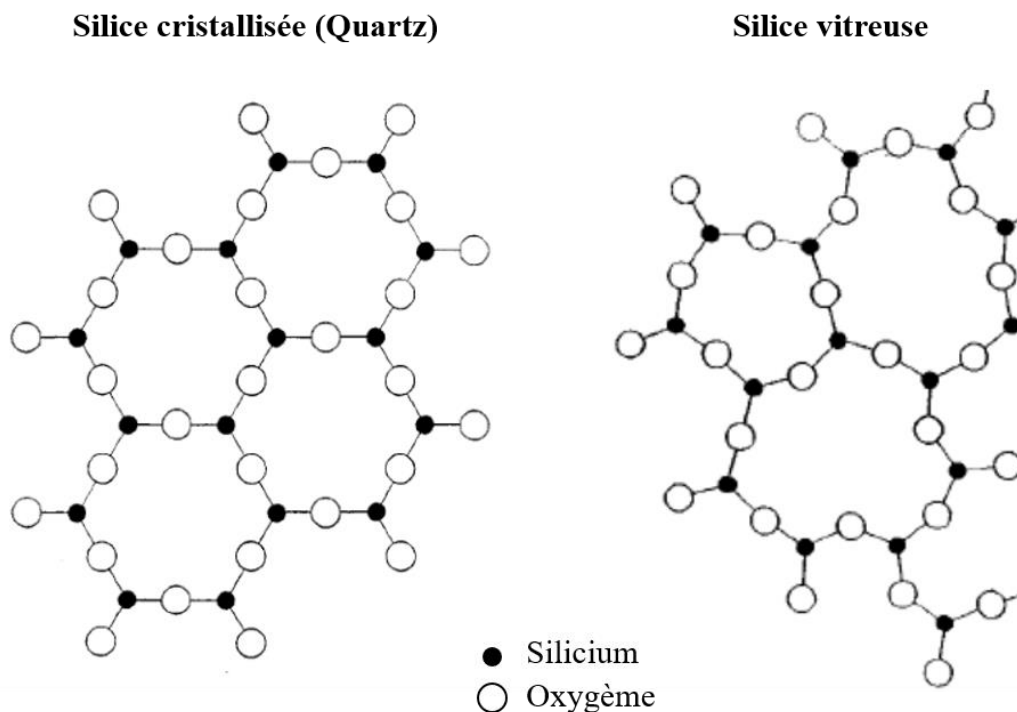


Figure 1. Représentation structurale en 2D de l'arrangement atomique de la silice cristallisée et vitreuse [2].

Le second point important dans la définition donnée par J. Zarzycki est qu'un verre doit présenter un phénomène de transition vitreuse. En effet, la famille des solides non-cristallins regroupe deux classes de matériaux : les solides amorphes (comme certains polymères : le polystyrène, le PVC, l'acrylique...) et les verres [3]. Ces deux catégories de matériaux sont souvent confondues mais ne sont pas identiques. Lorsqu'ils sont chauffés, les solides amorphes possèdent une chaleur latente de transformation. Celle-ci intervient au passage de l'état solide à l'état liquide, révélant ainsi une transition du premier ordre. Un verre ne présente pas ce phénomène. Lorsqu'un verre est chauffé et qu'une analyse de son comportement en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est effectuée, il est possible d'observer une transition qui n'est ni du premier ordre ni du second ordre. Cette transition, appelée transition vitreuse, est caractéristique des verres qui passent d'un état solide à un état viscoélastique. Cette transition ne peut pas être considérée comme une transition de phase car la symétrie n'est pas brisée entre le verre et son liquide. Il est ainsi commun de trouver dans la littérature l'idée selon laquelle un verre serait un liquide « figé » qui aurait été « gelé » lors de son processus de fabrication (la trempe), et qui posséderait une viscosité infinie pour une température inférieure à sa température de transition vitreuse (T_g).

1.2. Conditions de vitrification

Malgré la trempe rapide d'un liquide, il n'est pas possible d'obtenir un verre à partir de tous les systèmes. Les conditions de vitrification ont été décrites dans plusieurs ouvrages [1], [4], et sont classées en deux catégories : celles basées sur des concepts structuraux et celles sur des concepts cinétiques.

1.2.1. Approche structurale

Il existe plusieurs théories qui reposent sur des concepts structuraux, mais l'une des plus connues est sans doute celle de Zachariasen (1932) [2], qui a établi un ensemble de règles afin d'expliquer la vitrification de composés oxydes. L'hypothèse de formation d'un réseau vitreux est régie par quatre conditions :

- Le nombre d'atomes d'oxygène autour d'un atome A doit être petit (3 ou 4),
- Les atomes d'oxygène ne doivent pas être partagés par plus de deux cations A,
- Les polyèdres doivent être reliés par les sommets mais pas par les arêtes ou les faces,
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres pour former un réseau réticulé.

Ces règles ont ensuite permis de classer les oxydes constituant le verre en 3 familles : les formateurs de réseaux vitreux, les modificateurs et les composés intermédiaires.

Les formateurs de réseaux sont les composés qui répondent à l'ensemble des règles de Zachariasen (par exemple : SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , TeO_2 ...).

Les modificateurs de réseaux vitreux sont des composés qui, lorsqu'ils sont ajoutés à un formateur de réseaux, modifient les propriétés d'un système vitreux. Ils vont apporter des liaisons ioniques. Ce sont souvent des ions alcalins ou alcalino-terreux (par exemple : Na_2O , K_2O , BaO , Li_2O , CaO ...). L'oxyde de sodium est, par exemple, régulièrement ajouté à la formulation des verres de silice SiO_2 . Il joue un rôle de fondant en abaissant de façon significative les températures de fusion du mélange. Il va modifier la structure du verre de silice en rompant des liaisons Si-O-Si entre des tétraèdres SiO_4 . La rupture des liaisons Si-O-Si va entraîner la formation d'entités Si-O^- . La présence des ions Na^+ va compenser les charges, afin de respecter la neutralité du réseau. L'oxyde de sodium va ainsi diminuer la réticulation du réseau et faciliter la mobilité des atomes dans la matrice sous forme liquide et abaisser l'énergie du mélange.

Enfin les composés intermédiaires, jouent soit le rôle de modificateur, soit celui de formateur de réseaux en fonction de la nature des oxydes auxquels ils sont ajoutés. C'est le cas par exemple de Al_2O_3 , Nb_2O_5 et ZnO .

Les règles de Zachariasen ont été très utilisées pour expliquer la formation de certains verres d'oxydes. Cependant, elles ne permettent pas d'expliquer la formation de tous les verres, en particulier des verres non-oxydes dont les liaisons sont de natures différentes.

Une autre théorie, la théorie de Smekal *et al.* [5], également fondée sur des concepts structuraux, se base sur l'analyse des types de liaisons pouvant être rencontrées dans le verre. D'après cette théorie, il est nécessaire d'avoir des liaisons mixtes pour pouvoir former un réseau tridimensionnel désordonné tel que le verre. Ainsi, avec ce critère, tout composé possédant uniquement des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques ne peuvent pas (ou difficilement) former un verre. Smekal a classifié les composés qui forment un verre en deux catégories principales [5] :

- Les composés inorganiques dans lesquels les liaisons sont de natures ioniques et covalentes,

- Les composés élémentaires tels que le soufre ou le sélénium possédant des chaînes avec des liaisons covalentes internes et des forces de Van Der Waals qui relient les chaînes entre elles.

En plus des théories basées sur des concepts structuraux, il existe d'autres théories basées sur des concepts cinétiques.

1.2.2. Approche cinétique

Un verre 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 pour éviter la cristallisation du composé. L'aptitude à la vitrification dépend de la nature chimique du composé, comme vu dans le paragraphe précédent, et de la vitesse de trempe. En effet si la vitesse de trempe est lente, le liquide pourra cristalliser ; en revanche, si la vitesse est suffisamment rapide, la cristallisation pourra être évitée.

La Figure 2 présente l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température d'un système.

Lorsque la température du liquide est abaissée deux cas de figure peuvent se produire :

- soit le liquide cristallise, il se produit alors une variation brusque de l'enthalpie et une diminution du volume,
- soit le liquide ne cristallise pas, il y a alors un liquide à une température inférieure à la température de fusion du composé, appelé liquide surfondu. Ce liquide peut être figé en-dessous de la T_g dans un état vitreux lorsqu'il est refroidi suffisamment rapidement.

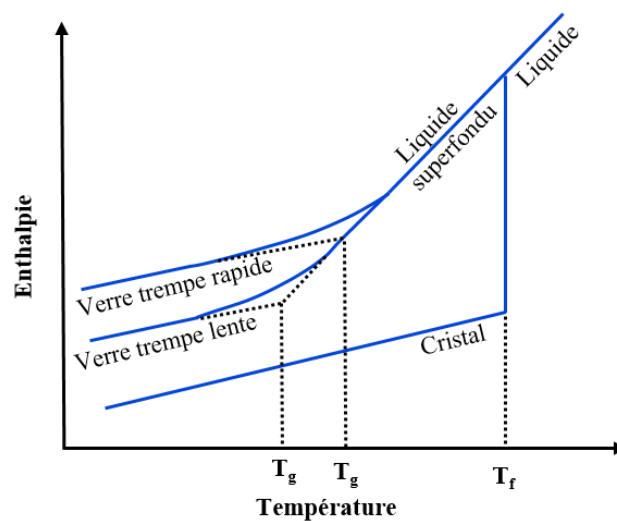


Figure 2. Evolution de l'enthalpie d'un système en fonction de la température.

La figure nous montre également que la température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement. En effet, si le liquide est refroidi plus lentement, il est possible de le « figer » à une température plus basse et former un verre avec une enthalpie plus basse que le précédent. Il n'existe donc pas une T_g unique pour un système d'une composition donnée, mais un domaine de T_g .

Ainsi, à une température inférieure à T_g , le verre est un matériau amorphe ; aux alentours de T_g , le verre se comporte comme un solide viscoélastique et à une température comprise entre T_g et la température de fusion (T_f), le verre se comporte comme un liquide visqueux.

Le phénomène de transition vitreuse se produit lorsque la viscosité atteint 10^{13} poises soit 10^{12} Pa.s. La T_g varie légèrement avec la vitesse de refroidissement du liquide. Un refroidissement rapide décale la T_g vers les températures élevées et un refroidissement lent décale la T_g vers les températures basses. Il y a ainsi un intervalle de transition vitreuse. De plus, le volume molaire du verre dépend également de la vitesse de trempe : plus la vitesse de trempe sera élevée, plus le volume molaire sera grand.

La température de transition vitreuse peut être déterminée par analyse thermique ATD (analyse thermodifférentielle) ou DSC (calorimétrie différentielle à balayage).

Cette technique consiste à faire varier linéairement la température en fonction du temps, d'un échantillon de verre et d'une référence. L'appareil mesure la quantité de chaleur absorbée (réaction endothermique) ou libérée (réaction exothermique) par l'échantillon au cours d'une transformation (transition de phase, transition vitreuse, cristallisation, fusion).

Sur la [Figure 3](#) est représenté un thermogramme schématisé que l'on obtient par analyse thermique, avec la capacité calorifique C_p d'un échantillon de verre en fonction de la température ainsi que les tangentes des courbes permettant de déterminer les différentes températures caractéristiques du verre. On peut observer la T_g (phénomène endothermique), la température de début de cristallisation T_x (phénomène exothermique), la température du maximum de cristallisation T_p (phénomène exothermique) et la température de fusion T_f (phénomène endothermique).

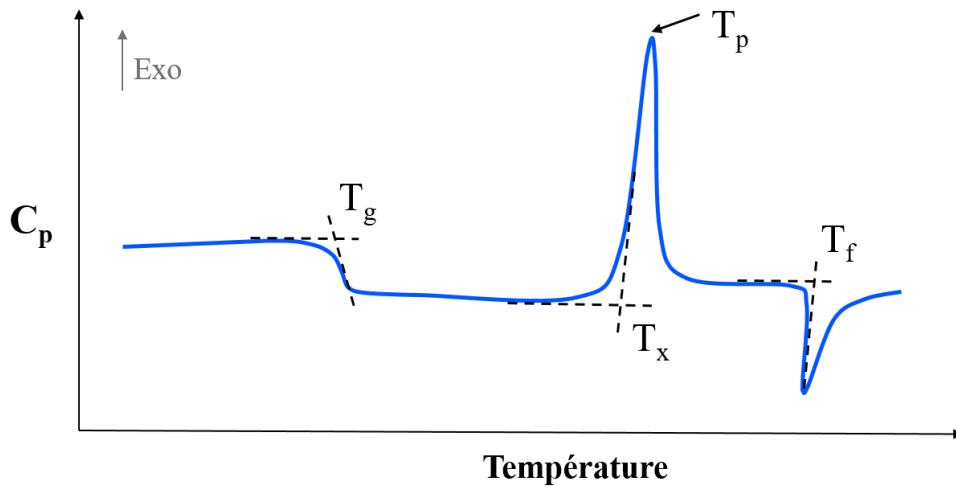


Figure 3. Thermogramme schématisé de la capacité calorifique C_p d'un échantillon de verre.

2. Les vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux composites innovants constitués de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse. Ils combinent les avantages du verre (domaine de composition étendu, facilité de synthèse et de mise en forme, absence de porosité...) avec les propriétés spécifiques de la phase cristalline (distribution spectrale étroite, rendements quantiques et durée de vie plus élevées, meilleures résistance mécanique et résistivité électrique) qui dépendent de sa nature et de sa microstructure, formant ainsi un matériau aux performances globales améliorées.

Dans une vitrocéramique, les particules cristallisées (cristallites) sont dispersées dans une matrice vitreuse amorphe. La taille de ces cristallites peut varier de quelques nanomètres à la centaine de microns et la fraction volumique cristallisée peut quant à elle varier de quelques % à plus de 90% du volume total.

Les propriétés des vitrocéramiques (mécaniques, thermiques, électriques, optiques) peuvent être modifiées en fonction des procédés et des matériaux utilisés et selon les applications désirées.

Concernant les propriétés de luminescence, les vitrocéramiques sont plus appropriées à l'amplification optique que les verres. En effet, dans les vitrocéramiques, tout comme dans les monocristaux, les ions dopants occupent seulement quelques sites dans la matrice cristalline, induisant un faible élargissement inhomogène des raies d'absorption ou d'émission. Ce faible élargissement induit des sections efficaces d'émission élevées, favorables aux processus

d'émission stimulée. Les propriétés optiques des verres dopés avec des terres rares sont en général moins performantes pour l'amplification optique que celles des vitrocéramiques et des monocristaux. Dans un verre, dont l'arrangement des atomes à grande distance est aperiodique, les ions terres rares sont distribués de manière aléatoire et se trouvent dans des environnements variés, induisant un fort élargissement inhomogène des raies d'absorption et d'émission et par conséquent à une diminution des sections efficaces maximales d'absorption et d'émission.

La technologie des vitrocéramiques présente également plusieurs avantages sur celle des céramiques traditionnelles (préparées à partir de poudre) tels que l'obtention de matériaux à porosité très basse voire quasi-nulle, la formation de microstructures uniformes de façon reproductible ou encore une mise en forme facilitée.

2.1. Historique des vitrocéramiques

En 1739, le chimiste français Réaumur fut le premier à transformer un verre sodocalcique en céramique polycristalline grâce à un recuit de plusieurs jours [6]. Les matériaux vitrocéramiques ont ensuite été découverts en 1954 par Stookey, chercheur américain de Corning Glass Works. Stookey travaillait sur le Fotoform®, un verre photosensible appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$. En voulant recuire une plaque de ce verre afin de précipiter des particules d'argent pour induire de la photo-opalisation, le régulateur du four est tombé en panne et l'échantillon a subi une température de 900°C au lieu de 700°C . Stookey observa que non seulement le verre n'avait pas ramolli, mais qu'en plus il était devenu opaque. En le sortant du four, le verre s'est échappé des pinces et est tombé au sol sans se briser et en faisant un bruit métallique. Il a alors expliqué ce phénomène par la formation de cristaux au coefficient de dilatation quasiment nul au sein de la plaque de verre, améliorant le comportement du matériau à la chaleur, mais aussi augmentant sa dureté, sa résistance mécanique et sa résistivité électrique. C'est ainsi qu'il a synthétisé, accidentellement, la première vitrocéramique [7],[8], les particules d'argent ayant servi de centres de nucléation pour la cristallisation. Peu après était commercialisée la première vitrocéramique: Fotoceram®.

Depuis leur découverte, les vitrocéramiques ont été étudiées pour leurs propriétés mécaniques, thermomécaniques puis à partir de 1975, pour leurs propriétés optiques [9]. Des études se sont tournées vers le développement de nouvelles vitrocéramiques présentant des propriétés spectroscopiques prometteuses, notamment pour les applications photoniques.

2.2. Applications photoniques des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques luminescentes sont prisées pour le développement de sources laser. Les sources lasers infrarouges, en particulier, sont nécessaires dans de nombreuses applications présentant un enjeu sociétal dans différents domaines : pour les télécommunications via les fibres optiques ; dans le domaine médical pour l'imagerie ou la chirurgie ; dans le domaine militaire pour la visée ou la contre-mesure ; ou encore pour l'élaboration de LiDAR.

Pour être de bons matériaux pour des applications dans le domaine de la photonique, les vitrocéramiques doivent être transparentes et contenir des cristaux répartis de manière homogène dans le volume de la matrice vitreuse. Ces vitrocéramiques transparentes sont considérées comme des substituts aux verres et aux matériaux cristallins pour les applications optiques en raison de leur mise en forme possible en fibres possédant une qualité optique semblable à celle du verre [10]. Les vitrocéramiques hautement transparentes possèdent de meilleures performances mécaniques et en optique active que les verres, notamment grâce à la présence des dopants optiques (ions de transition ou lanthanides) dans les cristallites [11],[12],[13]. Ainsi, ces ions passent d'un environnement amorphe dans le verre à un environnement cristallin dans les vitrocéramiques. En combinant la transparence du verre et les propriétés photoniques des phases cristallines, l'excitation et l'émission lumineuses dans les vitrocéramiques sont actives dans tout le volume de l'échantillon, permettant ainsi de concurrencer la technologie du monocristal très coûteuse et peu modulable au niveau de la mise en forme.

2.3. Transparence dans les vitrocéramiques

Lors de la cristallisation, la transparence d'un verre peut être conservée totalement, partiellement ou être complètement perdue. Trois mécanismes sont à l'origine de l'atténuation de l'intensité de la lumière incidente lors de la traversée d'un matériau : la réflexion, l'absorption et la diffusion [14],[15] (Figure 4). L'intensité transmise peut s'exprimer selon :

$$I = I_0(1 - R)^2 \exp[-(\beta + S)x] \quad \text{avec } R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (\text{Équation 1})$$

I_0 et I sont les intensités lumineuses initiale et transmise, β le coefficient d'absorption linéaire, S le coefficient de diffusion, x la longueur du chemin optique, R la réflexion et n l'indice de réfraction du matériau en supposant une interface verre-air.

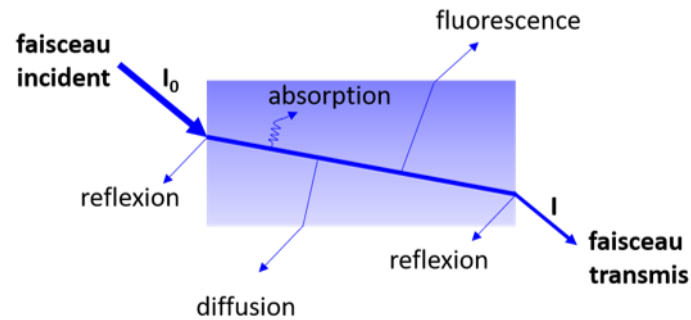


Figure 4. Schéma du parcours d'un faisceau incident dans un matériau transparent.

Remarque : en fonction de la nature du matériau, un phénomène de luminescence (fluorescence ou phosphorescence) peut être observé. Les photons ainsi émis peuvent contribuer à l'intensité du faisceau transmis et du rayonnement diffusé.

Le phénomène de diffusion est le mécanisme prépondérant dans la transparence des vitrocéramiques. La réflexion et l'absorption sont limitées et principalement dépendantes de la nature chimique des systèmes étudiés. Deux types de diffusion élastique de la lumière sont considérés dans les vitrocéramiques selon la taille des particules (cristallites) : la diffusion de type Mie [16] et la diffusion de type Rayleigh [17] (Figure 5).

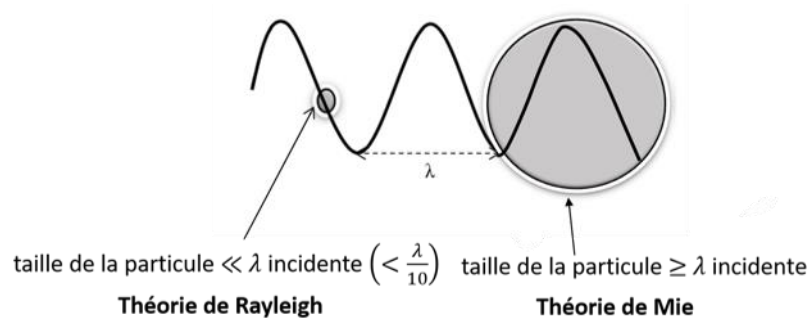


Figure 5. Schéma représentant les théories de la diffusion de Rayleigh et de Mie.

Modèle de Mie

La diffusion de type Mie s'applique dans le cas où la taille des particules est grande devant les longueurs d'onde incidentes (cas des particules microniques). Dans ce modèle, la diffusion augmente avec l'augmentation de la taille des cristallites. Cette théorie n'est quantitative que dans le cas de particules sphériques.

Modèle de Rayleigh

Les vitrocéramiques transparentes sont bien souvent composées de cristaux nanométriques [18]. Ainsi, la diffusion de type Rayleigh s'applique dans le cas de cristallites ayant des diamètres nettement inférieurs (au moins 10 fois) aux longueurs d'onde incidentes. Le modèle de Rayleigh est décrit par la loi :

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

Avec I l'intensité de la lumière diffusée, I_0 l'intensité de la lumière incidente, θ l'angle de diffusion, r le rayon des particules, L la distance entre deux particules diffusantes et M le rapport entre l'indice de réfraction des particules et celui de la matrice. Ainsi, pour obtenir une diffusion négligeable, l'une des deux conditions suivantes doit donc être vérifiée :

Soit $M \sim 1$: le rapport d'indice de réfraction entre le verre et la phase cristallisée doit être proche de 1 (indices du cristal et du verre très voisins). Il est également nécessaire que le matériau soit isotrope optiquement (pas de biréfringence) et ne présente pas de fluctuation d'indice ;

Soit $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$: la taille des cristallites doit être beaucoup plus petite que la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

Afin d'assurer la transparence d'une vitrocéramique il est donc nécessaire de choisir judicieusement la composition du système dont dépendra l'indice de réfraction induisant la réflexion et l'absorption atomique. La vitrocéramique doit également comporter soit des cristallites de taille bien inférieure à la longueur d'onde incidente, soit une variation négligeable des indices de réfraction de la phase cristalline (isotrope) et de la matrice vitreuse.

Afin de mieux décrire et quantifier la diffusion dans les vitrocéramiques transparentes, on utilise généralement la notion de turbidité. Utilisée au départ pour caractériser des particules en suspension dans un liquide et responsables d'une atténuation de sa transparence, la turbidité s'avère être un modèle en meilleur accord avec les mesures réalisées sur les vitrocéramiques, permettant notamment de prédire la taille des cristaux. Hopper proposa le premier un modèle expliquant la turbidité [19]. Puis Hendy a amélioré ce modèle pour les vitrocéramiques en considérant que leur structure était à deux phases [14]. L'équation décrivant la turbidité τ (m^{-1}) d'une vitrocéramique qu'il proposa est la suivante :

$$\tau = \frac{14}{15\pi} \varphi(1 - \varphi)k^8 r^7 \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}}\right)^2 \text{ (Équation 3)}$$

Avec φ : fraction volumique des particules, k : vecteur d'onde de la lumière incidente ($k = 2\pi/\lambda$), r : rayon des cristallites, Δn : différence d'indice entre les deux phases, \bar{n} : indice de réfraction du milieu.

Pour une longueur d'onde incidente λ donnée, c'est-à-dire pour un k fixé, le facteur prépondérant régissant la turbidité est le rayon r des cristallites. Cependant, la taille des cristallites peut avoir une influence moindre sur la transparence de la vitrocéramique, comme le montrent les travaux publiés par Berthier *et al.* [20]. Ils ont obtenu des vitrocéramiques transparentes du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ avec une fraction cristallisée volumique pouvant atteindre 97% avec des tailles de cristallites comprises entre 5 et 7 μm (Figure 6). Ce maintien de la transparence de la vitrocéramique dans le visible formé est expliqué par une variation continue et simultanée de la composition des phases amorphe et cristalline durant le phénomène de cristallisation, réduisant ainsi fortement la différence d'indice de réfraction entre les deux phases.

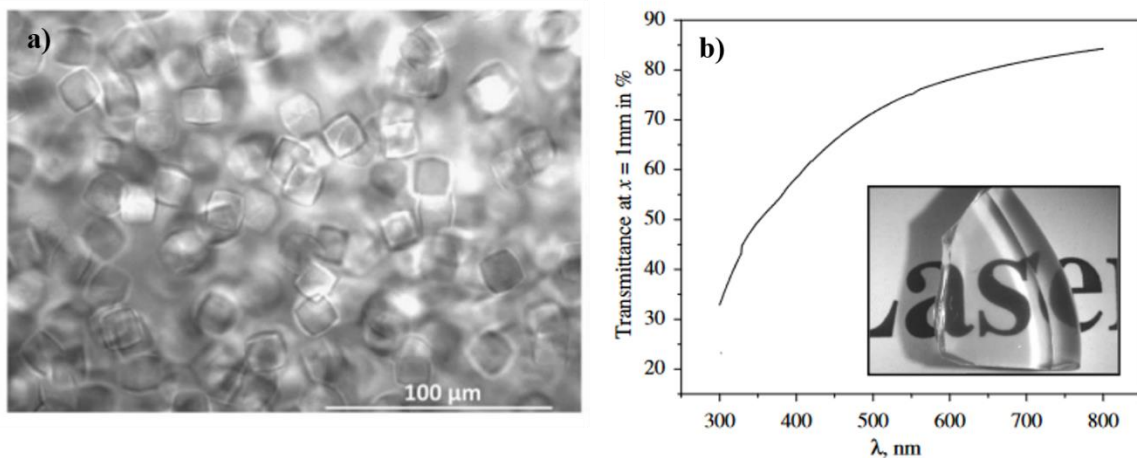


Figure 6. Micrographie optique montrant la morphologie cubique des cristaux présents dans la vitrocéramique du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ [20].

3. Procédés d'élaboration des vitrocéramiques

L'élaboration d'une vitrocéramique peut se faire par différentes voies :

- par la voie conventionnelle : la dévitrification,
- par le procédé sol-gel
- par photothermie ou photogravure,
- par la méthode « frozen sorbet »,
- par dispersion de cristaux au sein d'une matrice, soit par fusion-trempe, soit par frittage SPS.

Toutes ces voies de synthèses vont être détaillées, en particulier la méthode par dispersion de cristaux dans une matrice vitreuse, qui est la voie sélectionnée pour cette étude.

3.1. La dévitrification

La dévitrification est la méthode de synthèse des vitrocéramiques la plus répandue. C'est pourtant ce phénomène que l'on cherche à éviter lors de la synthèse d'un verre au cours du refroidissement du liquide. En effet dans ce cas, la cristallisation se produit dans le volume et n'est pas contrôlée. Il devient alors impossible de maîtriser les propriétés de la vitrocéramique formée. C'est la raison pour laquelle le choix de la matrice vitreuse se porte généralement vers des compositions stables face à la cristallisation i.e. possédant un $\Delta T = T_C - T_g$ supérieur à 100°C. L'élaboration d'une vitrocéramique s'effectue généralement en deux temps : la matrice vitreuse est d'abord synthétisée et mise en forme, puis un traitement thermique est appliqué afin d'initier la cristallisation. La cristallisation est une transformation hétérogène comprenant également deux étapes : la nucléation et la croissance.

Le traitement thermique appliqué pour induire la cristallisation peut se faire en une ou deux étapes.

3.1.1. Procédé de cristallisation en deux étapes

Le premier traitement thermique correspond à l'étape de nucléation et est effectué autour de T_N , température classiquement légèrement supérieur à T_g et correspondant au maximum de vitesse de nucléation (Figure 7). Il est possible d'ajouter des agents nucléants dans la matrice vitreuse afin de favoriser la nucléation.

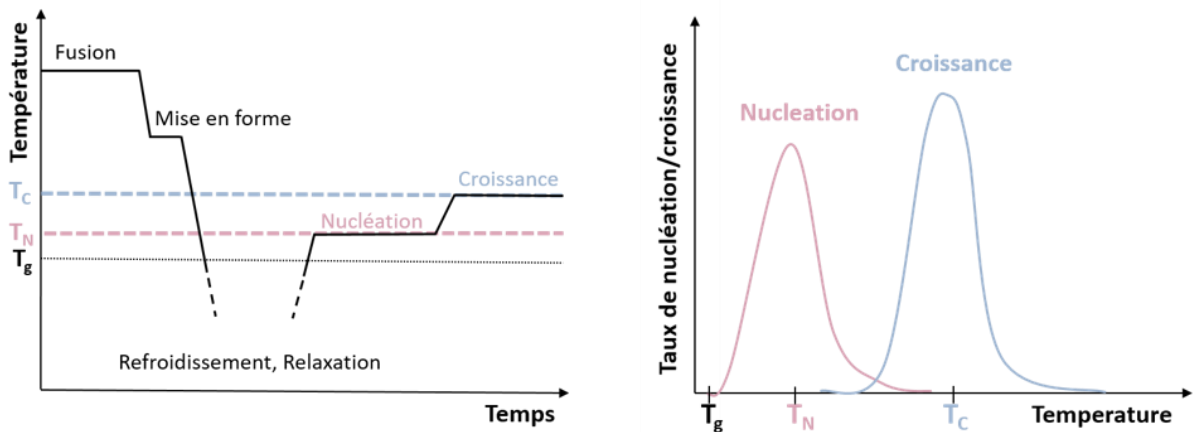


Figure 7. Procédé traditionnel d'élaboration d'une vitrocéramique en deux étapes après mise en forme et refroidissement du verre (gauche). Les courbes schématiques des vitesses de nucléation et de croissance des cristaux en fonction de la température montrent peu de recouvrement (droite) [21].

Le deuxième traitement thermique correspond à l'étape de croissance des germes et est effectué à plus haute température autour de T_C , température correspondant au maximum de vitesse de croissance cristalline. Ce procédé en deux étapes est utilisé lorsque les courbes des vitesses de nucléation et de croissance, en fonction de la température, ont un faible recouvrement. Il est privilégié lorsqu'on souhaite obtenir une grande quantité de cristaux.

L. M. Marcondes *et al.* [22] ont par exemple utilisé le procédé de cristallisation en deux étapes (nucléation à 925 °C pendant 30 minutes et croissance à 940 °C pendant 2 heures) à partir du verre $49,7\text{NaPO}_3-50\text{Ta}_2\text{O}_5-0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$ afin d'obtenir la phase cristalline $\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ pour des applications dans le domaine de la photonique. Une image obtenue au TEM (Figure 8) en champ clair montre des nanocristaux de forme sphérique qui sont dispersés de manière homogène dans la matrice vitreuse. Les diamètres des nanocristaux obtenus sont d'environ 11 ± 2 nm.

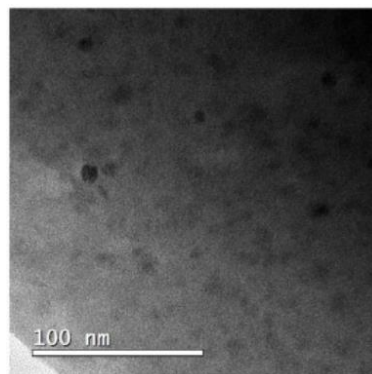


Figure 8. Image TEM d'une vitrocéramique élaborée par une cristallisation en deux étapes du verre $49,7\text{NaPO}_3-50\text{Ta}_2\text{O}_5-0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$ [22].

3.1.2. Procédé de cristallisation en une étape

Le procédé de cristallisation en une étape est utilisé lorsque les courbes des vitesses de nucléation et de croissance se recouvrent. La nucléation et la croissance sont donc réalisées au cours d'un seul traitement thermique à T_{NC} , température correspondant à la vitesse optimale de nucléation/croissance (Figure 9).

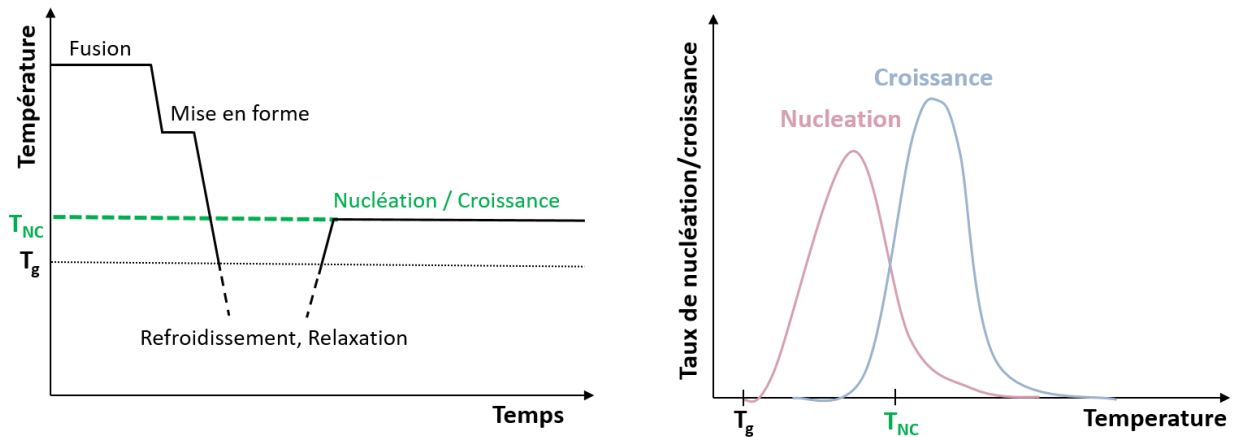


Figure 9. Procédé d'élaboration d'une vitrocéramique en une seule étape, préféré dans le cas d'un fort recouvrement des courbes de vitesse de nucléation et de croissance [21].

S. Zhao *et al.* [23] ont par exemple utilisé le procédé de cristallisation en une étape à $T_c = 812^\circ\text{C}$ pendant 1h pour obtenir une vitrocéramique à partir du système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Une image MEB de la vitrocéramique est présentée sur la Figure 10. La phase cristalline principale diopside $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ présente des grains de l'ordre de $2\mu\text{m}$ et la phase cristalline secondaire spinelle $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ présente des grains d'environ $0,5\mu\text{m}$. Les deux phases sont uniformément réparties dans la phase vitreuse.

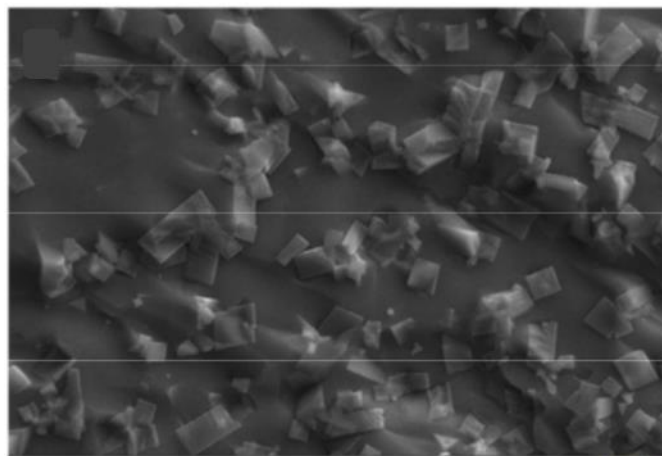


Figure 10. Image MEB d'une vitrocéramique du système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ élaborée par une cristallisation en une étape [23].

3.2. La dévitrification spinodale

La dévitrification spinodale consiste à modifier lentement la composition du verre jusqu'à l'obtention de deux phases distinctes dont l'une des deux cristallise généralement sous forme dendritique avec des cristallites interconnectées [24]. La partie cristallisée représente généralement plus de 70% du volume total du matériau. Le matériau obtenu a une structure spongieuse, diminuant sa transparence.

La dévitrification spinodale d'un verre est bien distincte du procédé de dévitrification décrit ci-dessus et conduit à des vitrocéramiques de morphologie différente illustrées sur la Figure 11.

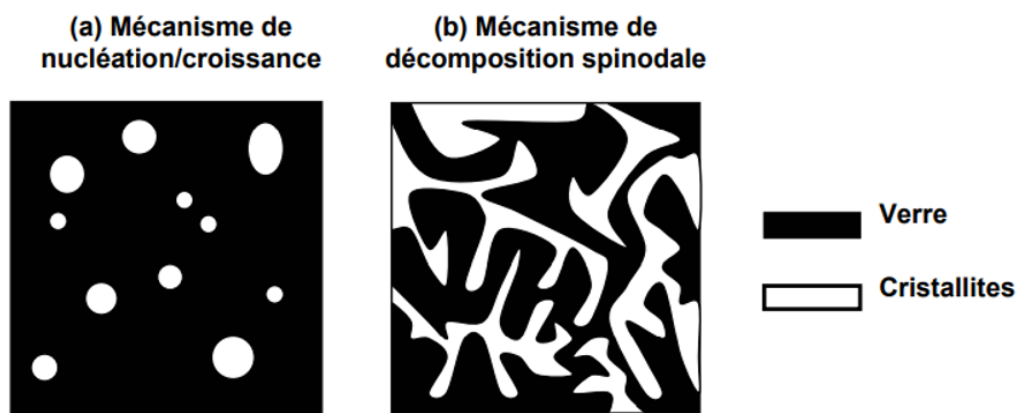


Figure 11. Représentation de la morphologie d'une vitrocéramique résultant : (a) d'un processus de nucléation/croissance, (b) d'une décomposition spinodale [25].

Dans le cas d'une dévitrification spinodale, les domaines de compositions sont plus étendus. Si la phase vitreuse demeure interconnectée sur l'ensemble du matériau, le domaine cristallisé est presque aussi prépondérant et intimement intégré au milieu vitreux.

A. Mortier *et al.* [26] ont par exemple réalisé une dévitrification spinodale à partir du verre 68,6ZrF₄-18,4LaF₃-5AlF₃-5GaF₃-3ErF₃ (mol%), appelé ZAGLE, pour obtenir la phase cristallisée BaF₂-ZrF₄. La morphologie finale de la séparation de phases observée sur la micrographie TEM (Figure 12) montre un matériau principalement cristallin avec une phase vitreuse remplissant l'espace entre les cristallites.

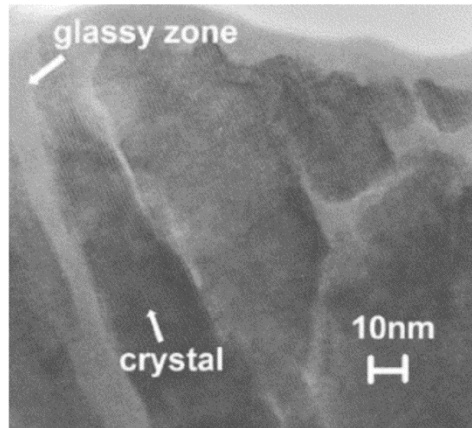


Figure 12. Micrographie TEM d'une vitrocéramique ZAGLE après 6 heures à 450°C [26].

3.3. Procédé sol-gel

La voie sol-gel est une méthode alternative intéressante pour certaines compositions réfractaires pour lesquelles la vitrification est difficile en raison de la très haute température de fusion à atteindre et des problèmes de dévitrification lors de la trempe. La méthode sol-gel permet ainsi d'obtenir le précurseur vitreux sous forme de poudre ou de monolithe [27],[28].

En 2019, Natalia Pawlik *et al.* [29] ont étudié des vitrocéramiques obtenues par voie sol-gel contenant des nanocristaux $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ pour des applications de photoluminescence rouge-orange. La synthèse s'effectue dans un premier temps en laissant agiter 30 minutes un mélange de tétraéthoxysilane (TEOS), d'éthanol, d'eau et d'acide acétique afin de réaliser la réaction d'hydrolyse. En parallèle, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ sont dissous dans l'eau et l'acide trifluoroacétique (TFA). Dans un deuxième temps, les solutions obtenues sont introduites dans du tétraéthoxysilane hydrolysé (TEOS) et mélangées pendant 60 minutes supplémentaires. Les sols sont ensuite séchés à 35°C pendant sept semaines pour former des xérogels transparents et incolores. L'obtention des vitrocéramiques contenant des nanocristaux de CaF_2 se fait par traitement thermique des xérogels à 350°C pendant 10 heures. Les matériaux vitrocéramiques obtenus sont ensuite refroidis à température ambiante. La formation de nanocristaux de CaF_2 au cours du processus de traitement thermique a été confirmée par diffraction des rayons X et par microscopie TEM (Figure 13). Enfin, les spectres de luminescence et les courbes de décroissance indiquent que les ions Eu^{3+} ont bien été introduits dans les nanocristaux de CaF_2 au cours du processus de céramisation contrôlée 350°C.

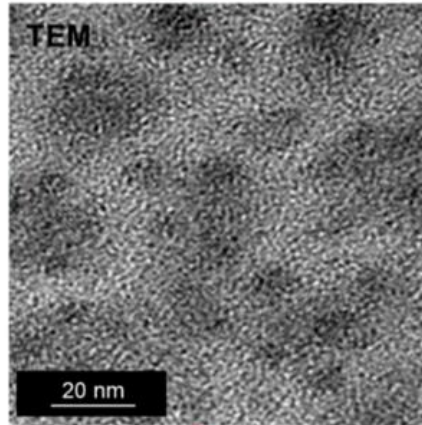


Figure 13. Image TEM de nanocristaux $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ dispersés dans un hôte sol-gel amorphe [29].

D'autres phases cristallines ont été précipitées en suivant le même protocole : $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ avec un diamètre moyen de 15,4 nm [30], $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ avec un diamètre moyen de 11,4 nm [31], $\text{GdF}_3:\text{Tb}^{3+}$ et $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ avec un diamètre moyen de 10 nm et 6 nm respectivement [32], $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ avec un diamètre moyen de 10,8 nm [33].

Les limites de cette technique sont les coûts élevés des matières premières, des temps de synthèse longs et des problèmes de porosité dans la vitrocéramique finale.

3.4. Cristallisation par photothermie/photogravure

Le principe de la cristallisation par photothermie (ou photogravure) consiste à induire la nucléation par exposition sous un rayonnement UV ou laser. Un recuit au-dessus de la T_g est ensuite réalisé afin de faire croître les cristaux dans le matériau [34],[35]. La croissance des cristaux peut également avoir lieu lors de l'irradiation sans recuit [36].

Cette technique offre la possibilité de contrôler le design de la vitrocéramique dans les trois dimensions de l'espace en focalisant le laser à la profondeur souhaitée puis en effectuant un balayage selon le chemin désiré dans le matériau [37]. Ce procédé a par exemple été réalisé sur un verre FOTURAN appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O-CeO}_2$ à partir duquel la phase cristalline métasilicate de lithium Li_2SiO_3 a été obtenue. La Figure 14 montre une image MEB de l'échantillon gravé.

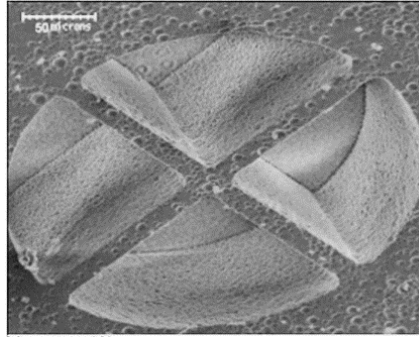


Figure 14. Image MEB d'une vitrocéramique obtenue par photogravure [37].

La surface des pièces présente de nombreux cratères où se forment les cristallites. Leurs diamètres sont de l'ordre de quelques microns. La surface de la région cristallisée obtenue est plus lisse que celle de la région non cristallisée.

3.5. La méthode « frozen sorbet »

T. Nakanishi et S. Tanabe ont développé en 2009 [38] une technique d'élaboration de vitrocéramiques composites en une seule étape appelée « Frozen sorbet ». 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 des cristaux $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ de l'ordre de 20 à 40 μm . Un traitement thermique est ensuite effectué pour précipiter les cristaux $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Ces deux phases cristallines $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ et $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ sont reconnues comme étant de bons hôtes pour l' Eu^{2+} pour l'émission verte [39], [40] et l'émission rouge [41] respectivement.

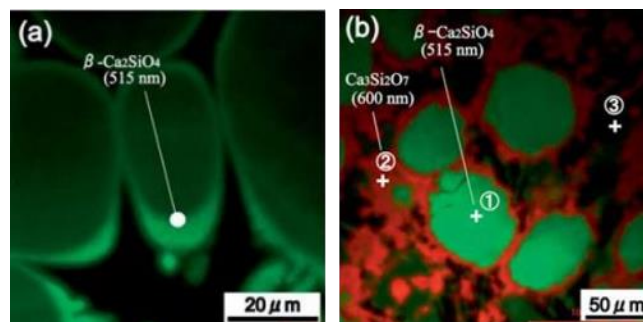


Figure 15. Images de cartographie de la cathodoluminescence : émission à 515 nm de la vitrocéramique obtenue après la trempe (a) et émissions à 515 nm et 600 nm de la vitrocéramique après un traitement thermique à 1050°C (b) [38].

Deux bandes d'émission situées à 515 nm et 600 nm ont été observées avec les images de cartographie de cathodoluminescence ainsi que par photoluminescence (Figure 15). L'émission à

515 nm est due aux cristaux β -Ca₂SiO₄:Eu²⁺ tandis que l'émission à 600 nm est due aux cristaux Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺.

Les résultats de diffraction des rayons X ont également montré que l'augmentation de la température du traitement thermique avait pour conséquence la diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase β -Ca₂SiO₄:Eu²⁺ et l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction de la phase Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺. La nature et la quantité des cristaux précipités étant ainsi dépendantes de la température du traitement thermique, l'étude a montré qu'il était possible de contrôler le ratio d'intensité entre les émissions à 515 nm et 600 nm et ainsi obtenir l'émission de lumière blanche.

En 2010, Ueda *et al.* [42] ont appliqué cette méthode pour synthétiser des vitrocéramiques avec une phase de rubis monophasique (α -Al₂O₃:Cr³⁺). Il est difficile d'obtenir l'oxyde d'aluminium monophasique dans une matrice vitreuse avec la méthode traditionnelle de traitement thermique car les ions Al³⁺ réagissent facilement avec les autres éléments et peuvent former d'autres composés. En revanche, avec la méthode « Frozen sorbet », les composés sont fondus à 1550°C à l'exception de Al₂O₃ (température de fusion de 2050°C) et la vitrocéramique comprenant le verre et les cristaux Al₂O₃ est obtenue en accord avec les fractions molaires et massiques du diagramme de phases de l'équilibre binaire.

En 2011, Nakanishi *et al.* [43] ont élaboré, via la même approche, des vitrocéramiques dans le système SrO-Al₂O₃-B₂O₃ contenant des cristaux SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺, de l'ordre de 40µm, figés dans la phase vitreuse lors de la trempe du mélange. L'étude a montré que les cristaux SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ présentent d'excellentes propriétés de phosphorescence persistante ainsi que des spectres d'excitation améliorés par rapport aux luminophores préparés en utilisant une réaction à l'état solide conventionnelle.

Cette technique offre la possibilité d'élaborer des vitrocéramiques difficiles à réaliser par les procédés classiques en raison de leur température de cristallisation élevée.

3.6. L'incorporation de cristaux dans les verres

Les méthodes d'élaboration des vitrocéramiques par cristallisation d'un verre parent présentent plusieurs inconvénients. Premièrement, il est difficile de contrôler la composition des particules précipitées car la nature de la phase cristalline est limitée par la composition du verre parent [44]. Ensuite, il est difficile de contrôler la structure et la taille des nano/microcristaux contenant des terres rares ainsi que de l'homogénéité dans la matrice vitreuse [45]. De plus, la

cristallisation peut être favorisée à la surface ou à certains endroits dans le matériau [46]. Enfin, certaines phases cristallines présentant un intérêt particulier pour le domaine de la photonique, entre autres, ne peuvent pas être cristallisées à partir de toutes les matrices vitreuses ou bien la cristallisation de la matrice vitreuse peut amener à la formation de plusieurs phases. C'est le cas par exemple de la phase YNbO_4 obtenue par cristallisation d'un verre de lithium aluminosilicate dopé avec des oxydes d'yttrium, de niobium et d'holmium. La cristallisation du verre a également amené à la formation des phases β -spodumene et β -quartz [47].

Par conséquent, certaines méthodes d'élaboration de vitrocéramiques par incorporation directe de particules dans une matrice de verre ont été développées pour pallier les inconvénients de la méthode traditionnelle de dévitrification. Les particules cristallines peuvent ainsi être ajoutées au verre en fusion avant la trempe (méthode de dopage direct avec une étape de fusion) ou bien le verre et les particules peuvent être synthétisés séparément et le mélange des deux poudres résultantes est refondu et trempé (méthode de dopage direct avec deux étapes de fusion). Pour la méthode avec deux étapes de fusion, une étape de mélange des poudres de verre avec les cristaux est parfois effectuée au broyeur planétaire avant de refondre et tremper et le mélange dans le but d'homogénéiser les poudres. Avec cette approche, les particules cristallisées sont préparées séparément et ensuite ajoutées au verre pour former un matériau composite, de sorte que la phase cristalline peut être contrôlée indépendamment de la composition du verre.

3.6.1. Dopage direct avec deux étapes de fusion

L'élaboration de vitrocéramique par incorporation de cristaux a été réalisée pour la première fois en 1993 par Komatsu *et al.* [48]. Ces auteurs ont dans un premier temps essayé de synthétiser des verres transparents à base de TeO_2 contenant des cristaux de KNbO_3 par traitement thermique de divers verres du système $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ mais ils ont constaté que les cristaux de KNbO_3 n'étaient pas facilement précipités à partir des verres obtenus (ces résultats n'ont pas été publiés). Ils ont donc développé une nouvelle méthode pour la fabrication de verres transparents à base de TeO_2 contenant des cristaux ferroélectriques de KNbO_3 . Les cristaux ont été préparés par une méthode conventionnelle de frittage de poudres et ont été incorporés (15 % massique) dans des verres du système $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ en ajustant la température et le temps de dispersion des cristaux de KNbO_3 . Les échantillons obtenus, refondus pendant moins de 4 minutes, étaient opaques et les échantillons refondus pendant plus de 4,5 minutes étaient clairement transparents (Figure 16). Comme le montre la Figure 16, la dissolution des particules dépend fortement de la composition du verre.

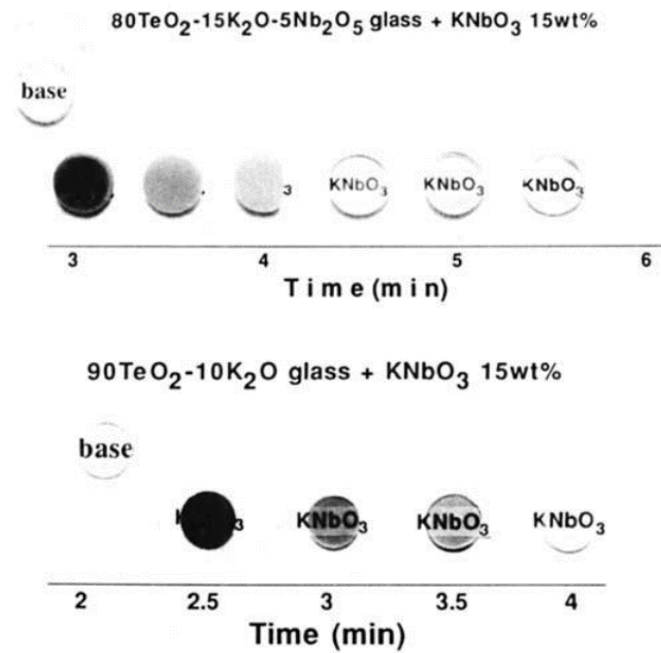


Figure 16. Photographies des échantillons obtenus par fusion-trempe des mélanges de poudres de verres à base de TeO_2 et de cristaux de KNbO_3 (15 % massique) à 900°C [48].

D'après les auteurs, la quantité de cristaux de KNbO_3 présents dans les échantillons transparents pourrait être faible mais le taux de dissolution n'a pas été étudié. Les auteurs ont également reporté un changement dans la forme des cristaux une fois incorporés dans le verre.

Dans une seconde étude en 1996, ces auteurs ont incorporé des cristaux LiNbO_3 de moins de $37 \mu\text{m}$ (15% massique) dans le système $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. L'étude a révélé une forte dissolution avec cristaux LiNbO_3 de $5\text{-}10 \mu\text{m}$ après incorporation dans le verre. Cette dissolution dépend du ratio $\text{Li}_2\text{O:Nb}_2\text{O}_5$. L'étude indique également la transformation de la phase KNbO_3 en LiNb_3O_8 lorsque ce ratio est égal à 1. La quantité maximale de cristaux de LiNbO_3 restant dans le verre transparent après incorporation était d'environ 7 % massique.

Plus récemment, cette méthode a par exemple été utilisée pour incorporer des particules oxydes (YAG dopé Ce^{3+} ; des particules oxydes dopées à l'argent et à l'erbium ; des nanoparticules d'oxyde d'étain dopées à l'antimoine et des particules $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) dans des verres de tellurites ou de borophosphate de sodium [49], [50], [51], [52]. Ces études ont montré que selon les systèmes étudiés, la distribution des particules n'est pas toujours homogène et une disparition progressive des particules est observée due à une forte réactivité verre/particules. Par exemple, la taille des cristaux $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ est réduite de $18,3 \mu\text{m}$ à $14 \mu\text{m}$ lorsque le mélange avec un verre du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est porté à fusion à 520°C pendant 10 minutes [51].

En 2014, J. Massera *et al.* [52] ont incorporé des microparticules phosphorescence de type $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ dans des matrices vitreuses phosphates appartenant aux systèmes $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ et $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-SrO}$. La synthèse a été effectuée à 1000°C pendant 10 minutes. La survie des particules a été contrôlée par le suivi de leur luminescence persistante. Les matériaux obtenus présentaient une durée d'émission relativement longue : la luminescence verte était toujours observable après 35 minutes, ce qui indiquait la présence résiduelle de l'aluminat de strontium cristallisé dans le milieu (Figure 17).

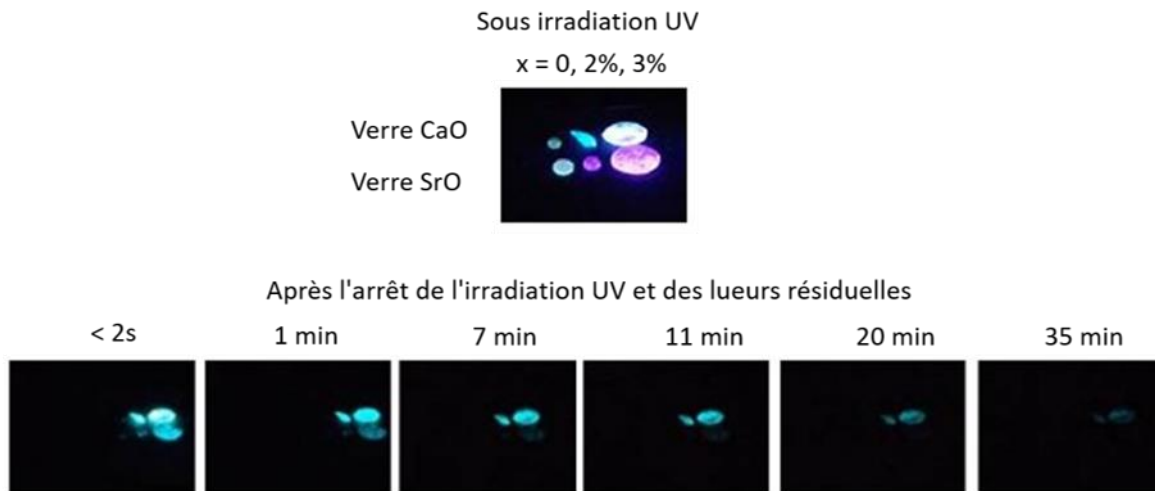


Figure 17. Images des verres CaO et SrO observés sous irradiation UV et après arrêt de l'irradiation UV (x donne la quantité de microparticules en % massique) [52].

En revanche, la luminescence des premières vitrocéramiques obtenues n'était pas homogène en raison d'une distribution inégale des microparticules dans le verre. L'analyse des matériaux obtenus par SEM/EDXA a permis de déterminer la taille des particules qui est de l'ordre de 60-100 μm . Ces dernières jouent également le rôle de site de cristallisation hétérogène de cristaux de phosphate de calcium se présentant sous forme de fine couche de 3 μm autour des microparticules.

En 2018, J.R. Orives *et al.* [53] ont incorporé des nanoparticules magnétiques $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ dans la matrice vitreuse $60\text{SbPO}_4\text{-30ZnO-10PbO}$. Les particules CdFe_2O_4 de 3,9 nm en moyenne, ont dans un premier temps été synthétisées par coprécipitation puis protégées par une couche de silice. Dans un second temps, le verre $60\text{SbPO}_4\text{-30ZnO-10PbO}$ (SPZ) a été synthétisé par la méthode traditionnelle de fusion-trempe. Enfin, le verre et les particules avec différents pourcentages massiques ont été mélangés pour assurer l'homogénéité et le mélange de poudres obtenu a été porté à fusion à 1100°C pendant 7 minutes puis coulé et recuit à 340°C pendant 2h. Les vitrocéramiques obtenues étaient totalement transparentes et visuellement homogènes.

Cependant, pour les compositions contenant des concentrations supérieures à 3,0 % massique de nanoparticules, la cristallisation totale des échantillons était observable, indiquant que la limite des nanoparticules supportées par la matrice SPZ est comprise entre 2,5 et 3,0 % massique. L'incorporation des particules dans la matrice vitreuse a été confirmée par les images TEM (Figure 18), cependant elle ne s'est pas produite de manière homogène à l'échelle nanométrique.

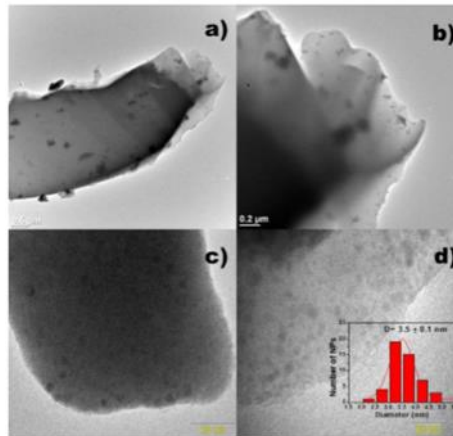


Figure 18. Images TEM de différentes régions a), b), c), d) de la vitrocéramique SPZ-2.5CdSiNPs. L'encadré en d) montre l'histogramme fait à partir des images TEM c) et d) [53].

Après incorporation dans la matrice vitreuse, les nanoparticules présentaient un diamètre moyen de 3,5 nm indiquant que l'enrobage de silice a été efficace pour protéger les nanoparticules lors de la fusion à haute température. Cependant, la diminution de taille des nanoparticules a été expliquée par le faible nombre de nanoparticules dans le verre, et aussi par une éventuelle dissolution de la couche de silice sur les bords des agglomérats, entraînant ainsi la dissolution d'une partie des nanoparticules. Des images MEB ont pu mettre en évidence des agglomérats de tailles et de formes différentes, concentrés dans certaines régions des échantillons. De plus, la topographie des échantillons a pu être obtenue par AFM et a révélé la présence de différentes tailles d'agglomérats contenant les nanoparticules (30 nm à 0,3 μm) dispersés uniformément sur le verre. L'analyse des spectres Raman obtenus pour chaque vitrocéramique a montré que les positions des bandes restent constantes et aucune preuve n'a révélé que l'ajout des particules modifie la structure du verre. Concernant la transmission, l'étude indique que celle-ci diminuait avec l'augmentation du pourcentage massique de particules ajoutées. En effet, la diminution de la transmittance est due à la diffusion de la lumière provenant de la présence d'agglomérats. Plus le pourcentage de nanoparticules est élevé, plus les agglomérats sont importants et, par conséquent, plus la transmission des verres est faible. Enfin, ces travaux ont montré que l'énergie de la bande interdite (Band Gap) diminuait avec l'augmentation du pourcentage

massique des particules. Cela peut être attribué au fait que les nanoparticules et les ions fer introduisent de nouveaux niveaux d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction de la matrice, ce qui montre que le band gap du verre SPZ est fortement sensible à la présence de ces particules.

En 2019, A.S. Asyikin *et al.* [54] ont utilisé la même méthode pour incorporer des nanoparticules Sm_2O_3 dans le système vitreux $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Le mélange des particules et de la poudre de verre a été porté à fusion à 1050°C pendant 3h puis trempé et recuit à 400°C pendant 2h. La présence des particules dans le matériau composite a été confirmée par une analyse TEM haute résolution cependant la taille des particules qui était de 15-30 nm avant la synthèse était de 72 nm après incorporation dans le système vitreux (Figure 19).

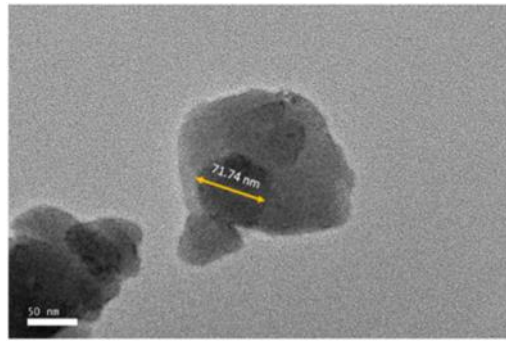


Figure 19. Images TEM-HR de la vitrocéramique $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ NPs [54].

Les auteurs ont expliqué ce résultat par la dissolution partielle des particules ayant pour conséquence le dépôt de petites particules sur des particules de plus grande taille donnant lieu au processus du mûrissement d'Oswald qui crée des agglomérats de particules.

Un résultat similaire a été obtenu en 2019 par M. N. Azlan *et al.* [55] avec l'élaboration de vitrocéramiques par incorporation de nanoparticules Er_2O_3 dans le système vitreux $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. De façon similaire, les précurseurs du verre ont été mélangés avec les particules et le mélange a été porté à fusion à 900°C pendant 2h. Après analyse des vitrocéramiques au TEM, les particules observées étaient de l'ordre de 28 nm tandis que les particules avant incorporation dans le verre présentaient une taille de l'ordre de 18 nm, ce qu'ils ont également relié au processus de mûrissement d'Oswald.

En 2019, S.A. Umar *et al.* [56] ont synthétisé des vitrocéramiques en incorporant des nanoparticules Er_2O_3 dans une matrice silicate borotellurite appartenant au système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pour des applications dans les amplificateurs à fibre dopée erbium (EDFA). Le mélange contenant les précurseurs du verre et les nanoparticules a été mélangé sous agitation pour

assurer son homogénéité avant d'être chauffé à 400°C pendant 1h afin d'éliminer l'humidité, puis à 900°C pendant 1h30 et enfin les matériaux ont été recuit à 400°C pendant 1h. Les caractérisations au TEM ont montré différentes formes, tailles et distribution des particules (Figure 20). Des tailles de particules allant de 26 nm à 202 nm ont été mesurées indiquant la présence d'agglomérats de particules. De plus, les spectres d'émission des matériaux obtenus présentent des bandes d'émission larges signifiant qu'une partie des ions erbium sont en environnement amorphe et non cristallisé indiquant une dissolution des particules.

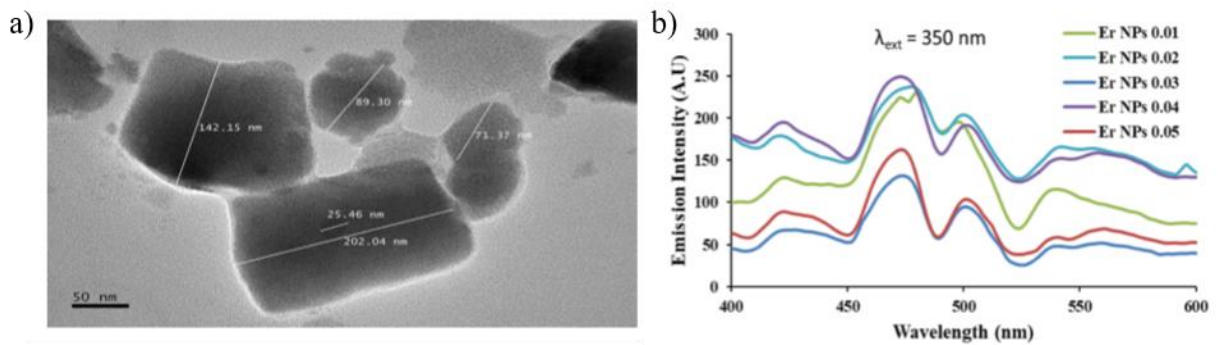


Figure 20. Images TEM (a) et spectres d'émission (b) des vitrocéramiques obtenues suite à l'incorporation de nanoparticules Er_2O_3 dans une matrice silicate borotellurite $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [56].

D'autres études ont porté sur la synthèse de verres contenant des particules d'oxyde de fer et présentant une taille moyenne de 70 nm. Après la synthèse, les nanoparticules observées au microscope électronique en transmission (TEM) présentaient une taille moyenne de 26 nm [57], [58],[59].

Farag et Marzouk [60] ont quant à eux incorporé des nanoparticules NiO de 70nm synthétisées par sonochimie (grâce à l'énergie acoustique des ultrasons) dans des verres de sodium zinc borate, tandis que Chen *et al.* [61] ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de fer d'environ 15 nm et les ont incorporées dans des verres de borate et de germanate. Ces études n'ont pas mentionné la taille et la forme des nanoparticules après le processus de fusion-trempe.

3.6.2. Dopage direct avec une étape de fusion

La méthode de dopage direct avec une étape de fusion implique tout d'abord la fusion des précurseurs de verre sans les particules pour obtenir un verre fondu homogène. Ensuite, la température est abaissée pour avoir une viscosité optimale du verre fondu afin de pouvoir disperser les particules et couler le verre dans un moule. À cette température, appelée température de dopage, les particules sont ajoutées et mélangées au verre fondu. Après un court laps de temps (palier), pour permettre la dispersion homogène des particules dans le verre fondu, le mélange est trempé et recuit. Un exemple de cycle thermique appliqué pour cette méthode est schématisé sur la Figure 21. Pour éviter la décomposition des particules tout en les dispersant de manière homogène dans le verre, les paramètres de dopage tels que la température de dopage et la durée du palier doivent être optimisés. La température de dopage doit être inférieure au point de dissolution des cristaux. La matrice vitreuse doit être choisie de façon à ce que les cristaux puissent être dispersés sans être décomposés. De plus, afin d'éviter la cristallisation lors de l'ajout des cristaux, la matrice vitreuse hôte doit être stable face à la cristallisation, i.e. posséder un ΔT supérieur à 100°C ($\Delta T = T_x - T_g$).

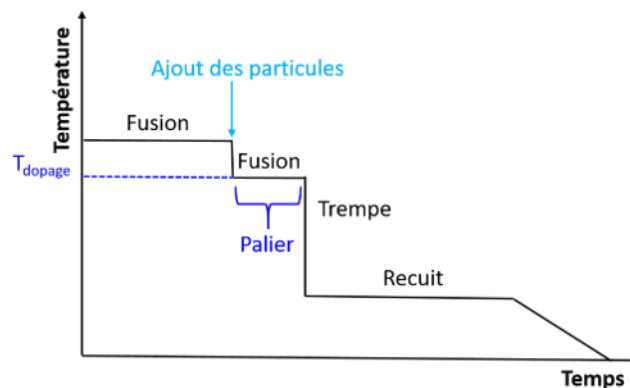


Figure 21. Cycle thermique de préparation d'une vitrocéramique selon la méthode de dopage direct.

La méthode de dopage direct avec une étape de fusion a été utilisée pour la première fois pour incorporer des nanodiamants dans des verres de tellurite. Les spectroscopies Raman et de photoluminescence ont confirmé la présence de nanodiamants dans le verre mais une agrégation des nanodiamants a été observée et leur taux de survie s'est avéré être de 1-6% [62],[63]. Cette valeur augmente jusqu'à (30-60 vol%) pour les nanocristaux de $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ dans des systèmes similaires [64]. En effet, en 2016, J. Zhao *et al.* [64] ont incorporé des cristaux $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ dans le système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (verre TZN) avec une température de dopage de 577°C et un palier de 5 minutes. La survie des particules a été identifiée par la comparaison des spectres

d'up-conversion du verre TZN :Er³⁺, du verre dopé avec les nanocristaux LiYF₄ :Yb, Er et des nanocristaux LiYF₄ :Yb, Er en suspension sous excitation laser à 980 nm (Figure 22).

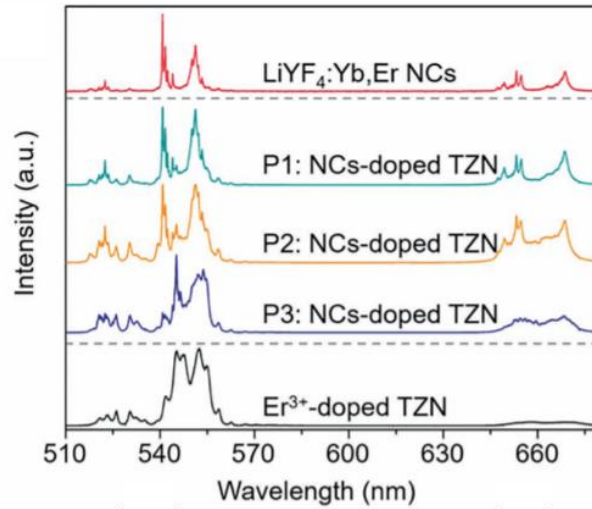


Figure 22. Spectres de « upconversion » normalisés des nanocristaux LiYF₄:Yb,Er NCs en suspension (spectre rouge), du verre TZN dopé Er³⁺ (spectre noir) et des verres TZN dopés par 170ppm de nanocristaux LiYF₄:Yb,Er à différents endroits (spectres vert, jaune et bleu) [64].

Le spectre d'émission de la vitrocéramique obtenue présentant la même structure fine que le spectre d'émission des nanocristaux en suspension, la survie des particules dans le matériau a été confirmée. Cependant, cette survie n'est pas totale et une dissolution partielle a été démontrée en récupérant les spectres d'émission du matériau composite à différents endroits. En effet, une partie des ions Er³⁺ est intégrée dans le réseau amorphe du verre (bandes d'émission) au lieu du réseau cristallin de LiYF₄ (raies d'émission fines).

Ce procédé a également été appliqué à des systèmes de verre phosphates dans lesquels différents types de particules ont été ajoutés au verre en fusion : NaYF₄ dopées Er³⁺,Yb³⁺, CaAl₂O₄ dopé Eu²⁺,Nd³⁺, SrAl₂O₄ dopé Eu²⁺,Dy³⁺ et des particules TiO₂, ZnO et ZrO₂ dopées à l'erbium [65], [66],[67],[68]. Dans ces études, le contrôle de la survie des particules cristallisées dans le matériau final a été effectué par l'analyse de différents critères : l'évolution de l'intensité de luminescence émise, la distribution spectrale de la luminescence des terres rares ou les durées de vie.

En 2018, N. Ojha *et al.* [65] ont incorporé des microparticules CaAl₂O₄ :Eu²⁺,Nd³⁺ dans une matrice vitreuse à base de phosphate appartenant au système 90NaPO₃-(10-x)Na₂O-xNaF (mol%) avec x=0 et 10 dans le but d'élaborer des vitrocéramiques avec luminescence persistante. Les précurseurs du verre sont dans un premier temps portés à fusion à 750°C puis

les particules sont ajoutées au mélange à une température inférieure (entre 525 et 575°C) selon la méthode de dopage direct et le mélange est coulé 3 ou 5 minutes après l'ajout des particules. Enfin, un recuit de 8h à 40°C inférieur à leurs T_g respectives a été effectué. Les résultats montrent que les particules conservent leur intégrité compositionnelle après avoir été incorporées dans le verre. Cependant, l'augmentation de la T_{dopage} et de la durée du palier diminue l'intensité de la luminescence persistante du matériau en raison de la décomposition partielle des particules, comme illustré sur la Figure 23.

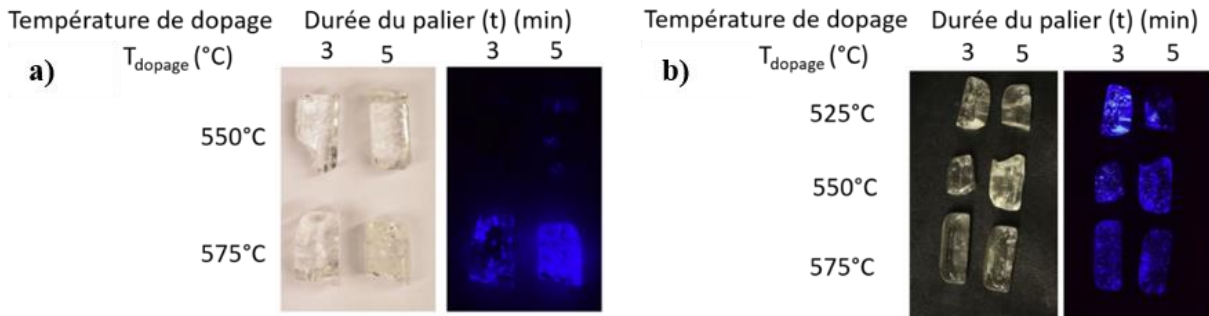


Figure 23. Photos des vitrocéramiques avec (a) $x=0$ et (b) $x=10$ préparées en utilisant les paramètres de dopage différents à la lumière du jour et après l'arrêt de l'irradiation [65].

Dans une autre étude, N. Ohja *et al.* [66] ont incorporé des nanocristaux $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ (5 % massique) dans le même système que précédemment avec des T_{dopage} de 525, 550 et 575 et des paliers de 3 et 5 minutes. Des agglomérats de particules ont pu être observés sur les matériaux obtenus. Une up-conversion intense et homogène a été obtenue en ajoutant les nanocristaux $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ à 550°C dans le verre fondu appartenant au système $\text{NaPO}_3\text{-NaF}$. Le verre doit cependant être coulé 3 minutes après l'addition des nanocristaux pour assurer leur survie, leur dispersion et limiter leur décomposition dans le verre en fusion. En effet, un palier de 5 minutes après l'addition des nanocristaux dans le verre fondu conduit déjà à la décomposition des nanocristaux.

En 2018, Roldán Del Cerro *et al.* [67] ont également utilisé la méthode de dopage direct pour incorporer des microparticules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ dans un verre de borosilicate appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ dans le but d'élaborer des vitrocéramiques possédant également des propriétés de luminescence persistante. Leur étude a montré que la T_{dopage} dans ce cas-là ne doit pas être supérieure à 950°C et le temps de palier quant à lui ne doit pas dépasser 3 minutes pour limiter la décomposition des particules dans la matrice vitreuse, comme illustré sur la Figure 24.

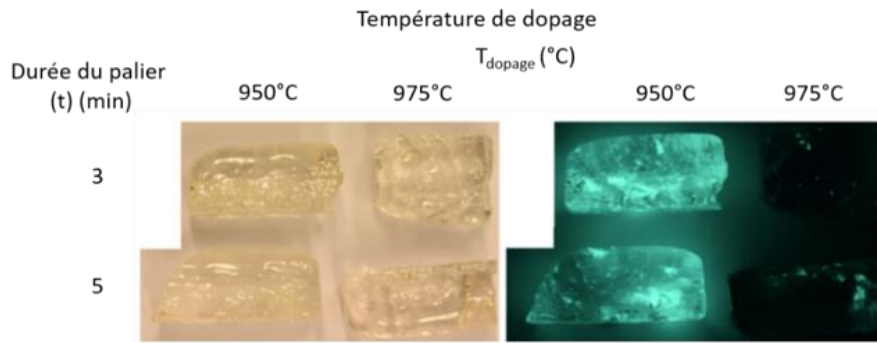


Figure 24. Photos des verres contenant des microparticules $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ observés à la lumière du jour (gauche) et après l'arrêt de l'irradiation UV (droite) [67].

En 2019, P. Lopez-Iscoa *et al.* [68] ont incorporé des particules d'oxydes de titane TiO_2 , d'oxyde de zinc ZnO ou d'oxyde de zirconium ZrO_2 , synthétisées par chimie douce, et ont ensuite été ajoutées (1,25 % massique) dans deux compositions différentes de verres de phosphate, $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{SrO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ (SrNaP) et $90\text{NaPO}_3\text{-(}10\text{-x)Na}_2\text{O}\text{-xNaF}$ (avec $x = 0$ et 10 mol %, NaPF0 et NaPF10), en utilisant la méthode de dopage direct avec un temps de palier de 5 et une température de dopage de 1000°C pour la première composition et un temps de palier de 3 minutes et une température de dopage de 550°C pour la seconde composition. La morphologie des particules, analysée par microscope électronique à effet de champs, a mis en évidence des agglomérats de particules avec une irrégularité de forme. Les agglomérats sont formés de particules de taille $\sim 50\text{-}100$ nm pour TiO_2 , $\sim 100\text{-}400$ nm pour ZnO et $\sim 100\text{-}300$ nm pour ZrO_2 . Les agglomérats de particules étaient visibles à l'œil nu dans les trois matrices. L'analyse par DRX n'a montré aucun pic de diffraction des phases cristallines en raison de la faible quantité de particules présentes dans le matériau. Malgré la stabilité des particules jusqu'à 1050°C , la dissolution des particules dans les verres SrNaP a été mise en évidence par : la couleur des matériaux (rose ou violette en fonction de la composition des particules) ; les spectres de luminescence présentant des bandes d'émission larges centrées à $1,5 \mu\text{m}$; l'absence du phénomène d'up-conversion ainsi que des temps de durées de vie longs du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} ($\sim 4.0 \pm 0.2$ ms). La décomposition des particules a été moins importante dans les verres NaPF0 et NaPF10 avec l'abaissement de la température de dopage à 550°C . Ceci a été mis en évidence par la faible coloration des matériaux obtenus (rose pâle ou incolore en fonction de la composition des particules), la présence du phénomène d'up-conversion, des durées de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} plus courtes allant de 0.7 à 1.4 ± 0.2 ms pour le verre NaPF10 et de 1.4 à 2.3 ± 0.2 ms pour le verre NaPF0 en fonction de la composition des particules. Ces temps de vie restent cependant supérieurs à ceux des particules seules (entre 0.1 et 1.0 ± 0.2 ms). Les spectres d'émission des verres NaPF contenant les particules ZrO_2 confirment la survie des

particules avec des émissions fines de l'erbium. Cependant les spectres de luminescence ont montré que les formes des émissions du visible et de l'infrarouge étaient modifiées après l'insertion des particules dans le verre montrant un changement d'environnement des ions Er^{3+} et ainsi une décomposition partielle des particules pendant la préparation (Figure 25 et Figure 26).

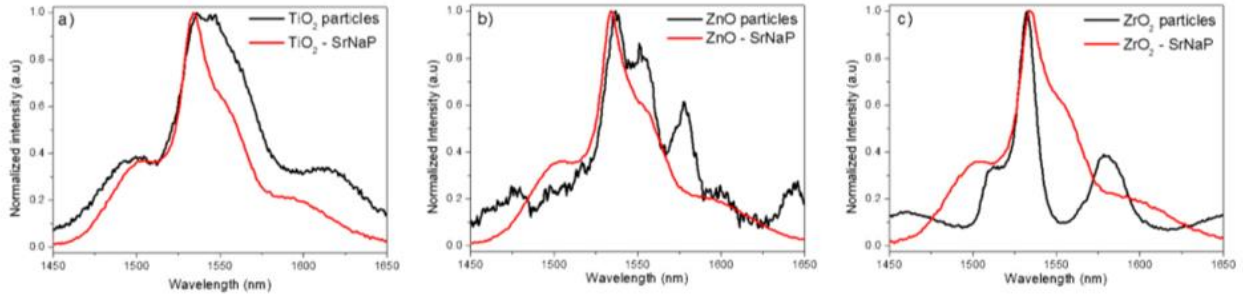


Figure 25. Spectres d'émission infrarouge normalisés des particules de TiO_2 (a), ZnO (b) et ZrO_2 (c) dopées à l' Er_2O_3 et des verres SrNaP contenant les particules correspondantes [68].

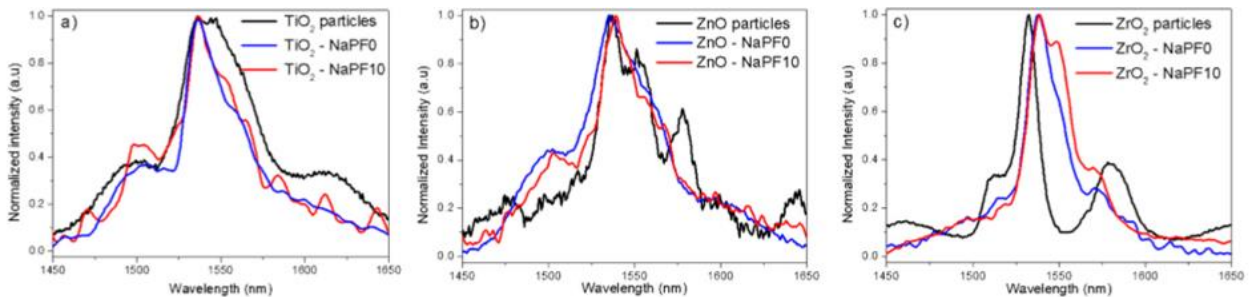


Figure 26. Spectres d'émission infrarouge normalisés des particules de TiO_2 (a), ZnO (b) et ZrO_2 (c) dopées à l' Er_2O_3 et des verres NaPF0 et NaPF10 contenant les particules correspondantes avec 1,25 % en masse de particules [68].

3.6.3. Incorporation de particules dans des verres de coacervats

Le processus de coacervation est une méthode par chimie douce qui permet d'incorporer des ions ou des nanoparticules dans la structure d'un verre phosphate à température ambiante. Le procédé de coacervation présente l'avantage de former un gel avant le séchage, ce qui permet une homogénéisation efficace du mélange. Après l'incorporation des nanoparticules, il est possible d'obtenir un verre à partir du gel de coacervat par fusion-trempe [69],[70].

En 2018, J. R. Orives *et al.* [71] ont synthétisé des nanoparticules CdFe_2O_4 d'environ 3,9 nm par la méthode de coprécipitation, ces particules ont été protégées par une couche de silice puis ont été mélangées avec un coacervat. Une vitrocéramique a par la suite été obtenue par la méthode de fusion-trempe (Figure 27).

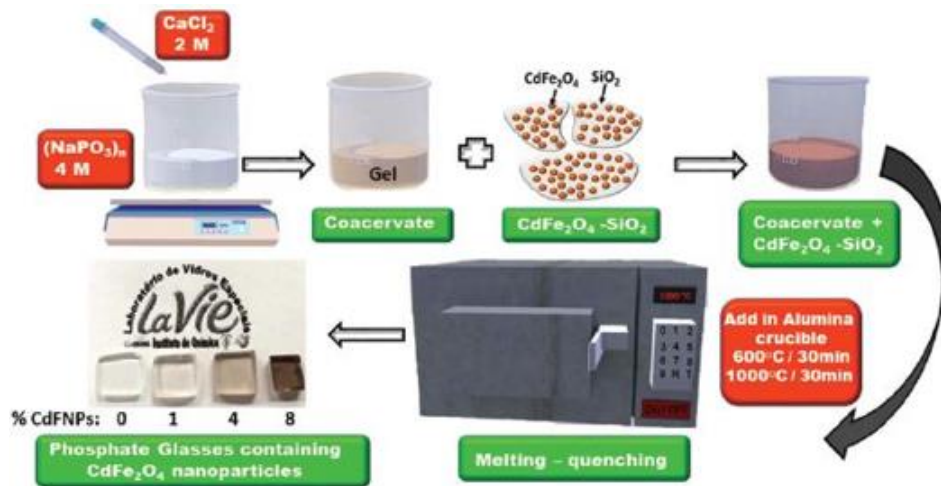


Figure 27. Illustration du processus de coacervation, de l'incorporation ultérieure des nanoparticules et des verres obtenus contenant des nanoparticules CdFe₂O₄ [71].

L'analyse par TEM a montré que les particules ont été incorporées avec succès dans la matrice sans induire de cristallisation (Figure 28).

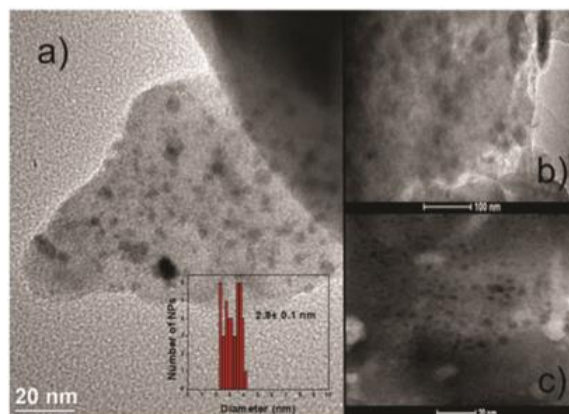


Figure 28. Images TEM des verres phosphate avec 4% massique de CdFNPs (a), 8% massique de CdFNPs (b) et (c) [71].

Les analyses structurales et thermiques ont mis en évidence que l'incorporation des nanoparticules entraîne la rupture des chaînes phosphate et la formation de liaisons P-O-Si apportant une plus grande stabilité thermique à la matrice. Cependant, les mesures optiques ont montré qu'une partie des nanoparticules se dissout pendant la synthèse et qu'il est donc nécessaire que l'enrobage de silice soit de meilleure qualité pour éviter la dissolution.

3.6.4. Dispersion de cristaux dans un verre par frittage SPS.

La technique de dispersion par fusion-trempe d'un mélange de poudres de verre et de cristaux étant limitée par des problèmes de réactivité chimique et d'agrégation des cristaux, une autre technique peut être utilisée pour l'élaboration des vitrocéramiques composites : le frittage par

SPS (Spark Plasma Sintering) de poudre de verre. Cette technique consiste à densifier par SPS une poudre de verre préalablement élaborée par fusion-trempe. Le SPS a pour avantage d'abaisser les températures de fusion de matériau en raison de l'application potentielle du paramètre pression et donc de travailler à des températures plus basses que la technique par fusion-trempe, ce qui pourrait permettre de limiter la réactivité entre le verre et les cristaux et donc leur décomposition. Cette technique pourrait également permettre d'obtenir une meilleure dispersion des poudres cristallines dans le verre grâce à une bonne dispersion initiale des grains cristallins au sein des grains vitreux due à la préparation de la poudre. Cependant, le verre étant sous forme de poudre, la stabilité thermique du système vitreux choisi est très importante pour ne pas induire de cristallisation non désirée.

a. Description du processus de frittage SPS.

Le frittage SPS, acronyme de Spark Plasma Sintering, est une technique de frittage grâce à laquelle il est possible de consolider de nombreux matériaux tels que les céramiques, les verres, les métaux... Le principal avantage du procédé SPS est de pouvoir atteindre des vitesses de chauffe (jusqu'à 1000°C/min [72]) et des températures très élevées (jusqu'à 2500°C) très rapidement (quelques minutes). Les cinétiques de frittage permettent, entre autres, d'obtenir des densifications proches de 100% tout en conservant des grains de taille nanométrique.

Un schéma du montage SPS est présenté sur la [Figure 29](#). La matrice (généralement en graphite ou en carbure de tungstène), contenant la poudre, est placée entre deux pistons en graphite également sur lesquels est appliquée 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 est contrôlée (air, argon, azote, vide). Dans notre cas, le piston supérieur du SPS est fixe, seul le piston inférieur peut se déplacer verticalement. Du graphite souple (papyex®) sous forme de feuille est utilisé 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.

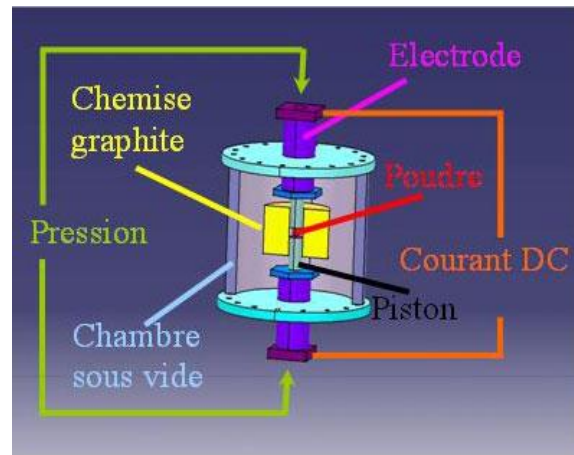


Figure 29. Schéma du montage du SPS [73].

Un courant, sous forme de pulses ultra-rapides de quelques milli-secondes, est injecté à travers la matrice et les pistons. La pression uniaxiale couplée au courant permet de densifier la poudre qui est chauffée par effet Joule.

b. Quelques résultats

Cette technique a par exemple été utilisée pour élaborer des vitrocéramiques composites de chalcogénures par B. Xue *et al.* [74] en 2013. La poudre de cristaux β -GeS₂ et la poudre de verre of GeS₂ ont d'abord été broyées au broyeur planétaire à l'air ou en boîte à gants et le mélange de poudre résultant a été densifié avec le processus de frittage SPS à 450°C pendant 10 et 15 minutes. Ils ont ainsi obtenu des vitrocéramiques GeS₂ contenant des cristaux de β -GeS₂ dispersés de manière homogène dans la matrice vitreuse. Leur transmission atteignait 30% dans la région infrarouge. Cette nouvelle méthode a permis de pallier les limites de la méthode traditionnelle de préparation des vitrocéramiques GeS₂ par dévitrification où une cristallisation incontrôlable conduit à une réduction de la transmission dans l'infrarouge.

En 2015, A. Bertrand a élaboré des vitrocéramiques composites par frittage de poudres dans le système TeO₂-Li₂O-Nb₂O₅ [75]. Les vitrocéramiques obtenues étaient translucides mais la phase ferroélectrique Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ (NBT) des cristaux n'a pas été conservée et une phase non identifiée est apparue. En réduisant la durée du frittage, la phase NBT a été conservée, mais les vitrocéramiques obtenues étaient opaques. Les auteurs. en ont conclu qu'il est nécessaire d'utiliser une poudre de verre stable thermiquement et ayant une composition chimique limitant la réactivité du mélange afin de pouvoir élaborer des vitrocéramiques transparentes.

En 2018, M. Dolhen [76], a élaboré des composites vitrocéramiques, contenant des cristaux ferroélectriques, par co-frittage d'une poudre de verre et de cristaux. Deux systèmes tellurites

ont été étudiés : des cristaux broyés LiNbO_3 ont été dispersés dans une matrice vitreuse $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ et des cristaux broyés de $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ ont été dispersés dans une matrice vitreuse $55\text{TeO}_2\text{-}22,5\text{BaO}\text{-}22,5\text{ZnO}$.

Pour les deux systèmes étudiés, les phases LiNbO_3 et $\text{BaZnTe}_2\text{O}_7$ ont été conservées après le frittage flash. La transparence des composites était cependant limitée principalement à cause de l'agglomération des cristaux mais également par des effets de diffusion causés principalement par la pollution carbone.

c. Contamination au carbone

La densification par frittage SPS peut être source de certains inconvénients. Le principal inconvénient de cette technique de frittage est la contamination au carbone des échantillons qui est souvent observée [77],[78],[79],[80].

Des particules de carbone de $22\ \mu\text{m}$ ont par exemple été détectées par Bernard-Granger *et al.* dans des spinelles transparents MgAl_2O_4 [78]. Les échantillons obtenus par SPS étaient noirs/marrons (Figure 30).



Figure 30. Echantillon de spinelle MgAl_2O_4 obtenu par SPS [78].

Une dépendance de la contamination au carbone de spinelles MgAl_2O_4 avec la vitesse de chauffe du SPS a été observée par Morita *et al.* [80]. En effet, la contamination au carbone est accentuée avec l'augmentation de la vitesse de chauffe comme illustré sur la Figure 31.

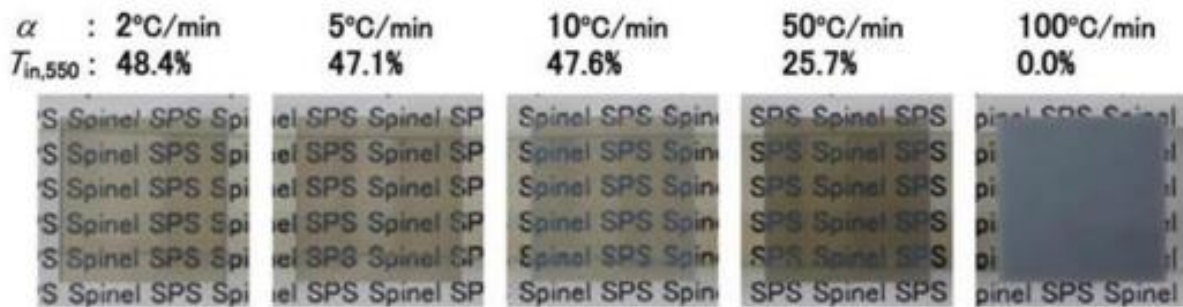
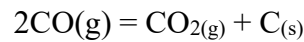


Figure 31. Spinelles obtenues par frittage SPS à 1300°C pendant 20 minutes, à différentes vitesses de chauffe α (de 2 à $100^\circ\text{C}/\text{min}$). Les échantillons sont placés à 10 mm du texte. La transmission des échantillons à 550 nm est également indiquée [80].

Bernard-Granger *et al.* [78], ont montré que même lorsque les synthèses sont réalisées sous vide ou sous argon, une faible teneur résiduelle en oxygène persiste et réagit 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, une précipitation de particules carbonées se produit 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. Ce traitement n'est cependant pas possible pour tous les verres en fonction des températures de cristallisation et de fusion.

D'autres techniques ont ainsi été mises en place pour limiter la contamination au carbone. Wang *et al.* ont par exemple réussi à éliminer la pollution au carbone de céramiques CaF₂ grâce à l'utilisation d'une feuille de molybdène comme barrière physique de diffusion [81]. La feuille de graphite habituellement utilisée a été remplacée par une feuille de molybdène placée entre la poudre CaF₂ et la matrice graphite. La Figure 32 présente les photos de deux céramiques CaF₂ élaborées en utilisant une feuille de graphite (a) ou en utilisant une feuille de molybdène (b).



Figure 32. Céramiques CaF₂ (épaisseur de 1 mm) obtenues par SPS avec une feuille de graphite (gauche) ou une feuille de molybdène (droite) placée entre la matrice et l'échantillon [81].

La céramique préparée avec la feuille de graphite est de couleur grise et présente une transmission maximale à 1100 nm de 63%, tandis que celle obtenue en utilisant une feuille de molybdène présente une transmission maximale de 86%. Une grande augmentation de la transmission (8% à 54%) a également été observée dans l'UV, à 300 nm, avec l'utilisation de la feuille de molybdène.

L'influence de la taille initiale des particules de verre ainsi que l'effet d'une étape de frittage sans pression avant le SPS ont été étudiés par A. Bertrand *et al.* [82]. Cette étude a montré que la contamination du carbone est plus élevée dans le cas de particules fines ($d_{\text{médian}} = 5 \mu\text{m}$) que dans le cas de particules plus grosses ($d_{\text{médian}} = 165 \mu\text{m}$), ce qui conduit à des échantillons de verres plus foncés comme illustré sur la Figure 33.

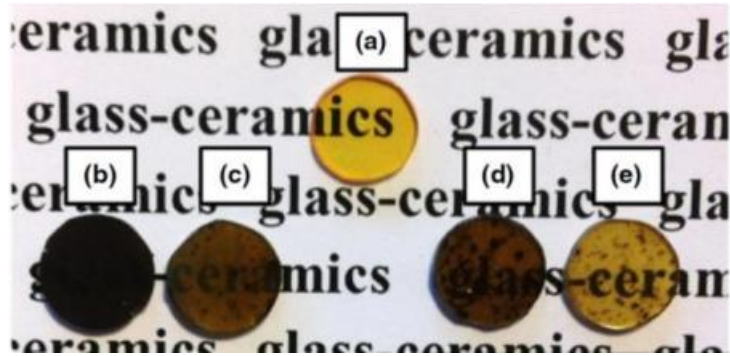


Figure 33. Verre élaboré par fusion-trempe (a), verres SPS préparés à partir de poudre fine sans (b) et avec (c) l'utilisation d'une barrière de diffusion du carbone, de même avec de la poudre de particules plus grosses (d) et (e) [82].

Une autre technique pour limiter la contamination au carbone consiste à réaliser 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. A. Bertrand *et al.* [82] ont par exemple réalisé une étape de préfrittage de la poudre de verre de composition $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$ dans un four à moufles au-dessus de la T_g afin de la pré-densifier. En effet, grâce à ce traitement thermique, la poudre de verre ramollit, ce qui permet une certaine densification des poudres préfrittées (leur compacité est de 95%). Cette étape de préfrittage à 350°C pendant 1h permet de réduire considérablement la pollution au carbone comme illustré sur la Figure 34.



Figure 34. Echantillon obtenu après traitement de préfrittage et traitement SPS [82].

4. Conclusion de l'étude bibliographique, plan et objectifs de la thèse

Toutes les études présentées dans ce chapitre ont montré les défis associés à l'incorporation de particules cristallisées dans un verre, à savoir : leur survie et leur bonne dispersion. Des durées de paliers courts semblent être nécessaires pour la survie des particules dans les matrices vitreuses de phosphate et de tellurite. Des résultats probants ont été obtenus pour des matrices phosphates avec des particules de type $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$; $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ ou encore CdFe_2O_4 et des matrices tellurites avec des particules $\text{LiYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$.

L'incorporation de particules par frittage SPS a également été envisagée afin de réduire les temps de synthèse par rapport à la fusion conventionnelle. Dans ce cas aussi les premières études citées ont montré des résultats encourageants.

L'objectif de ce travail est donc d'obtenir des vitrocéramiques transparentes avec une bonne dispersion de particules cristallisées.

Les particules cristallisées choisies pour cette étude sont les particules de niobate d'yttrium YNbO_4 . Le chapitre 2 sera consacré à la description structurale du niobate d'yttrium ; à la synthèse des particules par coprécipitation ; aux différentes caractérisations structurales et morphologiques des particules ainsi qu'à leurs propriétés de luminescence avec un dopage aux ions europium ou holmium.

Nous avons donc fait le choix de préparer les vitrocéramiques par les deux procédés d'incorporation de particules cristallisées dans une matrice vitreuses présentées à la fin de ce chapitre, à savoir le dopage direct par fusion-trempe et par frittage SPS.

Trois types de verres ont été sélectionnés pour l'élaboration des vitrocéramiques afin d'étudier l'influence de la composition chimique du verre sur la survie des particules de niobate d'yttrium et également la compatibilité de la matrice avec les particules du point de vue des indices de réfraction pour limiter la diffusion comme cela a été expliqué précédemment.

Des verres phosphates ont dans un premier temps été choisis, associés à des particules dopées à l'europium pour une émission dans le domaine du visible. Le chapitre 3 sera consacré à la synthèse des verres phosphates et des vitrocéramiques ainsi qu'aux caractérisations notamment par spectroscopies de luminescence et Raman afin d'évaluer la survie et la dispersion des particules au sein des verres.

Dans le but d'obtenir des vitrocéramiques pour l'émission dans le domaine infrarouge, les particules cristallisées, dopées aux ions holmium, ont été incorporées dans deux autres types de matrices vitreuses transparentes dans l'infrarouge. Ainsi, le chapitre 4 sera dédié aux vitrocéramiques élaborées à partir de verres de tellurites avec un indice de réfraction très proche de celui des particules et le chapitre 5 sera consacré à la dispersion des particules dans des verres de chalcogénure.

Enfin, quelques informations supplémentaires sur les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail de thèse ainsi que les appareils et paramètres utilisés sont rassemblées en annexes.

5. Références

- [1] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Elsevier Masson, 1982.
- [2] W.H. Zachariasen, THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [3] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 195 (1996) 158–164. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00502-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00502-1).
- [4] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Royal Society of Chemistry, 2020.
- [5] A.G. Smekal, On the structure of glass, *Journal of the Society of Glass Technology*. 35 (1951) 392–395.
- [6] Réaumur, 1739.
- [7] S.D. Stookey, *Nucleation Technol.*, Press of Massachusetts Inst. Technol. and John and Wiley & Sons, (1957).
- [8] D. Stookey, *Ind. Eng. Chem.* 51, (1959).
- [9] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology* 122(1) (1975) 101, (n.d.).
- [10] X. Liu, J. Zhou, S. Zhou, Y. Yue, J. Qiu, Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals, *Progress in Materials Science*. 97 (2018) 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>.
- [11] U. SCHIFFNER, W. PANNHORST, Nucleation in a precursor glass for a Li₂O– Al₂O₃– SiO₂ glass ceramic. 1. Nucleation kinetics., (1987) 211–221.
- [12] Y. Wang, J. Ohwaki, New transparent vitroceraamics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3268–3270. <https://doi.org/10.1063/1.110170>.
- [13] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, Rare earth doped vitroceraamics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion, *Journal of the Electrochemical Society*. 122 (1975) 101.
- [14] S. Hendy, Light scattering in transparent glass ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1171–1173. <https://doi.org/10.1063/1.1499989>.
- [15] Tilley R. (1999) “Colours and the optical properties of materials” John Wiley, (n.d.).
- [16] Mie G. (1908) “Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solution.” *Ann. Phys.*, 25, 37-445, (n.d.).

- [17] Strutt J. (1899) “On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky.” *Phil. Mag.*, 47, 375-394, (n.d.).
- [18] G.H. Beall, L.R. Pinckney, Nanophase Glass-Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 12.
- [19] R.W. Hopper, Stochastic theory of scattering from idealized spinodal structures: II. Scattering in general and for the basic late stage model, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 70 (1985) 111–142.
- [20] T. Berthier, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, New large grain, highly crystalline, transparent glass–ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 354 (2008) 1721–1730.
- [21] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, EDP sciences, 2013.
- [22] L.M. Marcondes, S.H. Santagneli, D. Manzani, F.C. Cassanjes, G. Batista, V.G. Mendoza, C.R. da Cunha, G.Y. Poirier, M. Nalin, High tantalum oxide content in Eu³⁺-doped phosphate glass and glass-ceramics for photonic applications, *Journal of Alloys and Compounds*. 842 (2020) 155853.
- [23] S. Zhao, B. Liu, Y. Ding, J. Zhang, Q. Wen, C. Ekberg, S. Zhang, Study on glass-ceramics made from MSWI fly ash, pickling sludge and waste glass by one-step process, *Journal of Cleaner Production*. 271 (2020) 122674.
- [24] D.R. Uhlmann, A.G. Kolbeck, *Phys. Chem. Glasses*. (1976).
- [25] G. Dantelle, *Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides. Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm*, 2006.
- [26] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 284 (2001) 85–90.
- [27] P.F. James, Glass ceramics: new compositions and uses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 181 (1995) 1–15. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00515-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00515-X).
- [28] T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, Low-Temperature Crystallization of Forsterite and Orthoenstatite, *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 22–26. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01718.x>.
- [29] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Sol-Gel Glass-Ceramic Materials Containing CaF₂:Eu³⁺ Fluoride Nanocrystals for Reddish-Orange Photoluminescence Applications, *Applied Sciences*. 9 (2019) 5490. <https://doi.org/10.3390/app9245490>.

- [30] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, M. Zubko, J. Lełątko, W.A. Pisarski, Structure and luminescent properties of oxyfluoride glass-ceramics with YF₃:Eu³⁺ nanocrystals derived by sol-gel method, *Journal of the European Ceramic Society*. 39 (2019) 5010–5017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.009>.
- [31] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Photoluminescence investigation of sol-gel glass-ceramic materials containing SrF₂:Eu³⁺ nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*. 810 (2019) 151935. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151935>.
- [32] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, E. Pietrasik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Photoluminescence and energy transfer in transparent glass-ceramics based on GdF₃:RE³⁺ (RE = Tb, Eu) nanocrystals, *Journal of Rare Earths*. 37 (2019) 1137–1144. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.03.016>.
- [33] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, J. Pisarska, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Reddish-Orange Luminescence from BaF₂:Eu³⁺ Fluoride Nanocrystals Dispersed in Sol-Gel Materials, *Materials*. 12 (2019) 3735. <https://doi.org/10.3390/ma12223735>.
- [34] V.M. Fokin, G.P. Souza, E.D. Zanotto, J. Lumeau, L. Glebova, L.B. Glebov, Sodium Fluoride Solubility and Crystallization in Photo-Thermo-Refractive Glass, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 716–721. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03478.x>.
- [35] Lumeau, J.; Sinitskii, A.; Glebova, L.; Glebov, L. B.; Zanotto, E. D. (2007) “Spontaneous and photo-induced crystallisation of photo-thermo-refractive glass.” *Phys. Chem. Glasses*, 48, 281-284., (n.d.).
- [36] R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, T. Komatsu, Writing of two-dimensional crystal curved lines at the surface of Sm₂O₃–Bi₂O₃–B₂O₃ glass by samarium atom heat processing, *Solid State Communications*. 136 (2005) 273–277. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.08.004>.
- [37] J. Kim, Fabrication of microstructures in photoetchable glass ceramics using excimer and femtosecond lasers, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*. 3 (2004) 478. <https://doi.org/10.1117/1.1759330>.
- [38] T. Nakanishi, S. Tanabe, Preparation and luminescent properties of Eu²⁺-activated glass ceramic phosphor precipitated with β-Ca₂SiO₄ and Ca₃Si₂O₇, *Phys. Status Solidi (a)*. 206 (2009) 919–922. <https://doi.org/10.1002/pssa.200881326>.
- [39] V. B. Bhatkar, S. K. Omanwar, and S. V. Moharil, *Opt. Mater.* 29, 1066–1070 (2007), (n.d.).

- [40] P. Dorenbos, Energy of the first $4f7 \rightarrow 4f65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds, *Journal of Luminescence*. 104 (2003) 239–260. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00078-4).
- [41] Y. Kawakami, A. Komeno, K. Uematsu, K. Toda, and M. Sato, Proc. First International Conference on White LEDs and Solid State Lighting, P-Th-26 (Tokyo, Nov. 28, 2007), pp. 500–503., (n.d.).
- [42] J. Ueda, S. Tanabe, Preparation and Optical Property of Glass Ceramics Containing Ruby Crystals: Rapid Communications of the American Ceramic Society, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 3084–3087. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04065.x>.
- [43] T. Nakanishi, Y. Katayama, J. Ueda, T. Honma, S. Tanabe, T. Komatsu, Fabrication of $\text{Eu}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$ -based glass ceramics using Frozen sorbet method, *J. Ceram. Soc. Japan*. 119 (2011) 609–615. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.609>.
- [44] E. Maddrell, S. Thornber, N.C. Hyatt, The influence of glass composition on crystalline phase stability in glass-ceramic wastefoms, *Journal of Nuclear Materials*. 456 (2015) 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.010>.
- [45] P.A. Loiko, O.S. Dymshits, I.P. Alekseeva, A.A. Zhilin, M.Ya. Tsenter, E.V. Vilejshikova, K.V. Bogdanov, X. Mateos, K.V. Yumashev, Transparent glass–ceramics with $(\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}):\text{YNbO}_4$ nanocrystals: Crystallization, structure, optical spectroscopy and cooperative upconversion, *Journal of Luminescence*. 179 (2016) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.042>.
- [46] M. Hongisto, A. Veber, N.G. Boetti, S. Danto, V. Jubera, L. Petit, Transparent Yb^{3+} doped phosphate glass-ceramics, *Ceramics International*. 46 (2020) 26317–26325. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.121>.
- [47] I. Alekseeva, O. Dymshits, M. Tsenter, A. Vasilevskaya, S. Zapalova, A. Zhilin, Glass-ceramics with $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ nanocrystals: nucleation, structure, and spectral properties., *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. (2017).
- [48] T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, Fabrication of Transparent Tellurite Glasses Containing Potassium Niobate Crystals by an Incorporation Method, *J American Ceramic Society*. 76 (1993) 2923–2926. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04040.x>.
- [49] M. Gajc, H.B. Surma, A. Klos, K. Sadecka, K. Orlinski, A.E. Nikolaenko, K. Zdunek, D.A. Pawlak, Nanoparticle Direct Doping: Novel Method for Manufacturing Three-Dimensional Bulk Plasmonic Nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3443–3451. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203116>.

- [50] Y. Zhou, D. Chen, W. Tian, Z. Ji, Impact of Eu^{3+} Dopants on Optical Spectroscopy of $\text{Ce}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Embedded Transparent Glass-Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2445–2450. <https://doi.org/10.1111/jace.13668>.
- [51] J. Huang, X. Hu, J. Shen, D. Wu, C. Yin, R. Xiang, C. Yang, X. Liang, W. Xiang, Facile synthesis of a thermally stable $\text{Ce}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor-in-glass for white LEDs, *CrystEngComm*. 17 (2015) 7079–7085. <https://doi.org/10.1039/C5CE01365H>.
- [52] J. Massera, P. Głuchowski, M. Lastusaari, L.C.V. Rodrigues, L. Petit, J. Hölsä, L. Hupa, M. Hupa, New alternative route for the preparation of phosphate glasses with persistent luminescence properties, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 1255–1261. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.007>.
- [53] J.R. Orives, W.R. Viali, M. Magnani, M. Nalin, Incorporation of CdFe_2O_4 - SiO_2 nanoparticles in SbPO_4 - ZnO - PbO glasses by melt-quenching process, *Eclética Química Journal*. 43 (2018) 12.
- [54] A.S. Asyikin, M.K. Halimah, A.A. Latif, M.F. Faznny, S.N. Nazrin, Physical, structural and optical properties of bio-silica borotellurite glass system doped with samarium oxide nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 529 (2020) 119777. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119777>.
- [55] M.N. Azlan, M.K. Halimah, A.B. Suriani, Y. Azlina, S.A. Umar, R. El-Mallawany, Upconversion properties of erbium nanoparticles doped tellurite glasses for high efficient laser glass, *Optics Communications*. 448 (2019) 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2019.05.022>.
- [56] S.A. Umar, M.K. Halimah, K.T. Chan, A.A. Amirah, M.N. Azlan, L.U. Grema, A.M. Hamza, G.G. Ibrahim, Optical and structural properties of rice husk silicate incorporated borotellurite glasses doped with erbium oxide nanoparticles, *J Mater Sci: Mater Electron*. 30 (2019) 18606–18616. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02213-z>.
- [57] P. Anigrahawati, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Influence of Fe_3O_4 nanoparticles on structural, optical and magnetic properties of erbium doped zinc phosphate glass, *Materials Chemistry and Physics*. 155 (2015) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.014>.
- [58] W. Widanarto, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, R. Arifin, M.S. Rohani, K. Hamzah, Effect of natural Fe_3O_4 nanoparticles on structural and optical properties of Er^{3+} doped tellurite glass, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 326 (2013) 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.08.042>.

- [59] W. Widanarto, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, R. Arifin, M.S. Rohani, M. Effendi, Thermal, structural and magnetic properties of zinc-tellurite glasses containing natural ferrite oxide, *Materials Letters*. 108 (2013) 289–292. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.109>.
- [60] H.K. Farag, M.A. Marzouk, Preparation and characterization of nanostructured nickel oxide and its influence on the optical properties of sodium zinc borate glasses, *J Mater Sci: Mater Electron*. 28 (2017) 15480–15487. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7435-z>.
- [61] Q. Chen, L. Wan, Q. Chen and M. Zhang, *Adv. Mater. Res.*, 2011, 271, 13 –18., (n.d.).
- [62] M.R. Henderson, B.C. Gibson, H. Ebendorff-Heidepriem, K. Kuan, S. Afshar V., J.O. Orwa, I. Aharonovich, S. Tomljenovic-Hanic, A.D. Greentree, S. Praver, T.M. Monro, Diamond in Tellurite Glass: a New Medium for Quantum Information, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2806–2810. <https://doi.org/10.1002/adma.201100151>.
- [63] Y. Ruan, H. Ji, B.C. Johnson, T. Ohshima, A.D. Greentree, B.C. Gibson, T.M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, Nanodiamond in tellurite glass Part II: practical nanodiamond-doped fibers, *Opt. Mater. Express*. 5 (2015) 73. <https://doi.org/10.1364/OME.5.000073>.
- [64] J. Zhao, X. Zheng, E.P. Schartner, P. Ionescu, R. Zhang, T. Nguyen, D. Jin, H. Ebendorff-Heidepriem, Upconversion Nanocrystal-Doped Glass: A New Paradigm for Photonic Materials, *Advanced Optical Materials*. 4 (2016) 1507–1517. <https://doi.org/10.1002/adom.201600296>.
- [65] N. Ojha, M. Tuomisto, M. Lastusaari, L. Petit, Phosphate glasses with blue persistent luminescence prepared using the direct doping method, *Optical Materials*. 87 (2019) 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.03.063>.
- [66] N. Ojha, M. Tuomisto, M. Lastusaari, L. Petit, Upconversion from fluorophosphate glasses prepared with NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals, *RSC Adv*. 8 (2018) 19226–19236. <https://doi.org/10.1039/C8RA03298J>.
- [67] P. Roldán Del Cerro, T. Salminen, M. Lastusaari, L. Petit, Persistent luminescent borosilicate glasses using direct particles doping method, *Scripta Materialia*. 151 (2018) 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.034>.
- [68] P. Lopez-Iscoa, N. Ojha, U. Aryal, D. Pugliese, N.G. Boetti, D. Milanese, L. Petit, Spectroscopic Properties of Er³⁺-Doped Particles-Containing Phosphate Glasses Fabricated Using the Direct Doping Method, *Materials*. 12 (2019) 129. <https://doi.org/10.3390/ma12010129>.

- [69] D.F. Franco, D. Manzani, H.S. Barud, S.G. Antonio, L.F.C. de Oliveira, M.A.P. Silva, S.J.L. Ribeiro, M. Nalin, Structural investigation of nickel polyphosphate coacervate glass–ceramics, *RSC Adv.* 6 (2016) 91150–91156. <https://doi.org/10.1039/C6RA20696D>.
- [70] G. Palavit, L. Montagne, R. Delaval, Preparation of zinc sodium phosphate glass precursors by coacervation, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 189 (1995) 277–282. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00236-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00236-7).
- [71] J.R. Orives, W.R. Viali, S.H. Santagneli, C.R.M. Afonso, M.H. Carvalho, A.J.A. de Oliveira, M. Nalin, Phosphate glasses *via* coacervation route containing CdFe₂O₄ nanoparticles: structural, optical and magnetic characterization, *Dalton Trans.* 47 (2018) 5771–5779. <https://doi.org/10.1039/C8DT00560E>.
- [72] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, 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.* 41 (2006) 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.
- [73] C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [74] B. Xue, L. Calvez, V. Nazabal, X.H. Zhang, G. Delaizir, J. Monnier, G. Martinelli, Y. Quiquempois, Mechanical milling and SPS used to obtain GeS₂-βGeS₂ infrared glass-ceramic, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 377 (2013) 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.008>.
- [75] A. Bertrand, *Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO₂ pour l’optique.*, 2015.
- [76] M. Dolhen, *Verres, vitrocéramiques et céramiques à base de TeO₂ pour l’optique.*, 2018.
- [77] J.M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir, Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method, *Journal of Applied Physics.* 101 (2007) 114914. <https://doi.org/10.1063/1.2743885>.
- [78] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren, Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, *Scripta Materialia.* 60 (2009) 164–167. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.09.027>.
- [79] Z. Trzaska, J.-P. Monchoux, Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver–zinc system, *Journal of Alloys and Compounds.* 635 (2015) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.122>.
- [80] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS)

- processing, *Acta Materialia*. 84 (2015) 9–19.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.030>.
- [81] P. Wang, M. Yang, S. Zhang, R. Tu, T. Goto, L. Zhang, Suppression of carbon contamination in SPSed CaF₂ transparent ceramics by Mo foil, *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017) 4103–4107.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.070>.
- [82] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, P. Thomas, A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS), *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 163–172.
<https://doi.org/10.1111/jace.12657>.

Chapitre 2

La phase cristalline YNbO_4

Sommaire du chapitre

1. Généralités sur le composé YNbO₄	55
1.1. Les orthoniobates de terres rares : RENbO ₄	55
1.2. Structure du composé YNbO ₄	56
1.3. Voies de synthèse	58
2. Synthèse par coprécipitation et caractérisation par diffraction des rayons X.....	61
3. Caractérisations chimiques et morphologiques des poudres	67
3.1. Analyse chimique des poudres YNbO ₄ : Ho ³⁺	67
3.2. Morphologie et taille des grains	68
3.3. Caractérisation par spectroscopies vibrationnelles Raman et IR.....	71
4. Dopage à l'euporium.....	73
4.1. L'ion euporium	74
4.2. Le composé YNbO ₄ : Eu ³⁺	76
5. Etude du dopage à l'holmium	80
5.1. L'ion holmium	80
5.2. Caractérisation par spectroscopie de luminescence.....	81
6. Conclusion partielle	86
7. Références	88

Chapitre 2 – La phase cristalline YNbO₄

1. Généralités sur le composé YNbO₄

1.1. Les orthoniobates de terres rares : RENbO₄

Les orthoniobates présentent un grand intérêt en raison de leur potentiel d'utilisation en tant que luminophores dans des applications pour le domaine de la photonique [1]. Les luminophores sont des matériaux qui absorbent de l'énergie et qui la réémettent sous forme de lumière UV, visible ou IR. Ils sont souvent composés d'un hôte inorganique dopé avec des ions activateurs comme un métal de transition ou une terre rare. Les composés ABO₄ sont reconnus pour être de très bons hôtes pour les ions luminescents. Par exemple, LaPO₄:Ce, Tb [2],[3] a une efficacité de luminescence élevée sous excitation UV. YVO₄:Nd et est reconnu pour être une matrice efficace pour les lasers [4]. Les Molybdates (comme CaMoO₄ [5] et SrMoO₄ [6]) et les Tungstates (comme CaWO₄ [7] et SrWO₄ [8],[9],) dopés avec des terres rares sont également des matériaux luminescents importants dans le domaine de la photonique. Le niobate d'yttrium YNbO₄ appartient également à cette famille et est connu pour être un luminophore efficace. Sous excitation UV du composé YNbO₄:Dy³⁺ (1,5 %mol), l'émission du dysprosium présente par exemple un rendement quantique de 15% et l'émission bleue de la matrice un rendement quantique de 45% à température ambiante [10]. Il est généralement utilisé dans l'imagerie médicale à rayons X mais également en radiographie, en tomographie et en fluoroscopie [11],[12],[13]. Sous excitation UV, le niobate d'yttrium émet une lumière bleue associée aux groupements NbO₄³⁻ [14]. Cette large bande est associée au transfert électronique entre l'oxygène et le niobium. Elle subit une très forte extinction thermique comme c'est le cas pour les groupements tungstate ou molybdate [15],[16]. Il est possible d'obtenir une luminescence à une plus grande longueur d'onde en dopant YNbO₄ avec une autre terre rare qui se substitue partiellement à l'yttrium dans la matrice hôte. Dans ce cas, la longueur d'onde d'émission de luminescence est déterminée par la nature de l'ion activateur. Par exemple, dopé avec des ions Eu³⁺, le niobate d'yttrium conduit à une luminescence rouge caractéristique. Les propriétés de photoluminescence de YNbO₄ dopé par Eu³⁺ [17],[18], et d'autres ions terres rares (Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺ et Ho³⁺) [19],[20],[21],[22],[23] ont fait l'objet de nombreuses études. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au dopage de YNbO₄ par l'ion

europium, qui est reconnu pour sa caractéristique de sonde structurale et l'ion holmium pour ses propriétés de luminescence dans le domaine du visible mais aussi de l'infrarouge.

1.2. Structure du composé YNbO₄

Le composé LnNbO₄ (avec Ln = La, Dy and Y) est polymorphe. Il présente trois variétés allotropiques. La maille élémentaire à basse température possède une symétrie monoclinique Fergusonite cristallisant dans le groupe spatial C2/c. Avec l'augmentation de la température, une transformation de phase ferroélastique réversible a lieu de la fergusonite monoclinique à la structure quadratique scheelite (groupe spatial I4₁/a). Cette transition de phase se fait entre 500°C et 850°C [24]. La température de transition augmente lorsque la taille du cation lanthanoïde diminue. Pour YNbO₄, elle a lieu à 850°C [24]. Enfin, à une température proche de la température de fusion il est possible d'obtenir une phase cubique [25]. Cette phase présente une structure de type fluorine [26]. La température de fusion congruente du composé YNbO₄ est estimée à 2000 °C [27].

Ici nous nous intéressons uniquement aux structures monoclinique et quadratique. Les deux structures sont représentées sur la Figure 1. La phase monoclinique est une distorsion de la maille quadratique [28]. Les deux structures sont liées de telle sorte que l'axe c de la maille élémentaire quadratique correspond à l'axe b de la maille élémentaire monoclinique [29]. Les paramètres de maille des deux structures sont reportés dans le Tableau 1.

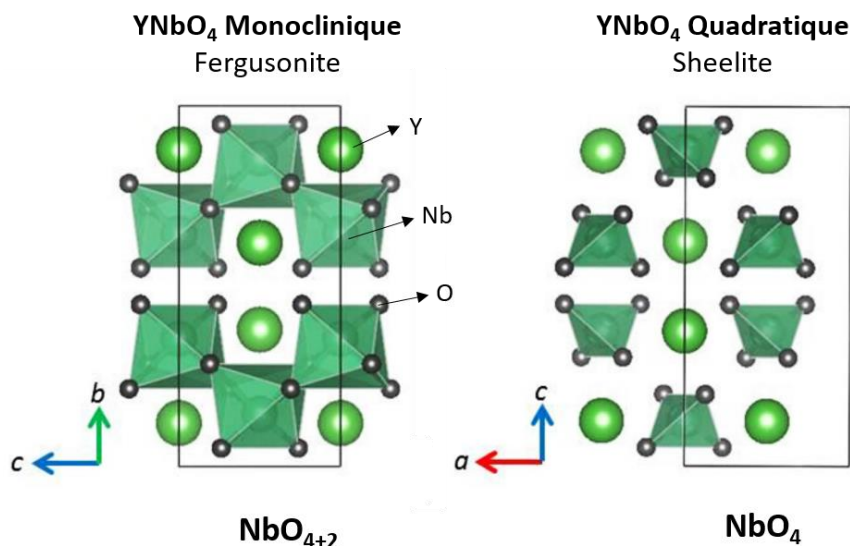


Figure 1. Schémas des structures monoclinique et quadratique du composé YNbO₄ illustrant la connectivité des polyèdres de coordination du niobium [30].

Tableau 1. Paramètres de maille du composé YNbO₄.

Phase	a	b	c	alpha	beta	gamma
Monoclinique	7,03700	10,94500	5,29800	90,0000	134,0700	90,0000
Quadratique	5,21459	5,21459	11,06295	90,0000	90,0000	90,0000

Les structures Fergusonite monoclinique et Scheelite quadratique sont décrites comme étant construites respectivement sur la base d'octaèdres NbO₆ distordus liés par des arêtes et de tétraèdres NbO₄ isolés. Les polyèdres de coordination de l'yttrium sont des dodécaèdres YO₈ connectés par les arrêtes pour les deux structures. Les distances cation-oxygène dans les deux structures sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Distances cation-oxygène dans la phase monoclinique [20] et dans la phase quadratique [28], [31] du composé YNbO₄.

Phase	Y-O (Å)	Nb-O (Å)	Phase	Y-O (Å)	Nb-O (Å)
Monoclinique	2,391 (x2)	1,944 (x2)	Quadratique	2,201 (x4)	1,90 (x4)
	2,331 (x2)	1,830 (x2)		2,807 (x4)	
	2,304 (x2)	2,426 (x2)			
	2,387 (x2)				

Dans la structure quadratique, variété haute température, on trouve quatre distances Y-O courtes 2,2 Å et quatre distances Y-O plus longues de 2,8 Å. Le niobium compte 8 atomes d'oxygène dans son environnement. Les quatre atomes les plus proches (distances Nb-O égales à 1,90 Å) forment un tétraèdre régulier [28],[31]. La description de cette maille est donc faite dans la littérature sur la base de polyèdres YO₈ et NbO₄.

Dans la structure monoclinique, stable à température ambiante, chaque dodécaèdre YO₈ possède quatre paires de distances Y-O de longueurs comparables entre elles. L'environnement du niobium est constitué quant à lui de deux paires de liaisons Nb-O courtes de 1,944 et 1,83 Å et de deux distances plus longues de 2,42 Å. En effet, lorsque l'on calcule la somme des valences de la liaison pour le Nb coordonné à quatre atomes d'oxygène (la somme des contributions de valence des anions autour d'un cation est calculée par la méthode de Brown et Altermatt [32]), on obtient une valeur de valence trop faible de 4,34 pour le niobium pentavalent. Elles sont reportées dans le Tableau 3 et ont été calculées de la façon suivante :

$$V_i = \sum s_{ij} = \sum \exp[(R_0 - r_{ij})/b]$$

où V_i est l'état d'oxydation de l'atome i ; s_{ij} et r_{ij} sont la valence et la longueur de la liaison entre les atomes i et j , respectivement ; R_0 est la distance déterminée empiriquement pour une paire cation-anion donnée ; b est le "paramètre universel" et est fixé à 0,37. V est la somme de toutes les valences s_{ij} d'une sphère de coordination autour de l'ion métallique, et sa valeur est l'approximation de l'état d'oxydation formel. $R_0 = 1,911 \text{ \AA}$ pour la distance Nb-O et $R_0 = 2,019 \text{ \AA}$ pour la distance Y-O [32].

Tableau 3. Analyse des liaisons de valence de YNbO₄ en phase monoclinique.

Phase monoclinique		
	Y	Nb
O	0,367	0,925
O	0,367	0,925
O	0,431	1,245
O	0,431	1,245
O	0,468	0,249
O	0,468	0,249
O	0,367	
O	0,367	
Somme des s	3,27	4,84
Somme attendue	3	5

Bien que souvent négligé, l'environnement du niobium dans la structure monoclinique de type fergusonite possède deux distances longues Nb-O $\sim 2.5 \text{ \AA}$, et si celles-ci sont considérées dans les calculs, les valeurs sont beaucoup plus appropriées (4,83). Il est ainsi plus correct de décrire l'environnement de coordination du Nb dans la phase monoclinique comme un octaèdre déformé avec quatre liaisons courtes Nb-O de 1,94 et 1,83 \AA et deux liaisons plus longues de 2,43 \AA [20]. Les atomes de Y sont quant à eux entourés de 8 atomes d'oxygène formant un cube distordu avec une distance moyenne Y-O de 2,35 \AA .

1.3. Voies de synthèse

Différentes voies de synthèse permettent d'obtenir le niobate d'yttrium.

La voie solide

Le composé YNbO₄ a été obtenu par voie solide par S. H. Choi *et al.* [33] avec un premier broyage suivi d'une calcination des précurseurs à 1200°C et 1300°C pendant 4h, puis un second

broyage suivi d'une calcination à 1300°C pendant à nouveau 4h. Enfin, après un lavage à l'eau les particules ont été séchées à 200°C pendant 1h.

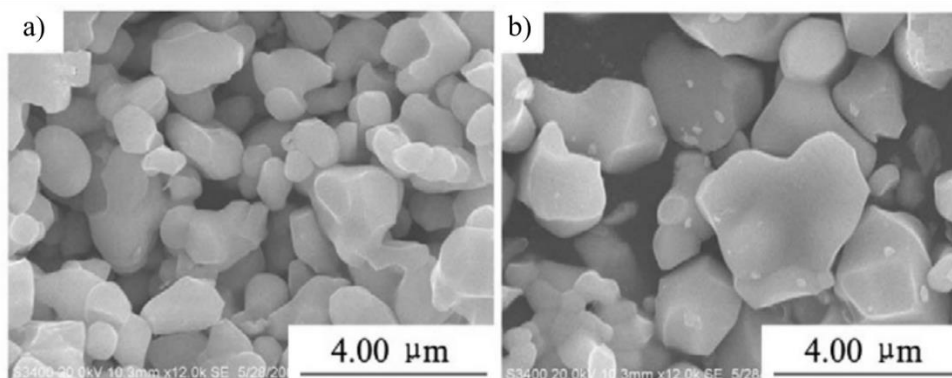


Figure 2. Images obtenues au microscope électronique à balayage du composé $\text{Y}_{0.82}\text{NbO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.18}$ traité thermiquement à 1200°C (a) et 1300°C (b) [33].

Des images MEB des particules obtenues sont présentées sur la Figure 2. Les particules ayant subi un premier traitement à 1200°C présentent des tailles de grains de l'ordre de 1 à 2 μm . Un grossissement granulaire est observé avec l'augmentation de la température à 1300°C avec des tailles de grains de l'ordre de 2 à 4 μm .

La synthèse par voie solide implique des temps de broyage, de calcination et de frittage extrêmement longs et des températures de frittage élevées entraînant la formation de gros grains non sphériques. Cette méthode a donc été écartée.

La méthode sol-gel

Par méthode sol-gel de type Pechini, du nitrate d'yttrium et du nitrate de niobium sont dissous respectivement dans de l'eau déionisée et dans l'éthanol absolu. Les solutions des précurseurs sont par la suite mélangées. L'acide citrique et le polyéthylène glycol sont ensuite introduits dans la solution cationique. L'acide citrique est introduit en tant qu'agent chélatant et l'éthylène glycol en tant qu'agent polymérisant. Le gel est obtenu par condensation du mélange, puis séché et traité thermiquement. La phase YNbO_4 préparée par un procédé de type Pechini a par exemple été obtenue par Lü *et al.* [34] avec un traitement thermique de 6 h à 1000°C . Une image MEB de la poudre synthétisée (Figure 3) indique que le composé est constitué de particules agrégées dont la morphologie est approximativement sphérique et dont la taille varie entre de 40 à 60 nm.

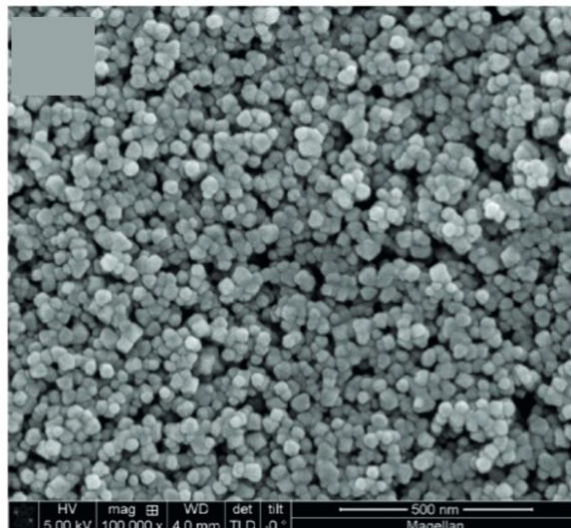


Figure 3. Images obtenues au microscope électronique à balayage du composé $\text{YNbO}_4:0.03\text{Dy}^{3+}$ obtenue par méthode sol-gel puis par traitement thermique à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6h [34].

Malgré les avantages de cette voie de synthèse, les poudres obtenues sont constituées de grains nanométriques très agrégés entre eux. Cette morphologie n'est pas optimale. De plus, l'utilisation de quantités importantes de composés carbonés (solvant, polymère et agent chélatant), très liés aux cations lors de l'étape de dissolution et de polymérisation, est un inconvénient majeur pour obtenir l'oxyde pur. En effet, les résidus carbonés sont à éviter pour le domaine de l'optique car elles constituent des sources d'absorption potentielles.

La méthode hydrothermale

Par méthode hydrothermale, les composés niobates sont préparés à partir d'un mélange d'une solution aqueuse de chlorure d'yttrium et d'une solution d'éthanol de chlorure de niobium. Le pH est rendu légèrement basique par ajout d'ammoniaque. La solution est ensuite placée dans un autoclave et est chauffée à différentes températures pendant 5 heures sous rotation. Hirano *et al.* [35] ont par exemple synthétisé des nanoparticules de YNbO_4 avec cette méthode. Les diffractogrammes obtenus (Figure 4) montrent que la phase monoclinique est atteinte dès $180\text{ }^\circ\text{C}$.

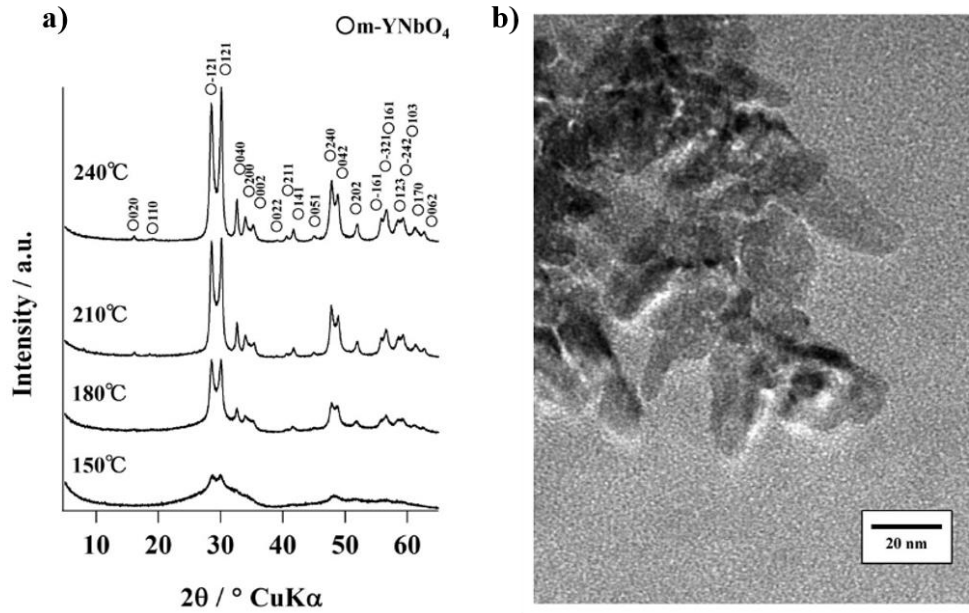


Figure 4. Diffractogrammes des précipités obtenus dans des conditions hydrothermales à différentes températures pendant 5 h (a). Image par microscopie électronique à transmission (TEM) du composé YNbO₄ obtenu en condition hydrothermale à 240°C pendant 5 h (b) par M. Hirano et H. Dozono [35].

La synthèse hydrothermale permet de réduire facilement le temps et la température de synthèse cependant elle nécessite l'utilisation de composés carbonés ce qui augmente le risque de pollutions. De plus, les particules obtenues ont une morphologie ellipsoïdale ou en forme de tiges avec une taille d'environ 30 nm de longueur et 10 nm de largeur. Cette morphologie n'est pas favorable. Cette méthode a donc également été écartée.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les particules de niobate d'yttrium ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation qui donne le grand avantage de s'affranchir de traces de composés carbonés résiduels (sources d'absorption potentielles). Elle favorise également des morphologies sphériques au lieu de morphologies accentuées avec des grains petits et peu agglomérés.

2. Synthèse du composé YNbO₄ par coprécipitation et caractérisation par diffraction des rayons X

Le protocole de synthèse utilisé pour toutes les poudres présentées s'inspire d'un protocole développé pour obtenir le niobate Y₃NbO₇ [36] et est schématisé sur la Figure 5. Une solution de niobium est préparée en dissolvant une masse donnée de chlorure de niobium, NbCl₅, préalablement pesée en boîte à gants, dans un bécher d'acide chlorhydrique aqueux à 37 % massique, sous agitation afin d'obtenir une concentration de 1 mol/L en Nb⁵⁺. L'ajout du

chlorure de niobium doit se faire très rapidement car ce composé s'oxyde instantanément à l'air et l'oxyde de niobium formé est difficile à dissoudre. Dans un autre bécher, les précurseurs chlorures de terres rares ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans de l'eau bidistillée sous agitation pour obtenir une concentration de 1 mol/L également. Les chlorures de terres rares sont en théorie hexahydratés mais cela n'a pas été vérifié.

Une fois les espèces totalement dissoutes, les deux solutions sont mélangées en versant la solution acide de niobium dans la solution aqueuse de terres rares toujours sous agitation. Le mélange cationique est ensuite versé dans une burette et l'ajout de la solution de précurseurs se fait au goutte-à-goutte dans une solution diluée d'ammoniaque sous agitation afin d'obtenir une meilleure homogénéité de la taille des particules [37]. Il s'agit ici d'une précipitation dite « inverse » (acide dans base).

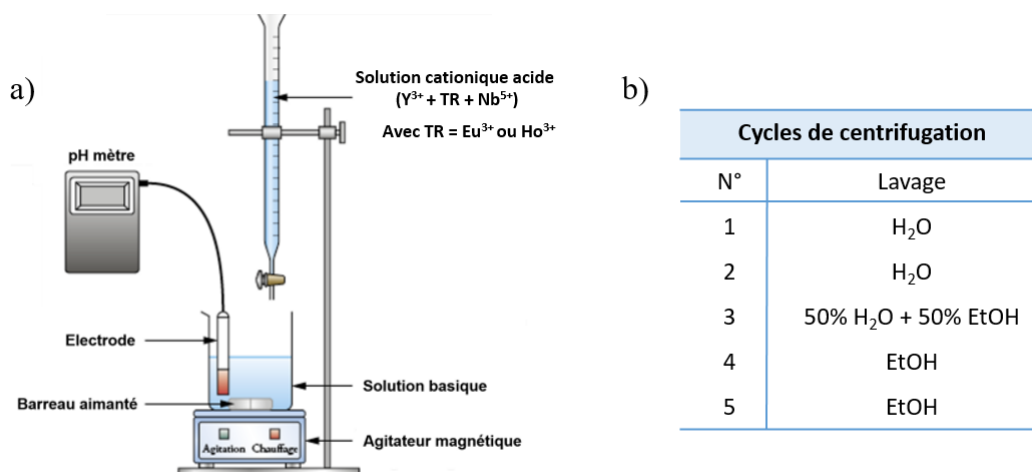


Figure 5. Schéma du montage de coprécipitation (a) et cycles de centrifugation (b).

Le diagramme de Pourbaix de l'yttrium indique une zone de précipitation autour de $\text{pH} = 8$ [38], afin d'assurer la précipitation totale des ions, un pH de 9 est obtenu et maintenu par ajout d'une solution d'ammoniaque de 2 mol/L tout au long de l'ajout des précurseurs. Un précipité blanc se forme lorsque la solution de précurseurs entre en contact avec la base. L'homogénéisation du mélange se fait pendant une maturation de 4 nuits pendant laquelle la solution est laissée sous agitation. La solution est ensuite centrifugée et lavée. Le cycle de lavage est présenté sur la Figure 5.

Entre chaque centrifugation (7000 tpm, 15 min), le surnageant est jeté et le solvant suivant est ajouté dans le récipient de centrifugation. Le précipité est re-dispersé dans le solvant.

A partir du troisième cycle, l'éthanol absolu a été utilisé pour éviter l'agglomération des particules lors du séchage. En effet, lorsqu'une poudre est lavée uniquement à l'eau, des liaisons hydrogènes ont tendance à se former lors du séchage, provoquant une plus forte agrégation de la poudre [39]. Après le dernier cycle de centrifugation, le précipité amorphe est récupéré et séché à l'étuve à 90°C. Le diffractogramme des rayons X du précipité obtenu à l'issue de la coprécipitation est présenté sur la Figure 6 et confirme le caractère amorphe de celui-ci, aucun pic de diffraction des phases YNbO₄ quadratique ou monoclinique n'étant détecté. Il est ensuite broyé dans un mortier en agate puis calciné à différentes températures pendant un temps défini afin d'induire la cristallisation.

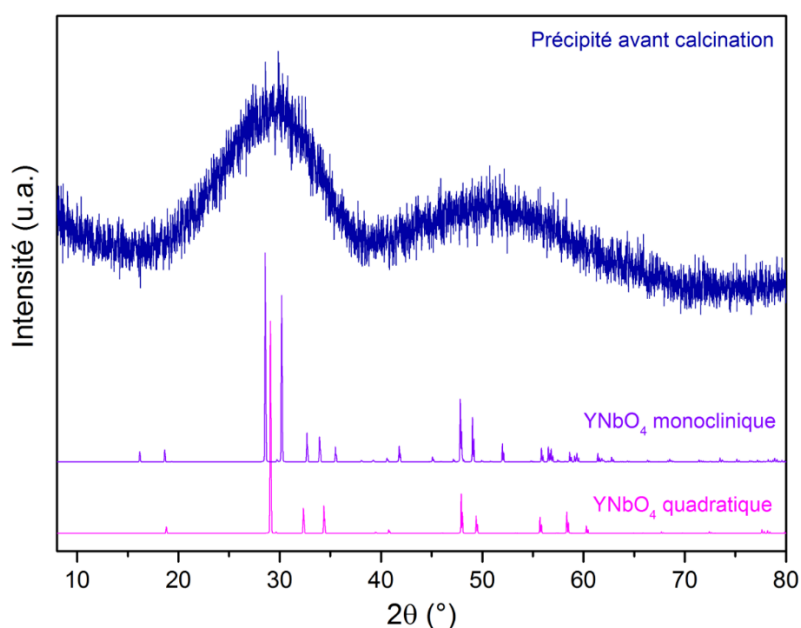


Figure 6. Diffractogramme des rayons X du précipité obtenu à l'issue de la coprécipitation en comparaison avec les pics de diffraction théoriques des phases YNbO₄ monoclinique et quadratique (fiches JCPDS YNbO₄-monoclinique : 00-023-1486, YNbO₄-quadratique : 00-038-0187).

Cinq traitements thermiques différents ont été effectués sur les poudres dans le but d'obtenir les phases cristallisées et différentes tailles de grains : 700°C (12h et 24h), 800°C (6h), 900°C (12h), 1300°C (1h). Cette première étude sur les différents traitements thermiques a été réalisée avec une concentration constante en Europium (0,25 %mol).

Une seconde étude a été faite sur le dopage de la phase YNbO₄ par des ions Ho³⁺. Une série de synthèses avec différentes concentrations molaires de dopant (de 0,25 à 3 % mol) et avec le même traitement thermique 1300°C (1h) a été réalisée afin de déterminer la concentration permettant l'obtention de l'intensité de luminescence maximale.

Les échantillons synthétisés par coprécipitation pour ces deux études sont listés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Échantillons synthétisés par coprécipitation.

Etude du traitement thermique Poudre YNbO ₄ :Eu ³⁺ (0,25 mol%)	Etude du dopage en Holmium Traitement thermique à 1300°C/1h
Températures et temps appliqués :	Dopage (%mol) :
700°C 12h	0,25
700°C 24h	0,5
800°C 6h	1
900°C 12h	2
1300°C 1h	3

Après l'application du traitement thermique aux poudres coprécipitées, des diffractogrammes ont été obtenus afin de suivre l'évolution de la cristallisation. Les résultats pour les poudres dopées à l'Eu³⁺ (0,25 %mol) sont présentés sur la Figure 7.

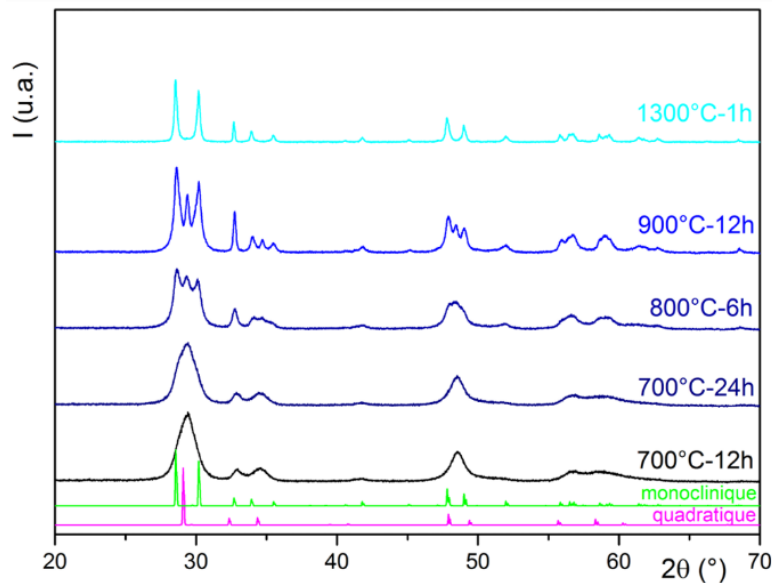


Figure 7. Diffractogrammes des poudres dopées à l'euporium (0,25 %molaire) en fonction de la température et du temps de calcination en comparaison avec les pics de diffraction théoriques des phases YNbO₄ monoclinique et quadratique (fiches JCPDS YNbO₄-monoclinique : 00-023-1486, YNbO₄-quadratique : 00-038-0187).

Comme expliqué précédemment, le composé YNbO₄ présente deux variétés allotropiques : la maille élémentaire à basse température possède une symétrie monoclinique Fergusonite et une transition de phase stabilise la maille élémentaire quadratique Scheelite à haute température. Cette transition est attendue à 850°C [24].

De manière surprenante, ici les résultats de diffraction des rayons X indiquent la coexistence des phases quadratique et monoclinique aux températures les plus basses, tandis que la phase monoclinique pure a été observée à 1300°C. La coexistence de deux variétés d'un même composé a également été rapportée pour différents oxydes tels que le ZrO₂ [40],[41], et le HfO₂ [42] synthétisés à l'échelle nanométrique. Ceci peut être attribué à l'énergie de surface élevée des nanoparticules et à une certaine disparité dans la taille des grains de YNbO₄. La croissance des grains induite par les traitements thermiques permet la disparition progressive de la phase quadratique métastable à basse température au profit de la phase monoclinique lorsque la taille critique des cristallites est atteinte. La concentration de la terre rare comme élément dopant peut également jouer un rôle dans ce processus, comme décrit pour HfO₂. Toutefois, le temps de maintien en température et le processus de refroidissement appliqué pendant la synthèse (refroidissement naturel appliqué après le palier) semblent figer le système dans la phase monoclinique, de sorte que les pics de diffraction de la phase quadratique ne sont pas observés même à la température de traitement la plus élevée.

La stabilisation de la phase monoclinique Fergusonite au-dessus de la température de transition a également été observée pour les nanocristaux préparés dans des conditions hydrothermales et après un traitement thermique à 1300°C. En utilisant cette procédure expérimentale, la signature DRX de la phase quadratique a été détectée en plus de celle de la phase monoclinique [35]. Enfin, la forme des pics de diffraction plutôt large indique clairement une faible cristallisation.

Concernant la série de synthèses avec différentes concentrations molaires en holmium, de la même façon que pour l'euporium, l'holmium va substituer l'yttrium dans la matrice : Y_{1-x} Ho³⁺_x NbO₄. En raison des valeurs des rayons cationiques de l'yttrium et de l'holmium quasiment identiques en coordinence 8 ($r_{Y^{3+}} = 1,019 \text{ \AA}$, $r_{Ho^{3+}} = 1,015 \text{ \AA}$ [43], aucun changement significatif dans les paramètres de maille ainsi que dans la forme des raies de diffraction n'a été observé en fonction du taux de dopage Ho³⁺ (Figure 8a).

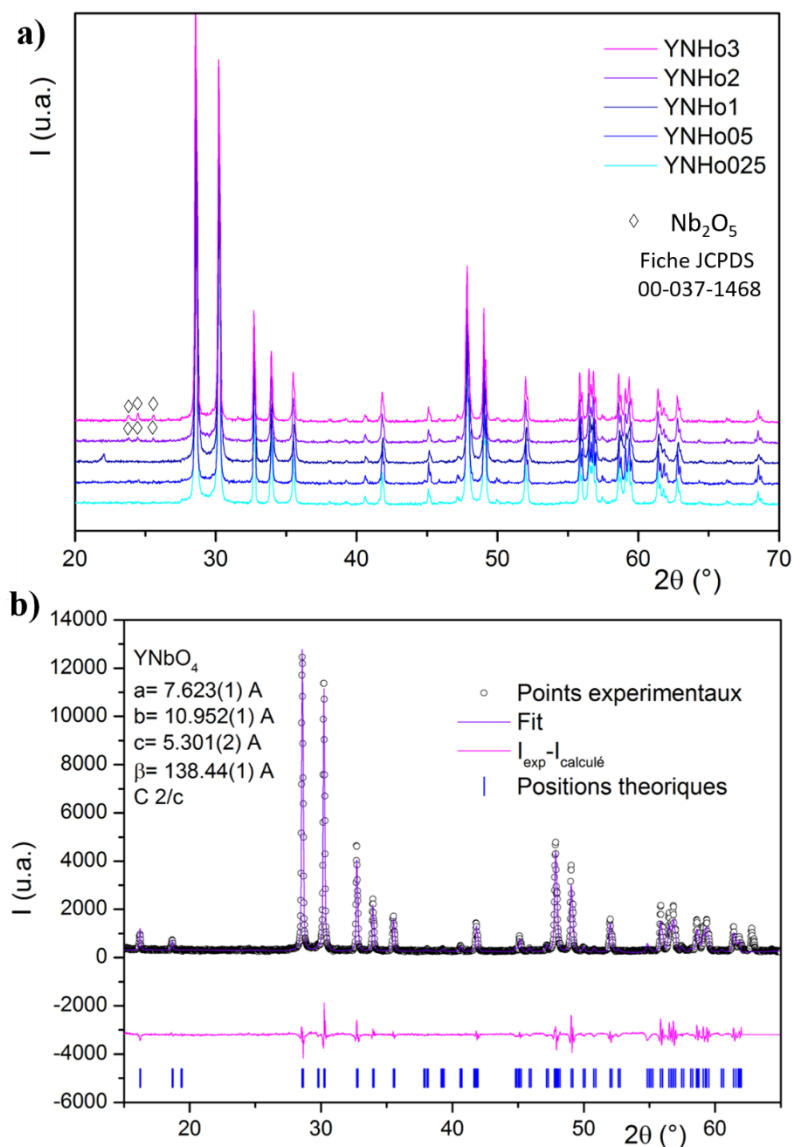


Figure 8. Diffractogrammes des poudres dopées à l'holmium en fonction de la concentration molaire en Ho^{3+} . Les poudres ont été traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h (a). Affinement du diffractogramme de la poudre dopée à 2 %mol (b).

Cependant, pour les deux concentrations les plus élevées, de petits pics supplémentaires dans la région 20° - 30° apparaissent et peuvent être attribués à des traces résiduelles de Nb_2O_5 . Des affinements de type Le Bail ont été réalisés sur les poudres synthétisées. L'un d'entre eux est représenté sur la Figure 8(b). Pour la poudre $\text{YNbO}_4: \text{Ho}^{3+}$ (2 %mol) traitée à $1300^\circ\text{C}/1\text{h}$, les paramètres de maille correspondants obtenus après l'affinement Le Bail de la phase monoclinique Fergusonite cristallisant dans le groupe spatial $C2/c$ sont $a = 7.623(1) \text{ \AA}$, $b = 10.952(1) \text{ \AA}$, $c = 5.301(2) \text{ \AA}$, $\beta = 138,44(1)$, et aucune trace de la variation quadratique n'a été détectée.

La forme et l'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité de la poudre YNbO₄ dopée holmium avec le traitement thermique à 1300°C pendant 1h.

3. Caractérisations chimiques et morphologiques des poudres

3.1. Analyse chimique des poudres YNbO₄: Ho³⁺

L'analyse chimique des particules dopées à l'holmium a été vérifiée par ICP/OES (Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry) en collaboration avec Lilian Eloy (IC2MP, Poitiers) afin de valider la concentration réelle d'holmium dans le réseau hôte à l'issue de la synthèse. Un mélange d'acides couplé à des traitements thermiques par micro-ondes ont été nécessaires pour minéraliser complètement l'holmium, l'yttrium et le niobium à partir des poudres YNbO₄ : Ho³⁺. L'holmium et l'yttrium ont été minéralisés dans un mélange de 6mL de HNO₃ (>68%) et 1 mL de HCl (34-37%). Le niobium a quant à lui été minéralisé dans un mélange de 2 mL de HNO₃ (>68%) et 1 mL de HF (47-51%). Le [Tableau 5](#) présente les compositions ciblées et finales des poudres synthétisées ainsi que les noms des différents échantillons.

Tableau 5. Compositions chimiques des particules dopées à l'holmium.

YNbO ₄				
Concentration molaire [Ho ³⁺] ciblée en % (nombre d'ions/cm ³)	[Ho ³⁺] ciblée en % mass	Détermination par ICP de [Ho ³⁺] en % mass +/-0.01%	[Ho ³⁺] expérimentale correspondante en % mol	Nom de l'échantillon
0.25 (0.34×10 ²⁰)	0.17	0.17	0.25	YNHo025
0.5 (0.68×10 ²⁰)	0.33	0.30	0.45	YNHo05
1 (1.36×10 ²⁰)	0.67	0.62	0.93	YNHo1
2 (2.73×10 ²⁰)	1.33	1.39	2.08	YNHo2
3 (4.09×10 ²⁰)	1.99	1.96	2.95	YNHo3

Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec les compositions visées indiquant que le protocole de synthèse et le temps de maturation permettent à l'ensemble des cations de précipiter dans les proportions stœchiométriques visées.

3.2. Morphologie et taille des grains

Les différentes poudres obtenues ont également été analysées par granulométrie laser (dynamic light scattering, DLS) afin d'évaluer la taille et la distribution des particules. Les mesures sont réalisées instantanément après que les particules dispersées dans l'eau distillée soient passées aux ultrasons. La Figure 9 présente les résultats de la granulométrie des poudres sous forme d'histogramme. Différents types de populations sont visibles. La population de plus petite taille correspond vraisemblablement aux particules élémentaires ou à de petits agglomérats de particules. La population de plus grande taille correspond à des agglomérats ou agrégats en fonction de la température.

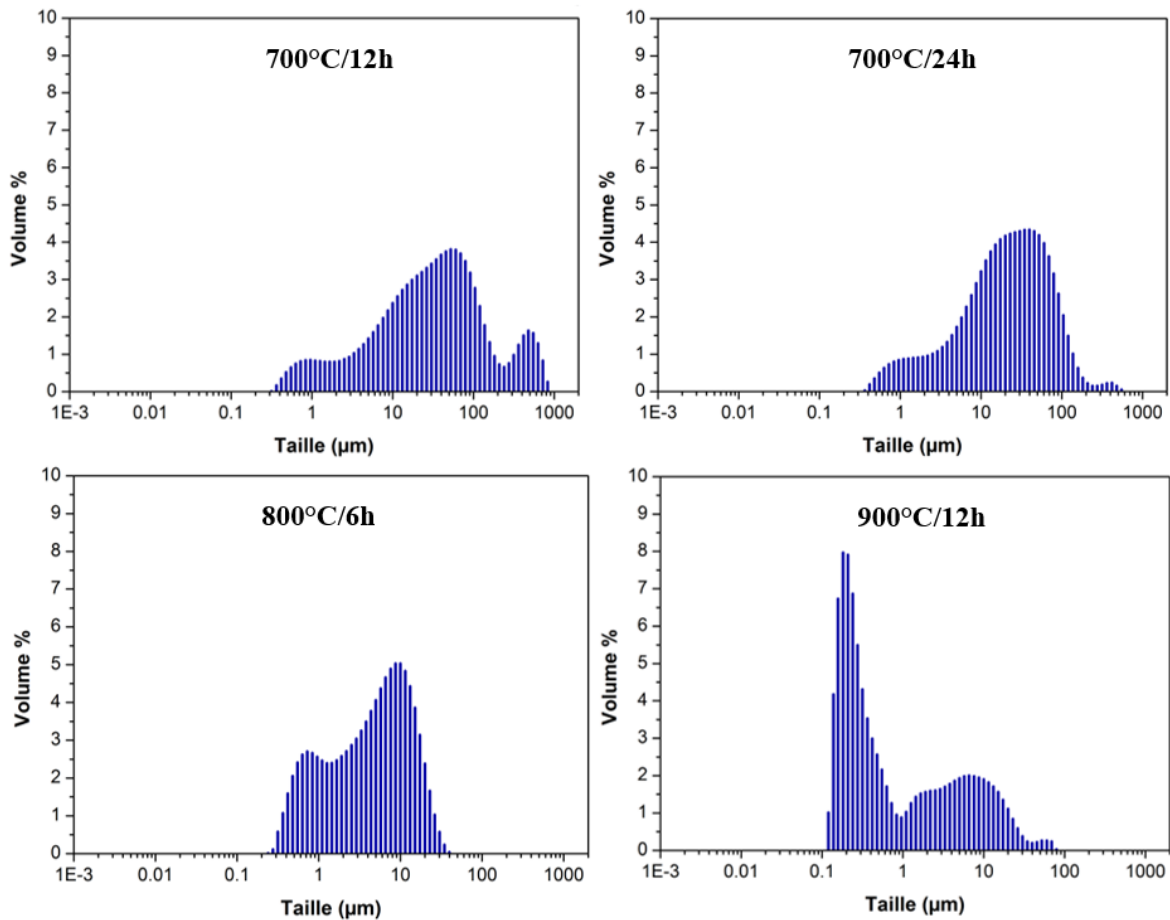


Figure 9. Granulométrie en volume des poudres YNbO₄:Eu³⁺ (0,25 %mol) avec différents traitements thermiques allant de 700°C à 900°C.

Pour le traitement à 700°C pendant 12h, on observe 2 populations autour de 0,8 et 60 µm très disperses et une population plus étroite due à de gros agglomérats autour de 500 µm. Cette distribution autour de 500 µm peut être dû à l'agglomération des particules liée à l'utilisation d'ultrasons avant la mesure. Pour le traitement à 700°C pendant 24h, la fraction volumique de

ces agglomérats de 500 μm diminue. A 800°C, une partie des agglomérats s'est cassée, induisant une diminution de la taille des objets avec une population prédominante autour de 0,7 μm et une autre autour de 600 nm. A 900°C, les agglomérats se sont cassés, c'est la raison pour laquelle les distributions en taille des objets sont déplacées vers les petites tailles. On peut observer la présence prédominante de grains autour de 200 nm au détriment des agglomérats de $\sim 8 \mu\text{m}$. A 1300°C, deux populations sont majoritaires avec des petits grains de $\sim 500 \text{ nm}$ et d'autre grains $\sim 30 \mu\text{m}$ (Figure 10). On observe ici un effet de frittage des grains et de croissance granulaire avec la température.

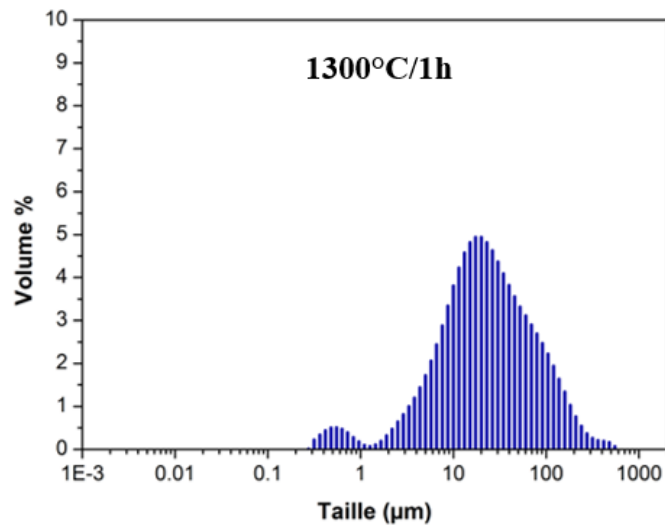


Figure 10. Granulométrie en volume de la poudre YNbO₄:Eu³⁺ (0,25 %mol) traitée à 1300°C pendant 1h.

Des images MEB ont été obtenues afin de visualiser la constitution et la morphologie des grains (Figures 11 et Figure 12).

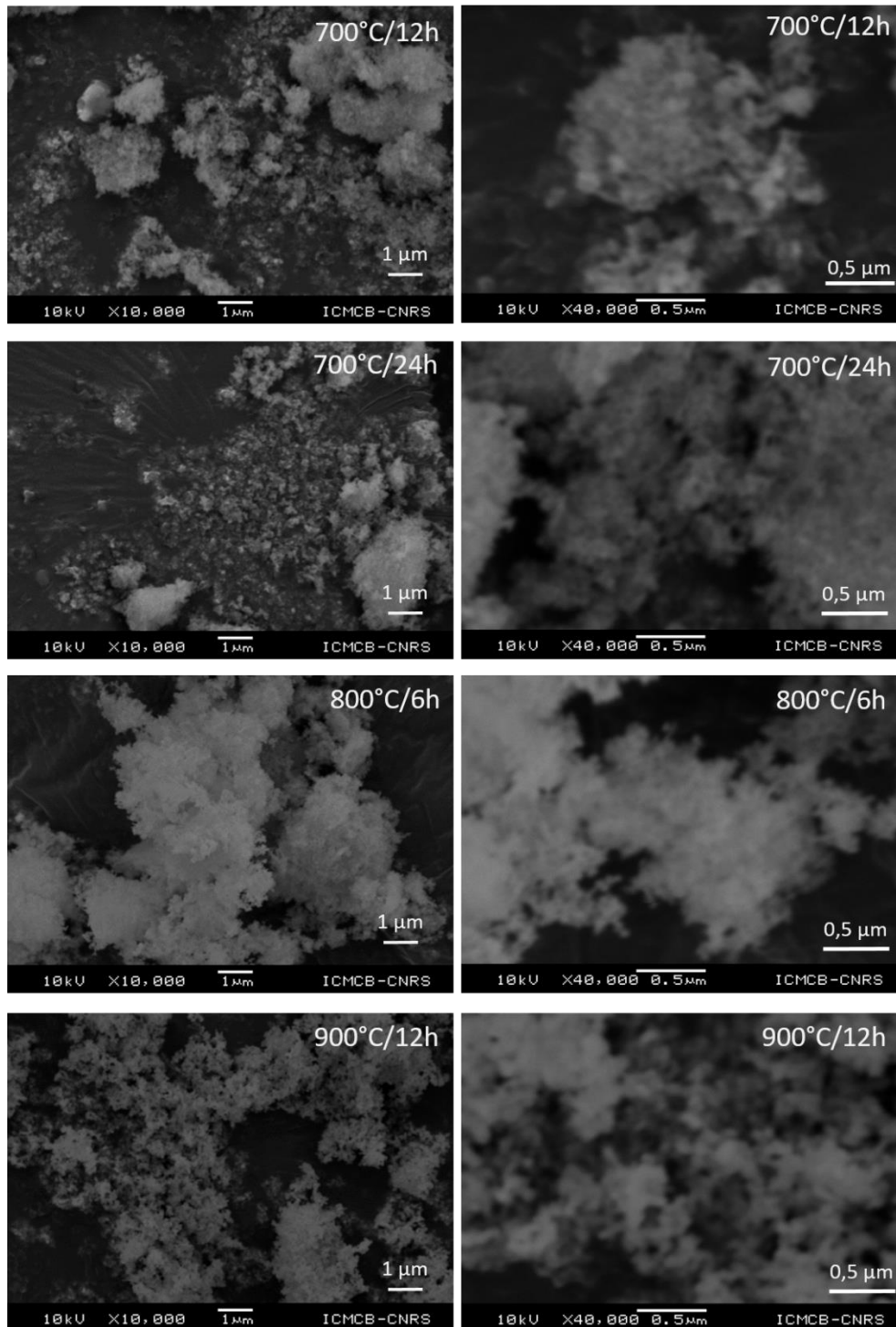


Figure 11. Images MEB des poudres YNbO_4 dopées à l'euporium (0,25% mol) obtenues avec des traitements thermiques à différentes températures allant de 700°C à 900°C et différents paliers.

Pour la température de traitement thermique la plus basse (700°C 12h et 24h), la poudre est composée de grains nanométriques. La taille des agglomérats augmente pour les températures intermédiaires, 800°C/6h et 900°C/12h. Jusqu'à 800°C, les agglomérats apparaissent peu denses. A 900°C, il est possible de deviner la formation de cols de frittage entre les grains d'environ 50 nm.

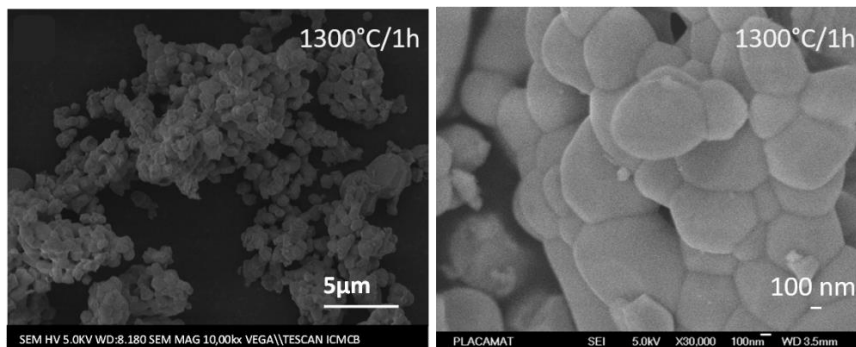


Figure 12. Images MEB des poudres YNbO₄ dopées à l'euprimum (0,25% mol) obtenues après traitement thermique à 1300°C/1h.

A 1300°C, les cols de frittage sont clairement visibles avec le grossissement granulaire. Des grains de ~20 µm sont constitués de cristallites de ~800 nm agrégées, ce qui indique que le traitement thermique appliqué après la synthèse à 1300°C est suffisamment élevé pour favoriser leur croissance et leur frittage.

3.3. Caractérisation par spectroscopies vibrationnelles Raman et IR

Les spectroscopies Raman et infrarouge permettent l'identification et la comparaison des modes vibratoires cation-oxygène.

En raison du poids molaire élevé de l'élément de terre rare, dans les conditions expérimentales appliquées, ces techniques spectroscopiques sont adaptées à l'analyse des environnements de niobate. La longueur d'onde d'excitation de 785 nm a été choisie afin de ne pas collecter le signal de luminescence des ions Eu³⁺. Les spectres Raman et IR obtenus sont présentés dans la Figure 13. Compte tenu de l'étude de YNbO₄ par diffraction des rayons X, on peut s'attendre à ce qu'une transition de phase de la structure quadratique à la structure monoclinique se produise en augmentant la température de traitement thermique. Le composé traité thermiquement à 700°C présente de larges bandes pour les réponses IR et Raman avec deux maxima principaux en Raman à 500 et 275 cm⁻¹ et un maximum à 690 cm⁻¹ sur le spectre IR ainsi qu'une petite contribution à 800 cm⁻¹ pour les deux spectres. Ces bandes larges sont liées à la faible cristallisation du composé à 700°C, comme observé sur les spectres de DRX. L'augmentation

de la température du traitement thermique à 800°C induit un léger rétrécissement des bandes dans la gamme Raman à basse fréquence avec deux contributions claires culminant à 310 et 150 cm⁻¹. Pour les poudres traitées au-dessus de 800°C, de nouvelles bandes Raman peuvent-être observées à 350 et 370 cm⁻¹ ainsi qu'une nette augmentation de la bande haute fréquence à 800 cm⁻¹.

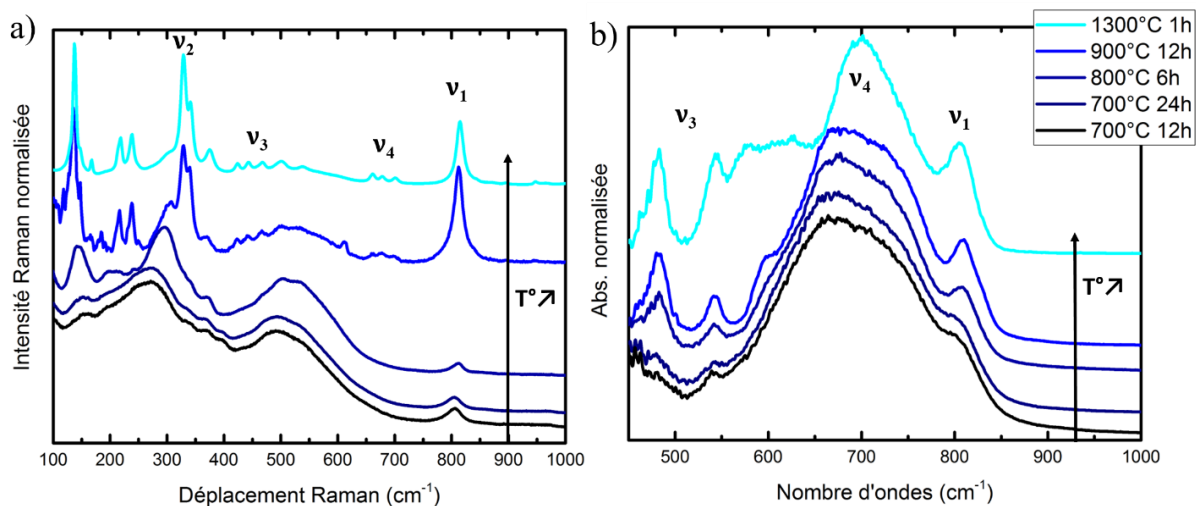


Figure 13. Spectres Raman (a) et infrarouge (DRIFT) (b) des composés YNbO₄ synthétisés avec différents temps et températures de traitement thermique.

De même, dans le spectre IR, l'intensité de la bande à 800°C a augmenté, la contribution principale est plus étroite et s'est déplacée vers 720 cm⁻¹, les deux autres bandes à 480 et 520 cm⁻¹ ont clairement augmenté avec la température de traitement thermique au-dessus de 800°C. Les spectres Raman mesurés pour les poudres traitées thermiquement à 900 et à 1300°C sont en accord avec ceux rapportés par G. Blasse [44] pour la phase monoclinique. L'assignation spectrale de cet auteur est basée sur un environnement tétraédrique du niobium avec les modes symétriques Nb-O actifs en Raman (ν_1 et ν_2) et les modes antisymétriques Nb-O actifs en spectroscopie vibrationnelle infrarouge (ν_3 et ν_4) attendus pour une symétrie locale Td des cations de niobium. Les modes de vibration sont représentés sur la Figure 14. Les contributions aux fréquences inférieures à 300 cm⁻¹ sont quant à elles attribuées à des vibrations externes.

Les modes observés sur les spectres correspondent bien à un environnement tétraédrique, cependant, le mode ν_1 n'obéit pas à cette symétrie pour les poudres traitées à haute température. En effet, d'après G. Blasse, le mode ν_1 doit être actif en Raman mais pas en IR. Ceci est observé pour les deux poudres traitées à 700°C, avec le mode ν_1 très faible en IR. En revanche, avec l'augmentation de la température, le mode ν_1 en IR à 800 cm⁻¹ est de plus en plus actif. Ceci indique que l'environnement tétraédrique n'est pas parfait et confirme l'environnement

d'octaèdre déformé pour le niobium dans la phase monoclinique décrit par Arulnesan *et al.* [30], avec deux distances longues Nb-O supplémentaires. L'évolution des spectres Raman et IR confirment le changement progressif dans la coordination du niobium de la phase quadratique avec un environnement local tétraédrique à la phase monoclinique avec un environnement local d'octaèdre déformé.

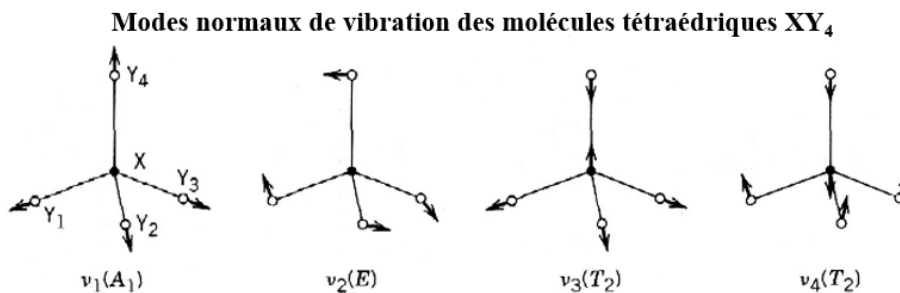


Figure 14. Modes normaux de vibration des molécules tétraédriques [45].

Nous avons choisi d'incorporer des particules de taille micrométrique (traitement thermique de 1300°C/1h) dans les matrices vitreuses afin de pouvoir les repérer plus facilement du point de vue des caractérisations spectroscopiques et d'optimiser tous les paramètres (matrice vitreuse, temps et température de synthèse).

Comme évoqué précédemment, deux ions terre rare ont été sélectionnés en tant que dopant pour les particules : l'euprium et l'holmium. Tous les résultats présentés dans les études des dopages suivants ont été réalisés avec les particules traitées 1300°C pendant 1h à l'exception d'un exemple dans le paragraphe de l'euprium avec les particules traitées à 700°C pendant 12h et donné à titre de comparaison.

4. Dopage à l'euprium

Pour l'élaboration de vitrocéramiques composites luminescentes, la phase cristalline est souvent dopée avec des ions de terres rares luminescents. On parle ainsi de luminophores constitués d'une matrice (la phase cristalline) et d'un centre luminescent appelé activateur. Quelques généralités sur les ions de terres rares et sur la luminescence sont présentées en annexe.

4.1. L'ion europium

Le premier dopant que nous avons choisi est l'europium trivalent, Eu^{3+} ($Z = 63$). Sa configuration électronique est $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$. Les niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} sont représentés sur la Figure 15.

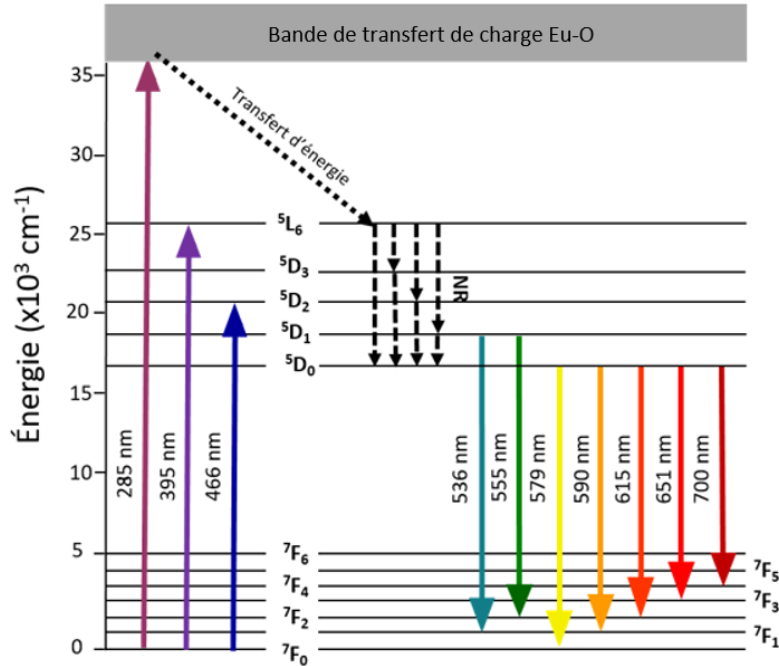


Figure 15. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} .

L'émission de l'ion Eu^{3+} se situe dans le domaine du visible. Il présente généralement une émission rouge intense située environ à 612 nm qui correspond à la transition dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Cette transition dite hypersensible est maximale en cas d'environnement de basse symétrie des ions Eu^{3+} (absence de centre d'inversion).

La spectroscopie de l'ion Eu^{3+} suscite un intérêt particulier du fait de cette sensibilité à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde ponctuelle dans de nombreux matériaux et en particulier dans les matériaux contenant des ions terres rares dont les rayons ioniques sont proches de celui de l' Eu^{3+} . L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet de déterminer la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue ainsi une méthode d'analyse structurale fine [46],[47],[48]. Elle permet de confirmer la symétrie locale et peut aussi mettre en évidence une faible distorsion du site ou la présence d'impuretés indétectable par diffraction des rayons X [48]. Il est possible de connaître le nombre de sites occupés par l' Eu^{3+} de la façon suivante : la raie correspondant à la transition entre deux niveaux

pour lesquels $J = 0$ ne peut pas être décomposée par l'effet du champ cristallin. Généralement, si pour deux niveaux de ce type on observe n raies ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, n sera le nombre de sites occupés par l' Eu^{3+} . Cependant, cette transition n'est observable que pour les sites de symétrie ponctuelle C_{nv} , C_n ou C_s . Le nombre de raies observables à partir du niveau excité 5D_0 dépend de la structure cristalline et plus particulièrement de la symétrie du site occupé par Eu^{3+} .

Le Tableau 6 [51] présente la nature des principales transitions de l'ion Eu^{3+} . La couleur de l'émission dépendra du rapport d'intensité entre ces différentes transitions et par conséquent de la symétrie du site de la terre rare et de sa concentration.

Tableau 6. Nature des principales transitions de l'ion Eu^{3+} [49].

Transitions	Nature	ΔJ	Couleur	Symétrie du site
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	Dipolaire Magnétique	1	Verte	Centro-symétrique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	Dipolaire Electrique	0	Jaune	C_s, C_n, C_{nv}
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Dipolaire Magnétique	1	Orange	Centro-symétrique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	Dipolaire Electrique	2	Rouge	Non Centro-symétrique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	Dipolaire Electrique	3	Rouge-proche IR	Non Centro-symétrique

L'ion Eu^{3+} présente, comme tous les ions lanthanides, des transitions de différentes natures induites par les règles de sélection qui impliquent des conditions de parité ou non entre les nombres quantiques S , L et J (Tableau 7).

Tableau 7. Règles de sélection des transitions f-f.* $J = 0$ à $J' = 0$ sont strictement interdites.

Opérateur	Parité	ΔS	ΔL	ΔJ^*
Dipolaire électrique	Opposée	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4, 6 si J ou $J' = 0$)
Dipolaire magnétique	Identique	0	0	0, +/- 1

Ainsi, les transitions dipôle électrique (ED) 4f-4f sont les transitions qui sont initialement interdites mais qui deviennent permises sous l'effet du champ cristallin. Les transitions dipôle magnétique (MD) quant à elles sont autorisées mais leur intensité est expérimentalement faible. En pratique, elles sont du même ordre de grandeur que celles des transitions ED. Ces dernières sont extrêmement sensibles à l'environnement local dans lequel les ions se trouvent. L'ion Eu^{3+} présente des transitions ED fortement dépendantes de l'environnement mais aussi une transition MD indépendante qui peut servir de référence [50].

4.2. Le composé YNbO₄: Eu³⁺

Le Tableau 8 reporte les caractéristiques des raies d'émission de l'ion Eu³⁺ dans la matrice YNbO₄: Eu³⁺ monoclinique.

Tableau 8. Caractéristiques des raies d'émission de l'ion Eu³⁺ pour les transitions ⁵D₀ → ⁷F_J (λ_{exc} = 396 nm) [52].

J	λ (nm)	Type	Caractéristique
6	805	ED	Dépendante de l'environnement
5	741	ED	Interdite
4	688	ED	Dépendante de l'environnement
3	645	ED	Interdite
2	612	ED	Très sensible à l'environnement
1	588	MD	Permise - Indépendante de l'environnement
0	576	ED	Hautement interdite - Non dégénérée

Les spectres de photoluminescence des particules YNbO₄:Eu³⁺ traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h (phase monoclinique) sont présentés sur la Figure 16. Le spectre d'excitation du composé présente différentes absorptions de l'UV jusqu'au vert dont la plus intense est la ⁷F₀-⁵L₆ à 397 nm. Le spectre d'excitation révèle également une large bande située à 250 nm, il s'agit de la bande de transfert de charge du composé. Suite à l'absorption d'une radiation d'énergie hv par le composé, un électron du donneur (O²⁻) est transféré vers l'accepteur (Eu³⁺ ou Nb⁵⁺). Cette absorption donne naissance à une bande, dite de transfert de charge, caractéristique du complexe. Sous une excitation à 397 nm, le spectre d'émission met quant à lui en évidence les émissions orange (⁵D₀ → ⁷F₁) et rouges (⁵D₀ → ⁷F₂, ⁵D₀ → ⁷F₃, ⁵D₀ → ⁷F₄) de l'Eu³⁺.

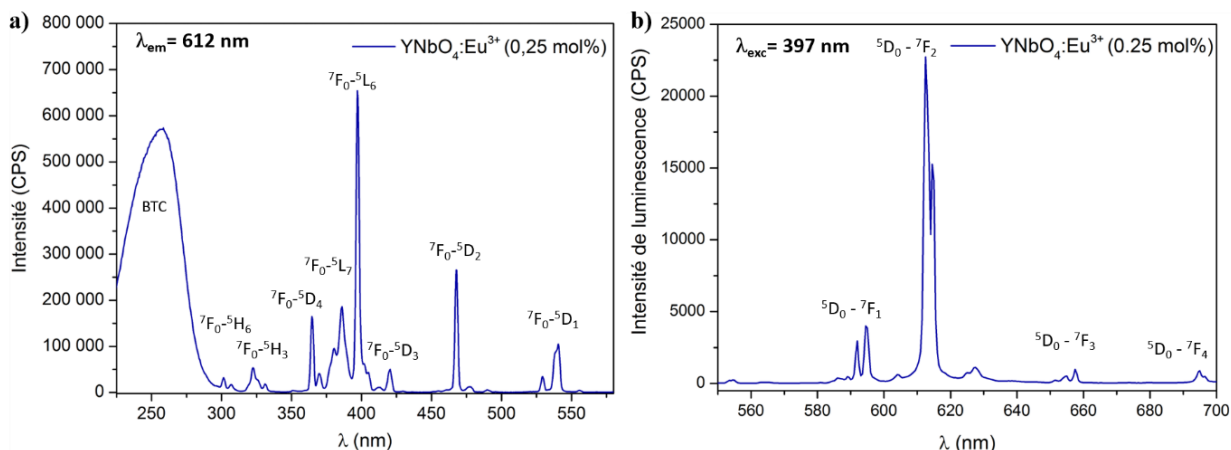


Figure 16. Spectre d'excitation (a) et spectre d'émission (b) des particules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (phase monoclinique).

Grâce à la particularité de l'euporium vue précédemment, permettant de l'utiliser comme sonde structurale, il est possible de déterminer la phase des particules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ en fonction de la réponse spectrale de luminescence de l'ion Eu^{3+} . Un exemple est donné sur la Figure 17 pour les particules traitées à basse température ($700^\circ\text{C}/12\text{h}$).

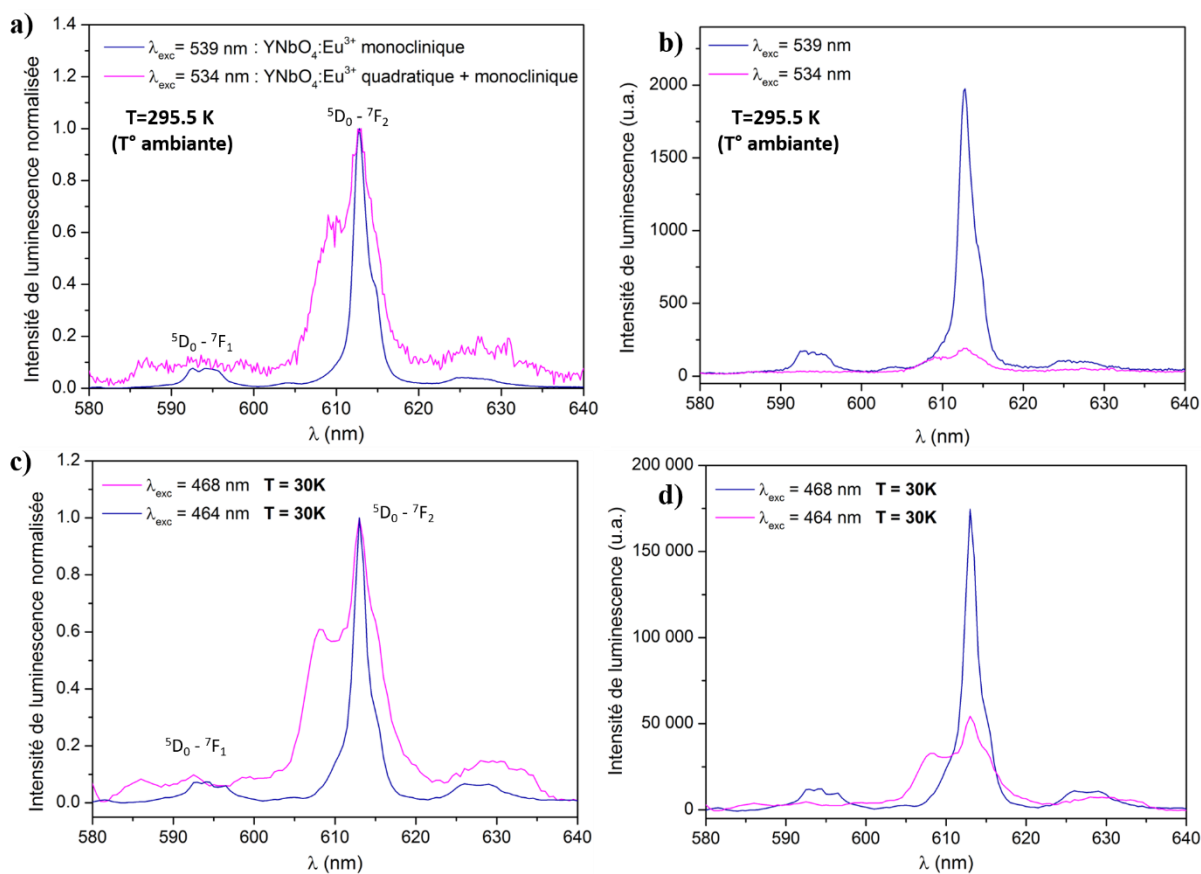


Figure 17. Spectres d'émission sélectifs des particules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,25 %mol) traitées thermiquement à 700°C pendant 12h à température ambiante (a,b) et à basse température (c,d).

Lorsque l'on excite la poudre avec la longueur d'onde à 539 à température ambiante ou à 468 nm à 30 K, on obtient la réponse spectrale de la phase monoclinique comme présentée précédemment. En excitant la poudre à une longueur d'onde plus sélective (534 nm à T°_{ambiante} ou 464 nm à 30 K) on remarque un changement dans la réponse spectrale des particules avec l'apparition d'une émission à 610 nm. Cette nouvelle contribution est la signature de l'émission de la phase quadratique. Il n'a cependant pas été possible d'isoler le signal pur de la phase quadratique en raison de son efficacité qui est plus faible que celle de la phase monoclinique. En effet, à des longueurs d'ondes d'énergies similaires, l'intensité maximale des phases monoclinique et quadratique à T°_{ambiante} est de 2000 et 130 u.a. respectivement, et à 30 K de 175 000 et 33 000 u.a. respectivement. Les mesures ont été réalisées à température ambiante et à basse température, la basse température nous permettant d'obtenir un spectre avec une meilleure résolution pour la phase quadratique en raison de l'intensité de luminescence plus importante et donc un meilleur rapport signal sur bruit (ce phénomène d'extinction thermique sera expliqué dans le paragraphe suivant). La spectroscopie de luminescence confirme ici les observations faites en diffraction des rayons X, i.e. la coexistence des deux variétés allotropiques à 700°C.

4.3. Effet de la température sur les propriétés de luminescence de YNbO₄:Eu³⁺

Des mesures en spectroscopie de luminescence ont été réalisées à basse températures sur les particules YNbO₄:Eu³⁺ (0,25 %mol) traitées thermiquement à 700°C pendant 12h. L'échantillon était placé dans une chambre sous Hélium. La Figure 18 présente les spectres d'excitation en fonction de la longueur d'onde d'émission à 28K.

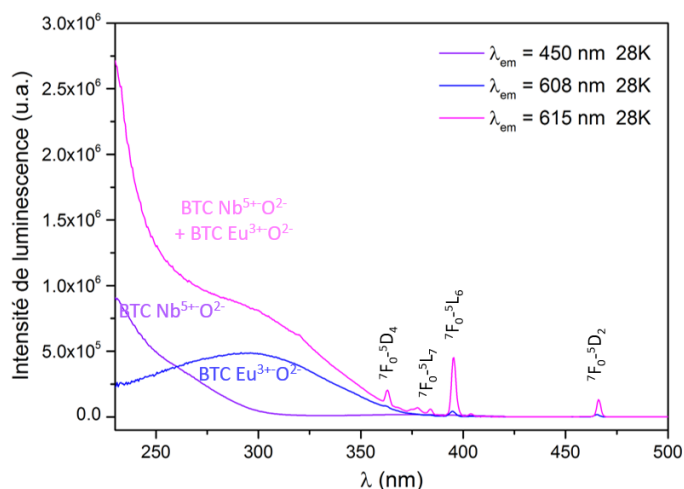


Figure 18. Spectres d'excitation à 28K des particules YNbO₄:Eu³⁺ (0,25 %mol) traitées thermiquement à 700°C pendant 12h.

Avec une λ_{em} fixée à 450 nm et qui correspond à la bande d'émission du groupement niobate, on observe la bande de transfert de charge (BTC) Nb⁵⁺-O²⁻ vers 200-250 nm (courbe violette). Avec une λ_{em} fixée à 608 nm et qui correspond à la base du pic d'émission de la transition ⁵D₀→⁷F₂ de l'euporium, on obtient majoritairement la BTC Eu³⁺-O²⁻ à 300 nm (courbe bleue). Enfin, avec une λ_{em} égale à 615 nm qui est le maximum du pic d'émission de la transition ⁵D₀→⁷F₂ de l'euporium, on observe la BTC Nb⁵⁺-O²⁻ et la BTC Eu³⁺-O²⁻ (courbe rose). On peut ainsi observer que la bande de transfert de charge de Nb⁵⁺-O²⁻ est plus énergétique que la bande de transfert de charge de Eu³⁺-O²⁻.

La Figure 19(a) présente les spectres d'émission en fonction de la température de l'échantillon comprise entre 29,4 et 295,5 K. Sous l'excitation de la lumière UV de 240 nm, le spectre d'émission est composé de la bande d'émission du groupement niobate et des transitions rouges ⁵D₀-⁷F₁ et ⁵D₀-⁷F₂ de l'Eu³⁺.

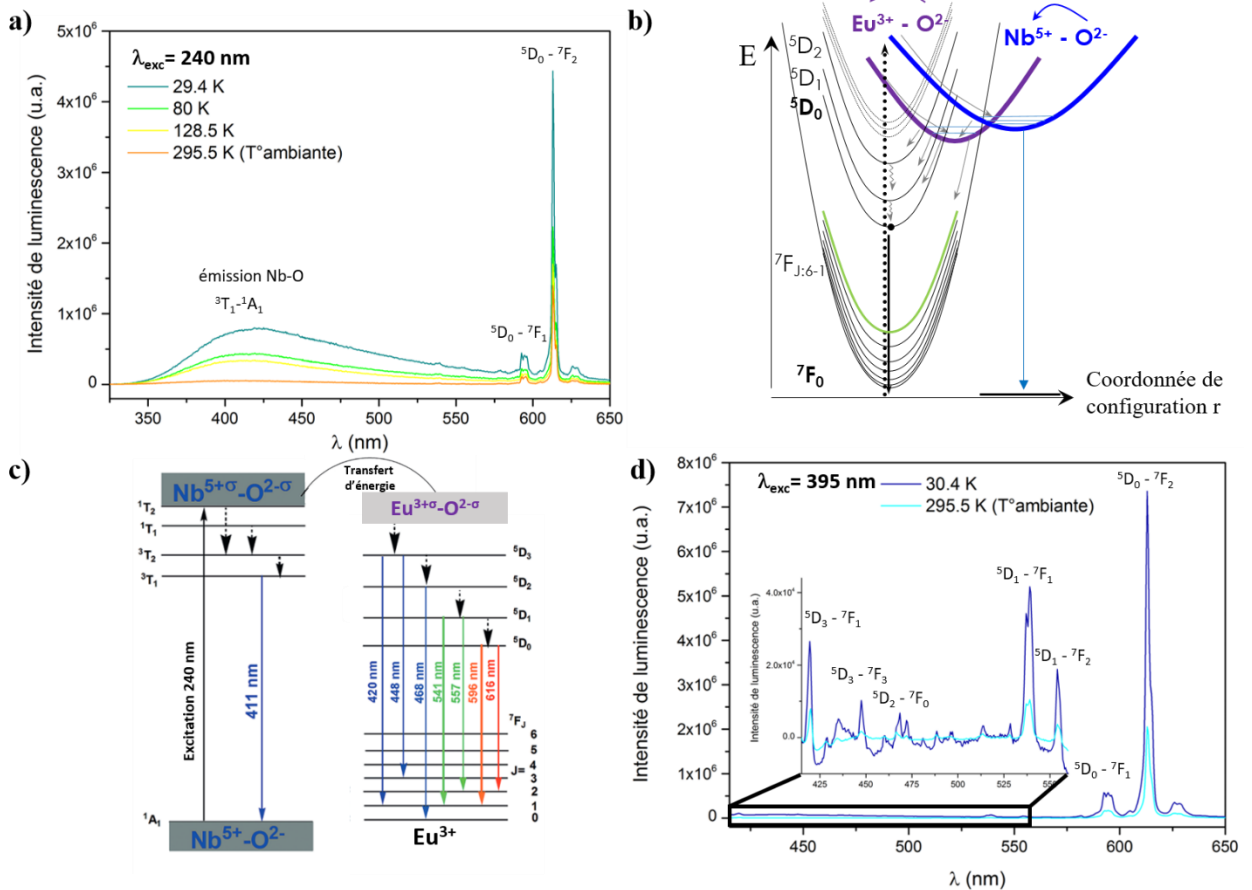


Figure 19. Spectres d'émission (a,d) des particules YNbO₄:Eu³⁺ (0,25 %mol) traitées thermiquement à 700°C pendant 12h enregistrés à différentes températures. Diagramme de configuration de l'ion Eu³⁺ (b). Schéma illustrant l'émission bleue du groupe niobate, le processus de transfert d'énergie du groupe

niobate vers l'Eu³⁺ et les transitions de l'Eu³⁺ dans l'hôte YNbO₄ (c), schéma tiré du schéma de Lü *et al.* [34].

On peut constater que l'intensité de la luminescence du groupe niobate et l'intensité de la luminescence des ions Eu³⁺ diminue progressivement avec l'augmentation de la température, c'est l'extinction thermique de la luminescence. Celle-ci est totale en ce qui concerne l'émission bleue de transfert de charge Nb-O. Les effets sur les transitions 4f-4f sont moindres mais toutefois notables en raison de la basse énergie de la bande de transfert de charge Eu-O. Ceci est illustré sur le diagramme de configuration de l'ion Eu³⁺ (Figure 19(b)). Lors du processus de relaxation, à basse température les électrons occupent les états vibrationnels les plus bas des différents niveaux excités et ce jusqu'au niveau ⁵D₀ à partir duquel les émissions les transitions ⁵D₀ → ⁷F₁ et ⁵D₀ → ⁷F₂ ont lieu. En revanche, avec l'augmentation de la température les électrons vont peupler des niveaux vibrationnels supérieurs ayant pour conséquence un transfert non radiatif partiel via les états de transferts de charge, ce qui induit une diminution de l'intensité de luminescence (extinction configurationnelle).

L'émission bleue du groupe Nb-O et le processus de transfert d'énergie de ce groupe vers l'Eu³⁺ sont schématisés sur la Figure 19(c).

Enfin, sous excitation à 395 nm à 30,4K (Figure 19(d)), il a été possible d'enregistrer les transitions bleues (⁵D₃-⁷F₁ ; ⁵D₃-⁷F₃ ; ⁵D₂-⁷F₀) et vertes (⁵D₁-⁷F₁ ; ⁵D₁-⁷F₂) de l'Eu³⁺ qui sont nettement moins perceptibles à température ambiante en raison du phénomène d'extinction thermique de la luminescence expliqué précédemment. Ces transitions sont d'autant plus visibles que la concentration en europium est faible.

5. Etude du dopage à l'holmium

Dans le but d'élaborer des vitrocéramiques pour l'optique dans l'infrarouge, une étude a été faite sur le dopage des particules de niobate d'yttrium YNbO₄ à l'holmium dans le but de déterminer la quantité optimale d'ion Ho³⁺ à intégrer afin d'augmenter l'absorption et maximiser l'émission correspondante pour optimiser les performances optiques.

5.1. L'ion holmium

La configuration électronique de l'holmium trivalent, Ho³⁺ (Z = 67) est [Xe] 4f¹⁰. L'holmium est un lanthanide permettant de générer un effet amplificateur au sein des matériaux à gain [51]. Il est notamment utilisé en tant qu'ion émetteur dans les lasers infrarouges pour le domaine médical [52]. Le choix de l'ion Ho³⁺ comme dopant est basé sur la richesse de son diagramme

énergétique (Figure 20). Il offre la possibilité de générer des émissions radiatives dans le visible, le proche et le moyen infrarouge [53],[54],[55]. Il est facilement excité dans le visible et le proche infrarouge par une diode commerciale ou par une source LASER à base de cristaux tel que le YLF (fluorure d'yttrium-lithium, LiYF₄) dopé au thulium qui va induire une excitation du niveau ⁵I₇ à partir duquel un rayonnement LASER est produit à 2 μm (transition ⁵I₇ → ⁵I₈). C'est cette transition qui est utilisée dans le cadre d'une application laser infrarouge. Dans le visible, l'ion holmium présente une luminescence verte provenant de la transition ⁵F₄, ⁵S₂ → ⁵I₈ et une luminescence rouge issue de la transition ⁵F₅ → ⁵I₈. Le composé YNbO₄ monoclinique co-dopé avec Ho³⁺/Yb³⁺ a été étudié par X. Wang *et al.* [23] et par C. Niu *et al.* [56] concernant les processus d'up-conversion. L'étude du composé YNbO₄ monoclinique dopé seulement à l'holmium a uniquement été reportée dans l'article publié à la suite de ce travail de thèse [57]. L'étude de la phase quadratique dopée à l'holmium n'a quant à elle pas été relevée dans la littérature.

5.2. Caractérisation par spectroscopie de luminescence

Le diagramme d'énergie de Ho³⁺ avec différentes transitions observables dans le composé YNbO₄:Ho³⁺ est représenté sur la Figure 20.

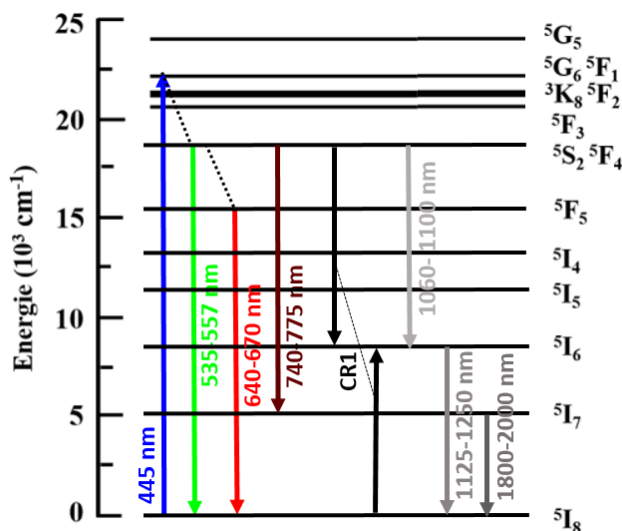


Figure 20. Diagramme d'énergie de Ho³⁺ avec différentes transitions observables dans YNbO₄:Ho³⁺.

La spectroscopie de luminescence a été réalisée pour les échantillons avec différentes concentrations de Ho³⁺ afin de déterminer la quantité optimale de dopant à intégrer dans les particules. En effet, à partir d'une certaine concentration de dopant, un effet d'extinction de

l'émission a lieu. Les ions luminescents se retrouvent à des distances suffisamment faibles dans le réseau hôte pour générer un transfert résonnant et non radiatif entre les ions, ayant pour conséquence une baisse de l'intensité de luminescence.

La Figure 21 (a) présente le spectre d'excitation de l'holmium dans le composé YNbO₄. Le spectre d'excitation présente différentes absorptions de l'UV jusqu'au rouge dont la plus intense correspond à la transition $^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5F_1$ à 450 nm. Il révèle également la bande de transfert de charge du composé à 250 nm.

La Figure 21 illustre également la variation de l'intensité d'émission de 480 à 2200 nm. Dans le domaine visible (b), les pics de luminescence vert et rouges à 550, 650 et 750 nm proviennent de la désexcitation radiative des niveaux ($^5F_4, ^5S_2$), 5F_5 et 5S_2 jusqu'aux niveaux $^5I_8, ^5I_8$ et 5I_7 , respectivement. L'émission verte est structurée en de nombreuses composantes. L'émission la plus intense dans le proche infrarouge à 1,2 μm (c) est attribuée aux transitions $^5I_6-^5I_8$ et l'émission dans le moyen infrarouge à 2 μm (d) est attribuée aux transitions $^5I_7-^5I_8$. Dans l'infrarouge, l'émission est moins bien définie en raison de la perte de résolution spectrale liée à la nature de l'équipement (simple réseau, 600 et 300 traits pour les émissions à 1,2 μm et 2 μm respectivement).

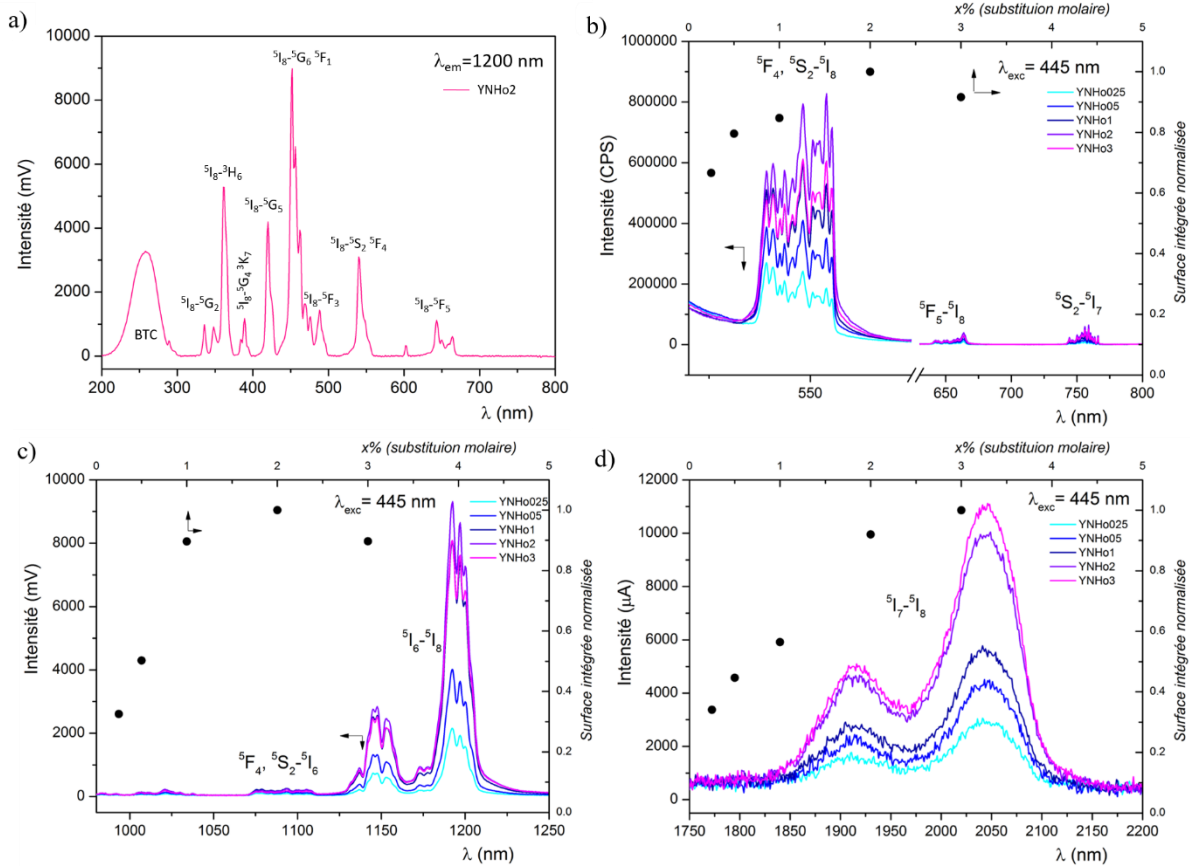


Figure 21. Spectre d'excitation (a) et spectres d'émission des particules YNbO₄ microniques (traitement 1300°C/1h) dopées avec des concentrations différentes en holmium (taux de substitution molaire) dans le visible (b), le proche infrarouge (c) et le moyen infrarouge (d).

Les variations d'intensité (aire intégrée) sont représentées sur chacun des domaines spectraux. L'intensité de luminescence est maximale dans le visible et le proche infrarouge avec un dopage de 2 %mol en Ho³⁺ puis l'intensité de luminescence diminue avec un dopage de 3 %mol.

Dans le moyen infrarouge, le maximum d'intensité est atteint pour un dopage à 3 %mol. Cette augmentation des émissions issues du niveau ⁵I₇ se fait au détriment de la transition ⁵S₂,⁵F₄ → ⁵I₆ (~1100nm) en raison d'un processus de relaxation croisée (CR1).

Les maxima d'intensité dans le visible, le proche et le moyen infrarouge pour la poudre YNbO₄ dopée à 2% en Ho³⁺ correspondent à une concentration d'environ $2,73 \times 10^{20}$ ions/cm³.

Les mesures de durée de vie ont été collectées dans le domaine visible pour une excitation à 445 nm et une émission à 550 nm (en collaboration avec S. Guené-Girard). Les données expérimentales sont présentées dans la Figure 22 et les temps de décroissance correspondants sont répertoriés dans le tableau de la même figure.

Une loi mono-exponentielle a été utilisée pour ajuster les courbes de décroissance des composés YNbO₄ dopés par Ho³⁺. Un temps de décroissance de 7,15 μs a été obtenu pour la concentration la plus faible et une légère diminution du temps de décroissance à 5,97 μs a été observée pour les concentrations les plus élevées. Les mesures de durée de vie indiquent donc qu'au-delà de 1% molaire en holmium, il existe des transferts d'énergie entre les ions Ho³⁺.

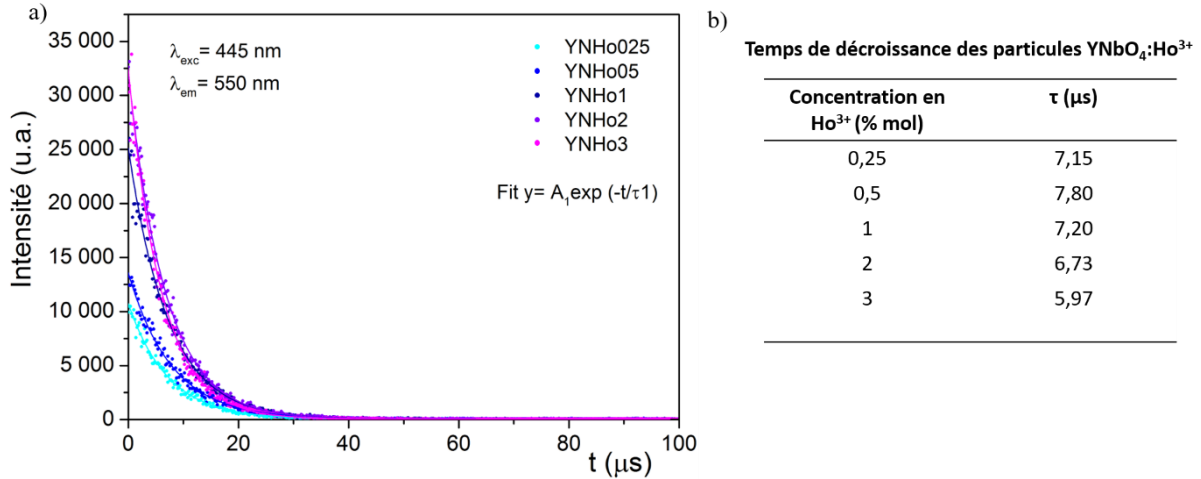


Figure 22. Courbes de déclin pour les différentes concentrations en Ho³⁺ (a) et temps de décroissance (b).

Compte tenu de la complexité du diagramme énergétique de l'holmium, il est possible d'activer des phénomènes d'up-conversion (conversion ascendante de photons) dans les matériaux dopés à l'holmium [54],[58],[59] au moyen d'une source d'excitation adéquate. Ce phénomène correspond à l'absorption simultanée de deux photons de basse énergie permettant l'excitation sur un niveau de plus haute énergie et donc l'émission d'un photon par désexcitation radiative d'énergie plus importante que ceux de la source excitatrice. Ainsi, une excitation dans l'infrarouge peut permettre, par exemple, une émission dans le visible.

Les particules de YNbO₄:Ho³⁺ (2% mol en Ho³⁺) ont ici été excitées à 975 nm et les résultats sont présentés sur la Figure 23. Une émission dans le visible confirme le phénomène d'up-conversion. Ce phénomène se déroule en plusieurs étapes (Figure 23b). Pour la première étape, un photon est absorbé par les ions Ho³⁺ dans l'état fondamental (GSA, ground state absorption) depuis le niveau ⁵I₈. La longueur d'onde n'étant pas résonnante ici, une désexcitation non radiative vers le niveau ⁵I₆ a lieu. L'étape suivante est l'absorption d'un second photon par le niveau ⁵I₆ vers le niveau ⁵F₄ appelée phénomène d'absorption vers l'état excité (ESA, excited state absorption). Enfin, les électrons relaxent vers les niveaux inférieurs ⁵S₂ ⁵F₄ et ⁵F₅ par relaxation multiphonons.

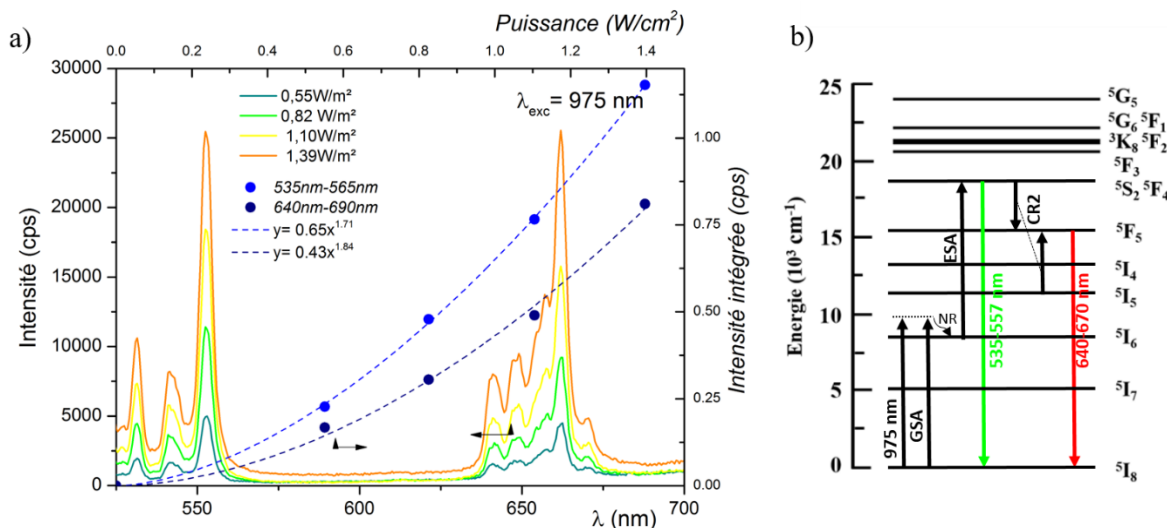


Figure 23. Spectres de luminescence dans le visible pour différentes puissances de pompe superposés aux intensités intégrées en fonction de la puissance de pompe (a). Diagramme d'énergie de l'holmium avec le processus d'up-conversion observé sous excitation à 975 nm (b).

L'émission verte $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ (550 nm) et l'émission rouge $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ (660 nm) ont ainsi été clairement observées.

De plus, les zones d'émission intégrées des particules dopées au Ho³⁺ ont été tracées en fonction de la puissance de la source incidente entre 525-575 nm et 630-690 nm. L'ajustement des intensités d'up-conversion verte et rouge de YNbO₄:Ho³⁺ révèle une dépendance quadratique avec une valeur de 1,7 et 1,84 pour l'émission verte et rouge respectivement, confirmant le processus à deux photons.

La superposition des émissions enregistrées avec des excitations à 445 nm et 975 nm est représentée sur la Figure 24.

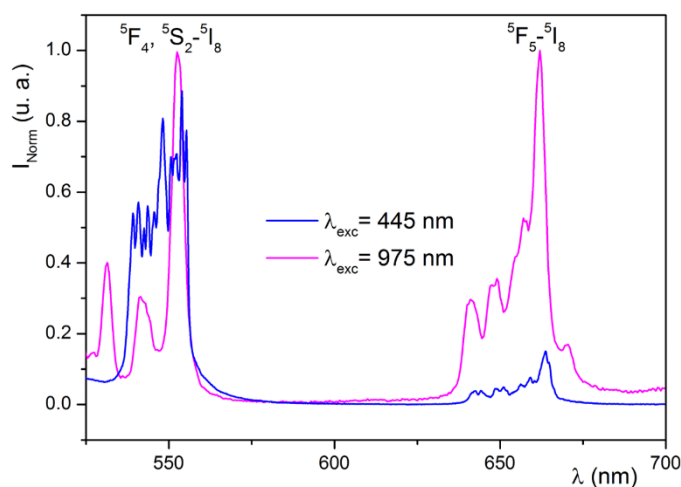


Figure 24. Comparaison des spectres d'émission des particules YNbO₄:Ho³⁺ excitées à 445 et 975 nm.

Un changement important dans l'intensité relative a été observé entre les émissions vertes et rouges. De plus, une contribution rouge plus importante était visible sous excitation infrarouge. Ceci résulte d'un autre processus de relaxation croisée (CR2) des ions Ho³⁺ voisins entre les transitions $^5F_4 \rightarrow ^5F_5$ et $^5I_5 \rightarrow ^5F_5$, conduisant à une augmentation de la population du niveau 5F_5 à partir duquel on peut observer la transition rouge $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$.

6. Conclusion partielle

Dans le cadre de ce travail de thèse, les particules de niobate d'yttrium YNbO₄ ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation qui permet de pouvoir contrôler la taille des grains en fonction du traitement thermique appliqué à l'issue de la synthèse. Le composé YNbO₄ est polymorphe : la phase monoclinique est stabilisée avec les traitements à hautes températures formant des grains micrométriques (10-15 μm) et un mélange des phases monoclinique et quadratique a été observé pour les traitements à plus basse température avec des grains nanométriques (~8 nm) observés au microscope électronique à balayage.

Deux ions terre rare ont été sélectionnés en tant que dopant pour les particules. L'euporium a été choisi pour son émission dans le visible et son spectre relativement simple. Cet ion peut être utilisé comme sonde structurale en raison de la sensibilité de sa transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ par rapport à l'environnement. L'holmium a quant à lui été sélectionné pour la richesse de son diagramme énergétique qui offre la possibilité de générer des émissions radiatives dans le visible, le proche et le moyen infrarouge.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'incorporer des particules de taille micrométrique (traitement thermique de 1300°C/1h) dans les matrices vitreuses afin de pouvoir les repérer plus facilement du point de vue des caractérisations spectroscopiques et d'optimiser tous les paramètres (matrice vitreuse, temps et température de synthèse). La photoluminescence de Eu³⁺ apportera des informations quant à la localisation et la survie des particules. Par la suite, l'incorporation de particules de tailles nanométriques dans les verres sera plus adéquate afin de limiter les pertes optiques par diffusion.

L'étude spectroscopique de la phase monoclinique dopée aux ions Ho³⁺ a permis une meilleure connaissance des niveaux d'énergies de l'ion Ho³⁺ ainsi que des phénomènes d'up-conversion et de relaxations croisées pouvant intervenir dans cette phase. Ces informations sur le matériau sont nécessaires en vue de l'application LASER. La concentration optimale d'ions Ho³⁺ à intégrer dans les particules a été déterminée comme étant 2 %mol. Elle représente un bon

compromis entre le maximum d'émission à 2 μm obtenu avec une concentration de 3 %mol et la limitation des transferts énergétiques entre les ions Ho³⁺ due à la concentration et détectable au-delà de 1 %mol, avec la diminution des durées de vie. Cette concentration sera retenue pour l'intégration des particules dopées à l'holmium dans les matrices vireuses pour l'infrarouge.

7. Références

- [1] S.H. Shin, D.Y. Jeon, K.S. Suh, Charge-transfer nature in luminescence of YNbO₄:Bi blue phosphor, *Journal of Applied Physics*. 90 (2001) 5986–5990. <https://doi.org/10.1063/1.1413954>.
- [2] J. Bourcet, F.K. Fong, Quantum efficiency of diffusion limited energy transfer in La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄, *The Journal of Chemical Physics*. 60 (1974) 34–39. <https://doi.org/10.1063/1.1680800>.
- [3] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, Green-luminescent (La,Ce)PO₄:Tb phosphors for small size fluorescent lamps, *Journal of Luminescence*. 48–49 (1991) 893–897. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90265-W](https://doi.org/10.1016/0022-2313(91)90265-W).
- [4] N.P. Barnes, M.E. Storm, P.L. Cross, M.W. Skolaut, Efficiency of Nd laser materials with laser diode pumping, *IEEE J. Quantum Electron*. 26 (1990) 558–569. <https://doi.org/10.1109/3.52133>.
- [5] A. Verma, S.K. Sharma, Down-conversion from Er³⁺-Yb³⁺ codoped CaMoO₄ phosphor: A spectral conversion to improve solar cell efficiency, *Ceramics International*. 43 (2017) 8879–8885. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.023>.
- [6] C. Shivakumara, R. Saraf, Eu³⁺-activated SrMoO₄ phosphors for white LEDs applications: Synthesis and structural characterization, *Optical Materials*. 42 (2015) 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.006>.
- [7] L. Sun, M. Cao, Y. Wang, G. Sun, C. Hu, The synthesis and photoluminescent properties of calcium tungstate nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*. 289 (2006) 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.125>.
- [8] Z. Ju, R. Wei, X. Gao, W. Liu, C. Pang, Red phosphor SrWO₄:Eu³⁺ for potential application in white LED, *Optical Materials*. 33 (2011) 909–913. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.025>.
- [9] Z.-H. Ju, R.-P. Wei, J.-X. Ma, C.-R. Pang, W.-S. Liu, A novel orange emissive phosphor SrWO₄:Sm³⁺ for white light-emitting diodes, *Journal of Alloys and Compounds*. 507 (2010) 133–136. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.138>.
- [10] J.L. Sommerdijk, A. Brill, Efficiency of Dy³⁺-Activated Phosphors, *J. Electrochem. Soc*. 122 (1975) 952–954. <https://doi.org/10.1149/1.2134376>.
- [11] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

- [12] T.S. Curry III, J.E. Dowdey, R.C. Murry Jr, Christensen's Physics of Diagnostic Radiology, fourth ed., Philadelphia, 1990.
- [13] M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, H. Kato, Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence., *Radiology*. 148 (1983) 833–838. <https://doi.org/10.1148/radiology.148.3.6878707>.
- [14] G. Blasse, A. Bril, Photoluminescent Efficiency of Phosphors with Electronic Transitions in Localized Centers, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 1067. <https://doi.org/10.1149/1.2410880>.
- [15] W. Van Loo, Luminescence of Lead Molybdate and Lead Tungstate. I. Experimental, *Phys. Stat. Sol. (a)*. 27 (1975) 565–574. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210270227>.
- [16] P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, M. Schneegans, M.V. Korzhik, O.V. Missevitch, V.B. Pavlenko, A.A. Fedorov, A.N. Annenkov, V.L. Kostylev, V.D. Ligun, Lead tungstate (PbWO₄) scintillators for LHC EM calorimetry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 365 (1995) 291–298. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(95\)00589-7](https://doi.org/10.1016/0168-9002(95)00589-7).
- [17] A.Yu. Mester, A.M. Mozharov, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya, Synthesis and study of the luminescent properties of europium-doped yttrium niobate, *Opt. Spectrosc.* 120 (2016) 726–731. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16050192>.
- [18] Lj.R. Đaćanin, M.D. Dramićanin, S.R. Lukić-Petrović, D.M. Petrović, M.G. Nikolić, T.B. Ivetić, I.O. Gúth, Mechanochemical synthesis of YNbO₄:Eu nanocrystalline powder and its structural, microstructural and photoluminescence properties, *Ceramics International*. 40 (2014) 8281–8286. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.028>.
- [19] B. Yan, X. Xiao, Novel YNbO₄:RE³⁺ (RE=Sm, Dy, Er) microcrystalline phosphors: Chemical co-precipitation synthesis from hybrid precursor and photoluminescent properties, *Journal of Alloys and Compounds*. 433 (2007) 251–255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.057>.
- [20] I. Arellano, M. Nazarov, C.C. Byeon, E.-J. Popovici, H. Kim, H.C. Kang, D.Y. Noh, Luminescence and structural properties of Y(Ta,Nb)O₄:Eu³⁺,Tb³⁺ phosphors, *Materials Chemistry and Physics*. 119 (2010) 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.038>.
- [21] Y. Zhou, Q. Ma, M. Lü, Z. Qiu, A. Zhang, Combustion Synthesis and Photoluminescence Properties of YNbO₄-Based Nanophosphors, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 19901–19907. <https://doi.org/10.1021/jp806246t>.

- [22] X. Wang, X. Li, H. Zhong, S. Xu, L. Cheng, J. Sun, J. Zhang, L. Li, B. Chen, Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped YNbO₄ phosphors under 1550 nm excitation, *Sci Rep.* 8 (2018) 5736. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23981-4>.
- [23] X. Wang, X. Li, S. Xu, L. Cheng, J. Sun, J. Zhang, B. Chen, Can temperature be accurately sensed by red-green emission ratio in YNbO₄: Ho³⁺/Yb³⁺ phosphor under 980 nm excitation?, *Journal of Alloys and Compounds.* 754 (2018) 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.299>.
- [24] L.H. Brixner, J.F. Whitney, F.C. Zumsteg, G.A. Jones, Ferroelasticity in the LnNbO₄-type rare earth niobates, *Materials Research Bulletin.* 12 (1977) 17–24. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90084-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90084-8).
- [25] K. Jurkschat, P. Sarin, L.F. Siah, W.M. Kriven, IN-SITU HIGH TEMPERATURE PHASE TRANSFORMATIONS IN RARE EARTH NIOBATES, 47 (2004) 6.
- [26] S.A. Mather, P.K. Davies, Nonequilibrium Phase Formation in Oxides Prepared at Low Temperature: Fergusonite-Related Phases, *Journal of the American Ceramic Society.* 78 (1995) 2737–2745. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08049.x>.
- [27] N. Bondar, L. Koroleva, N. Toropov, Phase Equilibria in the System Y₂O₃-Nb₂O₅, (1969).
- [28] P. Sarin, R.W. Hughes, D.R. Lowry, Z.D. Apostolov, W.M. Kriven, High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates (LnNbO₄), *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3307–3319. <https://doi.org/10.1111/jace.13095>.
- [29] L. Jian, C.M. Wayman, Monoclinic-to-Tetragonal Phase Transformation in a Ceramic Rare-Earth Orthoniobate, LaNbO₄, *Journal of the American Ceramic Society.* 80 (1997) 803–806. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02905.x>.
- [30] S.W. Arulnesan, P. Kayser, J.A. Kimpton, B.J. Kennedy, Studies of the fergusonite to scheelite phase transition in LnNbO₄ orthoniobates, *Journal of Solid State Chemistry.* 277 (2019) 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.014>.
- [31] S.-D. Yuh, Y.-C. Lai, C.-C. Chou, H.-Y. Lee, YNbO₄-addition on the fracture toughness of ZrO₂(3Y) ceramics, (n.d.) 9.
- [32] I.D. Brown, D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Crystallogr B Struct Sci.* 41 (1985) 244–247. <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>.
- [33] S.H. Choi, G. Anoop, D.W. Suh, K.P. Kim, H.J. Lee, J.S. Yoo, Effect of gadolinium incorporation on optical characteristics of YNbO₄:Eu³⁺ phosphors for lamp applications,

- Journal of Rare Earths. 30 (2012) 205–209. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60024-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60024-6).
- [34] Y. Lü, C. Chen, S. Li, X. Liu, L. Yan, Y. Dai, A. Zhang, Y. Xie, X. Tang, Color-Tunable Luminescence of YNbO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Dy³⁺ and/or Eu³⁺) Nanocrystalline Phosphors Prepared by a Sol-Gel Process: Color-Tunable Luminescence of YNbO₄:Ln³⁺ Phosphors, Eur. J. Inorg. Chem. 2015 (2015) 5262–5271. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500699>.
- [35] M. Hirano, H. Dozono, Direct Formation and Luminescence Properties of Yttrium Niobate YNbO₄ Nanocrystals via Hydrothermal Method, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3389–3393. <https://doi.org/10.1111/jace.12595>.
- [36] S. Guené-Girard, Développement de céramiques transparentes de type niobates dopées aux terres rares: vers de nouvelles sources LASER infrarouges., Université Bordeaux, 2021.
- [37] C. Marlot, E. Barraud, S. Le Gallet, M. Eichhorn, F. Bernard, Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method: Influence of pH and study of the reaction mechanisms, Journal of Solid State Chemistry. 191 (2012) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.063>.
- [38] R. Parsons, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions., Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. (1967).
- [39] A. Dupont, Nouveaux matériaux pour sources ou amplificateurs laser : les céramiques transparentes laser., 2004.
- [40] T. Chraska, A.H. King, C.C. Berndt, On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia, Materials Science and Engineering: A. 286 (2000) 169–178. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00625-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00625-0).
- [41] R.C. Garvie, The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect, J. Phys. Chem. 69 (1965) 1238–1243. <https://doi.org/10.1021/j100888a024>.
- [42] A. Lauria, I. Villa, M. Fasoli, M. Niederberger, A. Vedda, Multifunctional Role of Rare Earth Doping in Optical Materials: Nonaqueous Sol–Gel Synthesis of Stabilized Cubic HfO₂ Luminescent Nanoparticles, ACS Nano. 7 (2013) 7041–7052. <https://doi.org/10.1021/nn402357s>.
- [43] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, Acta Crystallogr B Struct Sci. 25 (1969) 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>.
- [44] G. Blasse, Vibrational spectra of yttrium niobate and tantalate, Journal of Solid State Chemistry. 7 (1973) 169–171. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90151-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90151-5).

- [45] A. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2009.
- [46] V. Jubera, J.P. Chaminade, A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier, Luminescent properties of Eu³⁺-activated lithium rare earth borates and oxyborates, *Journal of Luminescence*. 101 (2003) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00335-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00335-6).
- [47] C. Cascales, R. Balda, V. Jubera, J.P. Chaminade, J. Fernández, Optical spectroscopic study of Eu³⁺ crystal field sites in Na₃La₉O₃(BO₃)₈ crystal, *Opt. Express*. 16 (2008) 2653. <https://doi.org/10.1364/OE.16.002653>.
- [48] S. Guené-Girard, V. Jubera, F. Weill, J. Roger, A. Fargues, J.-M. Heintz, Thermodynamic and experimental approach of the effect of Si on the sintering of Y₃NbO₇, *Journal of the European Ceramic Society*. 41 (2021) 5316–5323. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.032>.
- [49] H. Kharbache, Propriétés de fluorescence de l'ion Eu³⁺ dans K₂(Y, Gd)F₅: analyse des couplages Eu³⁺-Eu³⁺ et des mécanismes de division de photons, (n.d.) 165.
- [50] F. Le Natur, *Complexes homo- et hétéro- hexanucléaires de terres rares: Ordre local, assemblage modulaire et propriétés de luminescence associées*, 2015.
- [51] D. Vivien, *Les matériaux pour lasers*, *Rev. Phys. Appl. (Paris)*. 21 (1986) 709–716. <https://doi.org/10.1051/rphysap:019860021011070900>.
- [52] M. Malinowski, Z. Frukacz, M. Szuflińska, A. Wnuk, M. Kaczkan, Optical transitions of Ho³⁺ in YAG, *Journal of Alloys and Compounds*. 300–301 (2000) 389–394. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00770-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00770-7).
- [53] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.F. Krupke, *Infrared Cross-Section Measurements for Crystals Doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺*, (n.d.) 12.
- [54] B.R. Reddy, S. Nash-Stevenson, P. Venkateswarlu, Near-infrared-to-blue energy upconversion in LaF₃:Ho³⁺, *J. Opt. Soc. Am. B*. 11 (1994) 923. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.000923>.
- [55] G.H. Sun, Q.L. Zhang, H.J. Yang, J.Q. Luo, D.L. Sun, C.J. Gu, S.T. Yin, Crystal growth and characterization of Ho-doped Lu₃Ga₅O₁₂ for 2 μm laser, *Materials Chemistry and Physics*. 138 (2013) 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.037>.
- [56] C. Niu, L. Li, X. Li, Y. Lv, X. Lang, Upconversion photoluminescence properties of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped YNbO₄ powder, *Optical Materials*. 75 (2018) 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.001>.
- [57] S. Guene-Girard, J. Courtois, M. Dussauze, J.-M. Heintz, A. Fargues, J. Roger, M. Nalin, T. Cardinal, V. Jubera, Comparison of structural and spectroscopic properties of Ho³⁺-

- doped niobate compounds, *Materials Research Bulletin*. 143 (2021) 111451. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111451>.
- [58] X. Wang, Y. Hou, J. Qu, J. Ding, H. Lin, L. Liu, Y. Zhou, F. Zeng, C. Li, Z. Su, Up-conversion photoluminescence properties and energy transfer process of Ho³⁺, Yb³⁺ Co-doped BaY₂F₈ fine fibers, *Journal of Luminescence*. 212 (2019) 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.055>.
- [59] M. Rathaiah, I.R. Martín, P. Babu, K. Linganna, C.K. Jayasankar, V. Lavín, V. Venkatramu, Photon avalanche upconversion in Ho³⁺-doped gallium nano-garnets, *Optical Materials*. 39 (2015) 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.050>.

Chapitre 3

Intégration des particules dans les verres phosphates

Sommaire du chapitre

1. Le verre phosphate	95
1.1. Intérêt et propriétés des verres phosphates	95
1.2. Introduction à la structure des matrices phosphates	96
1.3. Etudes au sein du groupe de recherche et choix de la matrice vitreuse.....	98
1.4. Synthèse de la matrice phosphate.....	99
1.5. Analyse de la structure de la matrice phosphate par spectroscopie Raman	99
2. Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques.....	100
2.1. Elaboration des vitrocéramiques par fusion-trempe	101
2.2. Elaboration des vitrocéramiques par frittage (SPS)	102
3. Caractérisations	103
3.1. Images optiques	103
3.2. Masses volumiques.....	104
3.3. Indices de réfraction	105
3.4. Transmission.....	105
3.5. Diffraction des rayons X.....	107
3.6. Propriétés de luminescence	108
3.7.1. Méthodologie de traitement des données	111
3.7.2. Résultats pour les vitrocéramiques par fusion-trempe	114
3.7.3. Résultats pour les vitrocéramiques par frittage SPS	116
4. Incorporation des particules dans des coacervats.....	119
4.1. Généralités sur les coacervats.....	119
4.2. Structure des verres de coacervat	120
4.3. Préparation des vitrocéramiques par coacervation.	121
4.4. Caractérisations	122
4.4.1. Luminescence des particules dans le gel de coacervat avant vitrification	122
4.4.2. Images optiques.....	123
4.4.3. Masse volumique.....	123
4.4.4. Indices de réfraction	123
4.4.5. Diffraction des rayons X	124
4.4.6. Transmission	125
4.4.7. Photoluminescence.....	125
4.4.8. Cartographies de micro luminescence.....	127
5. Conclusion partielle	129
6. Références	132

Chapitre 3 – Intégration des particules dans les verres phosphates

Les verres phosphates ont été choisis pour l'incorporation des particules YNbO_4 dopées à l'euporium pour une émission dans le domaine visible. Ce chapitre est consacré à la synthèse des verres phosphates et des vitrocéramiques ainsi qu'à l'étude de la survie et de la dispersion des particules dans le verre.

1. Le verre phosphate

1.1. Intérêt et propriétés des verres phosphates

Les verres phosphates ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs applications potentielles dans de nombreux domaines. Ils sont caractérisés par leurs facilités de préparation et leurs structures simples. Les verres phosphates ont des propriétés attrayantes pouvant être appliquées dans des domaines très variés. Ils ont généralement un coefficient de dilatation élevé qui est intéressant pour le scellement verre-métal en électronique [1]. Leur biocompatibilité est mise à profit dans le domaine médical pour synthétiser des matériaux de substitution osseuse [2]. Ils présentent cependant une faible durabilité chimique mais il est possible de limiter leur hygroscopicité en modifiant leur composition. L'ajout de certains oxydes intermédiaires comme Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 ou l'association de deux oxydes formateurs (par exemple les verres de boro-phosphate) améliore grandement leur résistance à la corrosion.

Les verres phosphates ont généralement un indice de réfraction faible qui est mis à profit dans le domaine de l'optique. Ils ont également une grande fenêtre de transmission et une bonne transparence de l'ultraviolet au proche infrarouge (environ de $0,2 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$) les rendant attractifs pour les utiliser dans des systèmes optiques et des lasers solides [3]. Les verres phosphates suscitent également un grand intérêt pour la conception de dispositifs photoniques en raison de la bonne solubilité des ions terres rares dans le verre et de leurs excellentes propriétés optiques qui en découlent (absorption, émission) [4],[5],[6],[7],[8]. Une bonne solubilité des ions terres rares signifie que des concentrations élevées peuvent être incorporées dans les verres phosphates sans effet néfaste telle que la formation de clusters qui pourraient dégrader les performances par des effets d'extinction. Grâce à ces caractéristiques, les verres phosphates contenant des ions de terres rares sont très intéressants pour les sources laser, les amplificateurs à fibre optique [9],[10],[11] ainsi que pour les communications optiques [12].

L'avantage d'utiliser des verres pour ce type d'application est de pouvoir adapter les propriétés optiques en modifiant leur composition chimique.

1.2. Introduction à la structure des matrices phosphates

L'oxyde de phosphore P_2O_5 est l'un des principaux formateurs de réseau vitreux. Ce réseau de verre phosphaté est construit à partir de tétraèdres PO_4 qui est l'unité formatrice du réseau formant des liaisons avec d'autres unités PO_4 . Dans cette unité, le phosphore est pentavalent et nécessite la présence d'électrons occupant des orbitales π . Ceux-ci sont localisés sur les doubles liaisons $P=O$ et partiellement délocalisés sur les liaisons $P-O$. Ainsi, seuls trois atomes d'oxygènes pontants, au maximum, peuvent exister dans chaque unité PO_4 . La Figure 1 présente les entités tétraédriques PO_4 pouvant exister dans les verres phosphates.

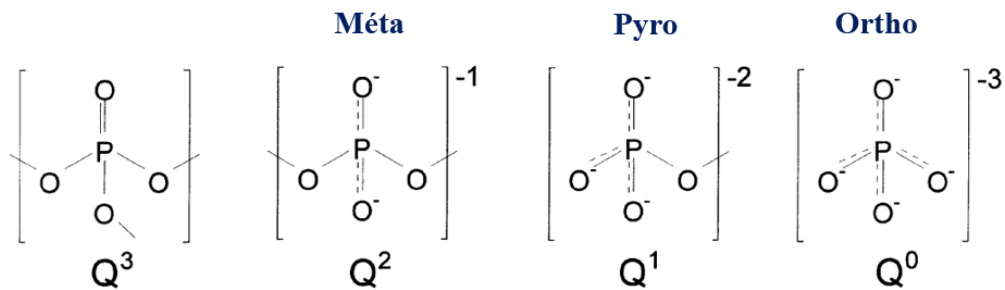


Figure 1. Représentation schématique des entités tétraédriques PO_4 pouvant exister dans les verres phosphates [13].

Le tétraèdre de phosphate PO_4 est représenté par le terme Q^n où n représente le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre et donc le nombre de liaisons phosphore-oxygène-phosphore $P-O-P$ de ce tétraèdre. Le phosphore est trivalent et possède un doublet électronique non liant en raison de l'hybridation des orbitales de valence $3s$ et $3p$. Ainsi, seuls trois des quatre sommets du tétraèdre de phosphate peuvent former des liaisons (covalentes ou ioniques). Par conséquent, quatre types de tétraèdres sont possibles : ortho Q^0 , pyro Q^1 , méta Q^2 et des tétraèdres Q^3 .

Les verres phosphates sont classés selon la longueur des chaînes phosphates et leur arrangement [13]. La structure vitreuse dépend du rapport entre la quantité d'oxygène et de phosphore $[O]/[P]$. Celui-ci peut être utilisé afin de classifier les différents types de réseaux phosphates. Ainsi, les différentes familles de verres phosphates peuvent être répertoriées de la façon suivante :

- Ultraphosphate ($2,5 < [O]/[P] < 3$): composé de longues chaînes possédant des interconnexions et donnant lieu à un réseau réticulé (réseau en trois dimensions) Ils sont constitués de tétraèdres Q^3 et Q^2 .

Lorsque le rapport $[O]/[P] > 3$ on parle de polyphosphates :

- Métaphosphate ($[O]/[P] = 3$) : composés de chaînes très longues (tétraèdres Q^2 et tétraèdres Q^1 aux extrémités des chaînes).

- Pyrophosphate ($[O]/[P] = 3,5$) : composés d'entités phosphates dimériques (tétraèdres Q^1).

- Orthophosphate ($[O]/[P] = 4$) : constitués majoritairement d'entités phosphates monomériques (tétraèdres Q^0) qui interagissent entre elles par l'intermédiaire d'une autre entité formatrice du réseau [14].

Il est possible d'avoir un mélange d'entités pyro Q^1 et d'ortho Q^0 , dans ce cas $[O]/[P] = 3,75$ par exemple.

La progression d'un réseau Q^3 réticulé, à des structures Q^2 en forme de chaîne, à des verres Q^1/Q^0 dépolymérisés avec un rapport $[O]/[P]$ croissant peut être suivie par spectroscopie Raman. Par exemple, la Figure 2 montre des spectres Raman obtenus pour plusieurs verres Li-ultraphosphate [15] et de polyphosphate [16].

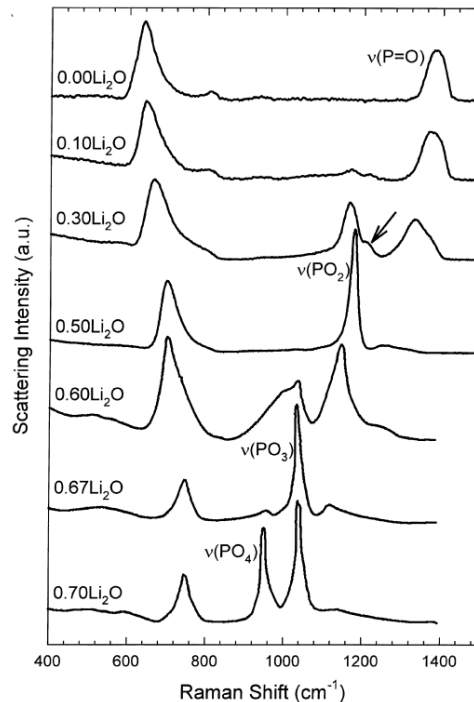


Figure 2. Evolution du spectre Raman en fonction du rapport $[O]/[P]$ [13],[15],[16].

Les bandes situées entre 1000 et 1400 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'étirements symétriques et asymétriques des liaisons P non pontantes, tandis que les bandes dans la gamme de 620-820 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'étirements symétriques et asymétriques des oxygènes pontants [13]. La position du mode d'étirement des liaisons non pontantes diminue avec l'augmentation du rapport [O]/[P] : 1390 cm^{-1} (étirement symétrique P=O sur les tétraèdres Q^3), à 1180 cm^{-1} (étirement symétrique PO_2 sur les tétraèdres Q^2), à 1050 cm^{-1} (étirement symétrique PO_3 sur les tétraèdres Q^1) et 950 cm^{-1} (étirement symétrique de PO_4 sur les tétraèdres Q^0). Cette diminution de la fréquence montre la dépolymérisation progressive du réseau de phosphates.

1.3. Etudes au sein du groupe de recherche et choix de la matrice vitreuse

Les verres phosphates ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche au sein du groupe Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures de l'ICMCB portant notamment sur le système borophosphate. En 1992, Jean-François Ducloux [17] a étudié la matrice borophosphate et a déterminé deux compositions possédant une stabilité vitreuse remarquable : un verre phosphate $0.95NaPO_3+0.05Na_2B_4O_7$ et un verre borate $0.5NaPO_3+0.5Na_2B_4O_7$. En 1997, Thierry Cardinal [18], a travaillé sur l'introduction d'oxyde de niobium et de titane dans la matrice $0.95NaPO_3+0.05Na_2B_4O_7$ pour l'optimisation des susceptibilités non linéaires d'ordre trois. En 2002, Laëticia Petit [19] a étudié l'amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurites dopés aux ions de terres rares et en 2005, Marc Dussauze [20] a travaillé sur la génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique. D'autres études ont porté sur la génération de photoluminescence ; l'optique non linéaire ; les variations d'indice ; l'élaboration de guides d'ondes ; l'interaction rayonnement-matière [21].

Récemment, le système vitreux $P_2O_5-Na_2O-K_2O-Al_2O_3$ a fait l'objet d'une étude portant sur l'impression 3D basée sur l'extrusion, en utilisant le processus de modélisation par dépôt de matière fondue (FDM), afin de produire des verres de phosphate optiquement transparents avec des géométries complexes et des propriétés structurales et de photoluminescence préservées [22]. À l'aide d'une imprimante de bureau FDM, des structures très denses et transparentes en verre de phosphate dopé à l'euprécium peuvent être fabriquées à partir de filaments de verre tirés à l'aide d'une tour de fibrage à partir de la préforme de verre. Cette approche directe de l'impression 3D de verre phosphaté peut ouvrir de nouveaux horizons pour le développement de composants optiques de pointe et pour de nouvelles solutions biomédicales grâce à l'utilisation de compositions alternatives de phosphate biocompatible.

Aujourd'hui, l'objectif est de coupler les propriétés du verre et des phases cristallisées dans des vitrocéramiques. La matrice $P_2O_5-Na_2O-K_2O-Al_2O_3$ a été sélectionnée pour ce travail de thèse. L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 a été incorporé au système vitreux $P_2O_5-Na_2O-K_2O$ [23] afin d'augmenter sa stabilité chimique face à l'humidité. Ce verre est relativement facile à synthétiser. Il présente une très bonne stabilité thermique $\Delta T (T_c-T_g) \sim 130^\circ C$ [22]. Il possède une fenêtre de transmission allant de 300 nm à 2750 nm, adaptée pour l'excitation et l'émission de l'euporium.

1.4. Synthèse de la matrice phosphate

Les verres d'alumino-phosphate de composition molaire $50P_2O_5-20Na_2O-20K_2O-10Al_2O_3$ ont été préparés à partir du mélange des réactifs H_3PO_4 (Roth 85%), Al_2O_3 (Alfa Aesar 99,9%), K_2CO_3 (Alfa Aesar 99%), Na_2CO_3 (Alfa Aesar 99,95%). Les précurseurs en poudre sont pesés selon les rapports molaires fixés et placés dans un creuset en téflon. De l'acide phosphorique H_3PO_4 est ajouté goutte à goutte dans le creuset et le mélange obtenu est séché dans un bain de sable puis broyé et placé dans un creuset en platine. Le mélange est chauffé à $800^\circ C$ et maintenu à cette température pendant 2 h. Le verre en fusion est ensuite versé dans un moule en acier inoxydable préchauffé à la température de recuit pour la trempe. Puis le verre est recuit à $30^\circ C$ en dessous de la température de transition vitreuse ($T_g = 350^\circ C$) pendant 5 h pour atténuer les contraintes thermiques résiduelles. Enfin, le verre obtenu est broyé.

1.5. Analyse de la structure de la matrice phosphate par spectroscopie Raman

Le spectre Raman du verre obtenu est présenté sur la Figure 3.

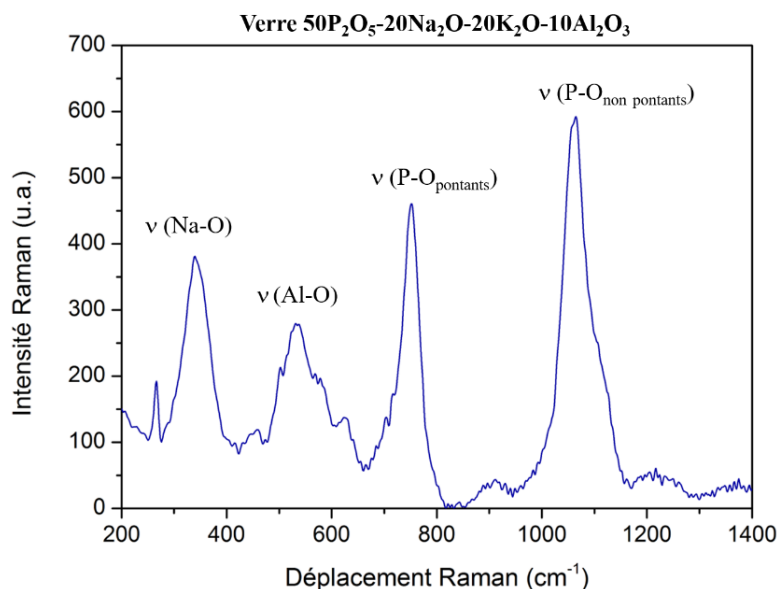


Figure 3. Spectre Raman du verre phosphate $50P_2O_5-20Na_2O-20K_2O-10Al_2O_3$.

Dans le système de verre étudié, l'addition d'oxydes alcalins Na_2O et K_2O entraîne la dépolymérisation du réseau de verre phosphaté en remplaçant les unités de phosphate Q^3 en unités Q^2 , les cations alcalins étant insérés entre les unités de phosphate [13].

Dans le cas de la matrice vitreuse $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$, les réseaux de verre phosphaté sont construits à partir de tétraèdres PO_4 formant des chaînes avec une majorité d'unités Q^1 et Q^2 avec les ions modificateurs occupant des sites entre ces chaînes [13].

La bande située à 1070 cm^{-1} est attribuée aux modes d'étirements symétriques et asymétriques des liaisons P-O non pontantes. La bande située à 755 cm^{-1} est attribuée aux modes d'étirements symétriques et asymétriques des oxygènes pontants [13].

Les bandes situées à 535 et 340 cm^{-1} sont associées aux modes vibrationnels de l'aluminium et du sodium respectivement.

2. Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques

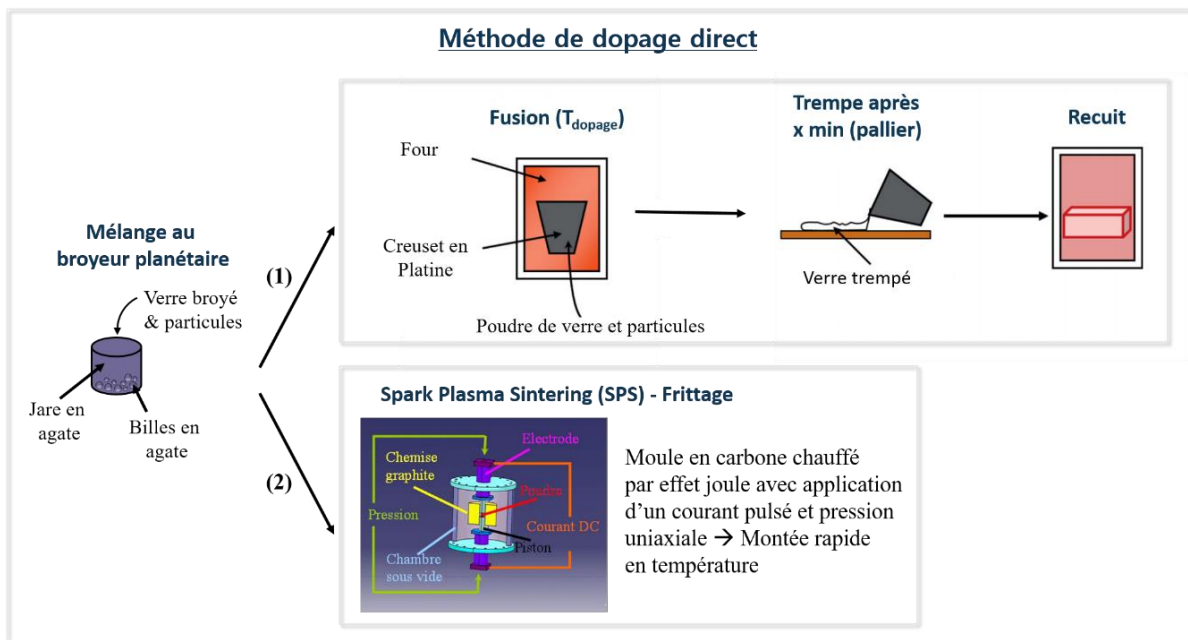


Figure 4. Schéma des deux voies de synthèse utilisées issues de la méthode de dopage directe. La partie supérieure a été réalisée à partir du schéma de N. Ojha [24] et le schéma du montage SPS provient de la référence [7] située en annexe.

Deux voies d'élaboration ont été sélectionnées et mises en œuvre en vue de l'obtention de vitrocéramiques. Pour se faire, un mélange de verre broyé avec des particules cristallisées $\text{YNbO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (traitement thermique à $1300^\circ\text{C}/1\text{h}$) avec une concentration de 2 % massique a été préparé à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette 7) à 400 RPM pendant 2h avec de l'éthanol pur. Des jarres et des billes en agate ont été utilisées, afin d'éviter les pollutions par

des cations métalliques, tels que Zr, Al... Pour cette étude, le lot de billes était fixé à 7 billes de 10 mm et 14 de 5 mm pour des jarres de 45 mL. Après séchage à l'étuve, deux processus de synthèse ont été réalisés à partir du mélange obtenu, ils sont schématisés sur la Figure 4.

2.1. Elaboration des vitrocéramiques par fusion-trempe

Le mélange a été placé dans un creuset en platine et porté à fusion pendant 2, 4 ou 6 minutes à 900°C. Le mélange a ensuite été agité manuellement, coulé dans un moule en acier inoxydable préchauffé et recuit pendant 5 heures à 280°C. Le thermogramme du verre enregistré par DSC est présentée sur la Figure 5. Elle indique une température de transition vitreuse (T_g) de 350°C et un domaine de fusion compris entre 650°C et 750°C.

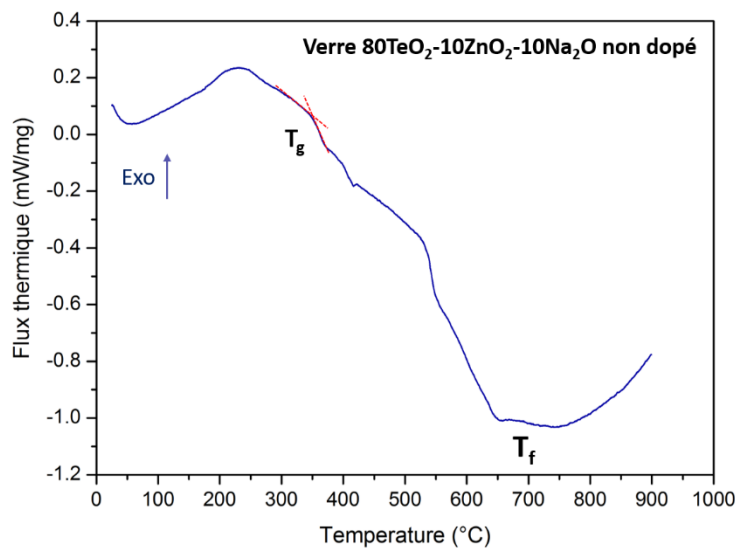


Figure 5. Thermogramme de la matrice vitreuse 40P₂O₅-25Na₂O-25K₂O-10Al₂O₅ non dopée.

Cependant, la viscosité du verre en fusion à 750°C ne permet pas de couler le mélange verre/particules. En effet, les particules YNbO₄:Eu³⁺ sont réfractaires, la température de fusion congruente du composé YNbO₄ est estimée à 2000 °C [25] et l'ajout des particules modifient les propriétés thermiques du mélange. Après différents tests, la température minimale requise pour couler le liquide a été déterminée comme étant 900°C. Les noms et les paramètres de synthèse des matériaux synthétisés par fusion-trempe sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Liste des matériaux synthétisés par fusion-trempe avec leurs paramètres.

Matériaux synthétisés par fusion-trempe		
Matrice 40P ₂ O ₅ - 25Na ₂ O-25K ₂ O- 10Al ₂ O ₃ (PNaKAl)	Température (°C)	Temps (minutes)
PNaKAl 2min	900	2
PNaKAl 4min	900	4
PNaKAl 6min	900	6

2.2. Elaboration des vitrocéramiques par frittage (SPS)

Le mélange de poudres a été placé au sein d'un moule en carbone et les matériaux ont été synthétisés par frittage SPS avec une machine Sinter Syntex (Kawasaki, Japon) afin d'obtenir un matériau densifié. Des températures de densification comprises entre 450 et 850 °C ont été appliquées avec un temps de maintien fixé à 1 minute. Pour les échantillons dont la température était inférieure à 700°C, une pression uniaxiale de 40 MPa a été appliquée tout au long du processus de densification. 40 MPa est la pression minimale applicable sur le dispositif SPS du laboratoire. La pression n'a pas été appliquée pour les températures supérieures à 700°C. Cela permet d'éviter un débordement de la matrice vitreuse avec les températures proches de la fusion. Un exemple de courbe de densification pour les matériaux préparés avec pression est illustré en annexe. Les échantillons frittés obtenus sont en forme de pastilles d'un diamètre de 10 mm. Les noms et les paramètres de chaque matériau sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Liste des matériaux synthétisés par SPS avec leurs paramètres.

Matériaux SPS	T (°C)	temps (min)	Pression (MPa)
Pastille 1	450	1	40
Pastille 2	500	1	40
Pastille 3	550	1	40
Pastille 4	600	1	40
Pastille 5	650	1	40
Pastille 6	700	1	0
Pastille 7	750	1	0
Pastille 8	800	1	0
Pastille 9	850	1	0

Tous les échantillons ont ensuite été polis afin d'effectuer les différentes caractérisations.

3. Caractérisations

Différentes techniques ont été mises en œuvre pour comprendre la nature des matériaux préparés.

3.1. Images optiques

Les images au microscope optique des matériaux obtenus sont présentées sur la Figure 6. Les images mettent en évidence des zones inhomogènes qui apparaissent en noir avec le mode transmission. Cependant, nous ne pouvons pas être certain qu'il s'agit uniquement de particules. Certaines marques noires sphériques s'apparentent plus à des bulles d'air. La nature des zones sombres et donc la présence ou non de particules sera confirmée par la suite par spectroscopie de luminescence et Raman.

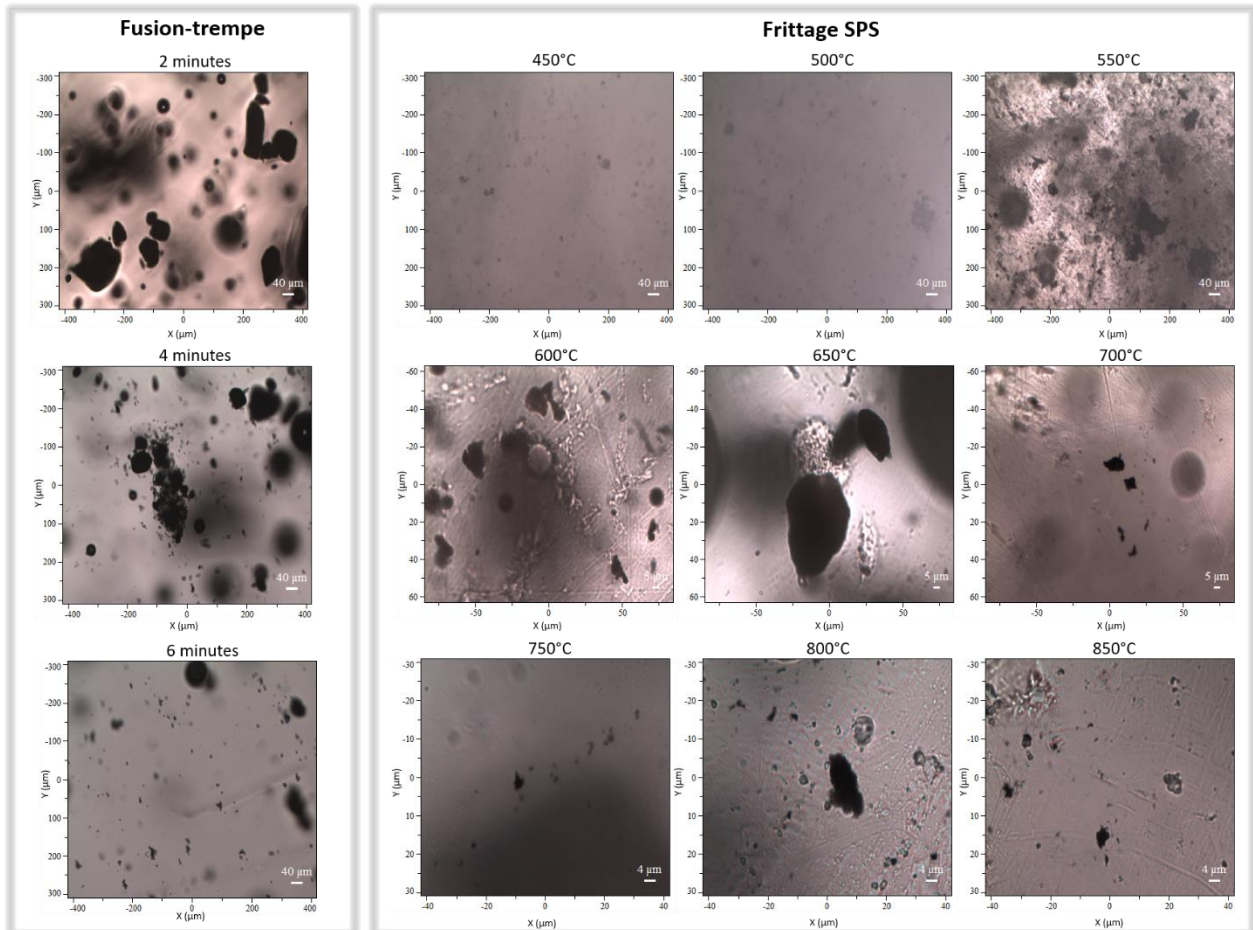


Figure 6. Images obtenues au microscope optique des matériaux synthétisés par fusion-trempe (objectif 10x) et par SPS avec la composition de verre $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}25\text{Na}_2\text{O-}25\text{K}_2\text{O-}10\text{Al}_2\text{O}_5$ (objectif 10x pour les pastilles synthétisées entre 450 °C et 550°C, objectif 50x pour les pastilles synthétisées entre 600°C et 700°C et objectif 100x pour les températures supérieures à 700°C).

Dans le cas de l'échantillon synthétisé par fusion-trempe pendant 2 minutes, on peut observer de gros agrégats de particules d'environ 100 microns. Les sphères observées sur les images correspondent à des bulles dans le matériau. La taille des agrégats diminue pour les échantillons synthétisés pendant 4 et 6 minutes. Concernant les échantillons obtenus par SPS, l'opacité des échantillons synthétisés à 450°C, 500°C, 550°C ne permet pas d'observer clairement les particules. Pour les autres échantillons, la présence d'un nombre élevé de bulles rend impossible l'observation des particules avec l'objectif 10x. Des agrégats d'environ 20-40 µm sont observés avec un objectif 50x pour les échantillons synthétisés à 600°C, 650°C et 700°C. La taille des agrégats diminue avec l'augmentation de la température pour les échantillons synthétisés à 750°C, 800°C et 850°C avec une taille d'environ 5-10 µm observée avec un objectif 100x.

3.2. Masses volumiques

Les masses volumiques des matériaux préparés par fusion-trempe et par frittage SPS ont été mesurées d'après le principe de la poussée d'Archimède en utilisant le diéthylphtalate comme liquide de référence. Elles sont rassemblées sur la Figure 7. La valeur de l'incertitude pour les matériaux obtenus par SPS (0,1) est liée à la taille très petite des échantillons. La valeur de l'incertitude est plus petite (0,01) pour les matériaux synthétisés par fusion-trempe car les échantillons étant plus gros, la marge d'erreur est moins importante.

Verres par fusion-trempe (900°C)	Masse volumique (g/cm ³) ±0,01	Température SPS	Masse volumique (g/cm ³) ±0,1
Verre phosphate non dopé	2,58	450°C	2,6
Verre phosphate dopé europium	2,57	500°C	2,6
		550°C	2,5
		600°C	2,5
		650°C	2,4
		700°C	2,4
Verre + particules par fusion-trempe (900°C)	Masse volumique (g/cm³) ±0,01		
2 minutes	2,58	750°C	2,3
4 minutes	2,58	800°C	2,4
6 minutes	2,60	850°C	2,5

Figure 7. Masses volumiques des matériaux obtenus par fusion-trempe et par frittage SPS.

Les valeurs des masses volumiques des trois matériaux synthétisés par fusion-trempe se situent entre 2,58 et 2,60 g.cm⁻³ et sont similaires à celles de la matrice vitreuse non dopée (2,58 g.cm⁻³) et du verre phosphate dopé à l'euporium (2,57 g.cm⁻³).

Concernant les matériaux obtenus par frittage SPS, les masses volumiques mesurées varient entre 2,4 et 2,6 g.cm⁻³ en fonction de la température appliquée lors du traitement. La densification n'a pas été totale pour certaines pastilles SPS avec les paramètres de synthèse appliqués. Aux basses températures (450°C-500°C), la présence de pores ouverts dans les pastilles SPS permet au diéthylphthalate utilisé pour les mesures de remplir ces pores. C'est la raison pour laquelle les masses volumiques obtenues sont proches de celle du verre non dopé. Avec l'augmentation de la température (550°C-750°C), les pores se referment et forment des bulles, ceci ayant pour conséquence la diminution de la masse volumique. Enfin, à plus hautes températures (800°C-850°C), la matrice vitreuse a fondu, le nombre de pores diminue et la masse volumique augmente progressivement.

3.3. Indices de réfraction

Les indices de réfraction des matériaux préparés par fusion-trempe ont été mesurés à 589, 644 et 656 nm avec un réfractomètre d'Abbe et sont rassemblés dans le [Tableau 3](#). Pas de variation significative de l'indice de réfraction n'est observée avec des valeurs autour de 1,5. On peut toutefois remarquer une légère augmentation de l'indice de réfraction avec l'ajout des particules dans la matrice. L'indice de réfraction augmente ensuite légèrement avec l'augmentation du temps de palier. Les indices de réfraction des échantillons préparés par SPS n'ont pas pu être obtenus en raison de l'opacité et des nombreuses bulles présentes dans les matériaux (en lien avec les résultats des masses volumiques présentés précédemment) empêchant de faire les mesures.

Tableau 3. Indices de réfraction de la matrice vitreuse phosphate et des vitrocéramiques préparées par fusion-trempe à 900°C (incertitude ±0,001).

Longueur d'onde	Durée du pallier à 900°C			Matrice phosphate non dopée
	2 min	4 min	6 min	
λ=589 nm	1,500	1,500	1,504	1,496
λ=644 nm	1,498	1,499	1,502	1,495
λ=656 nm	1,496	1,498	1,500	1,495

3.4. Transmission

Aux courtes longueurs d'onde, la transmission est limitée par l'absorption optique due aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction du verre. Aux

grandes longueurs d'onde, la transparence est limitée par la coupure multiphonons due aux vibrations des liaisons chimiques constituant le matériau.

Les spectres de transmission sont présentés sur la Figure 8, montrent que la fenêtre de transmission pour les matériaux synthétisés par fusion-trempe et les matériaux SPS s'étend de 300 nm à 2750 nm.

En ce qui concerne les échantillons obtenus par fusion-trempe, l'augmentation du temps de palier à 900°C améliore la valeur maximale de la transmission de 66,4%, 79,9% et 86,4%, pour 2, 4 et 6 minutes respectivement.

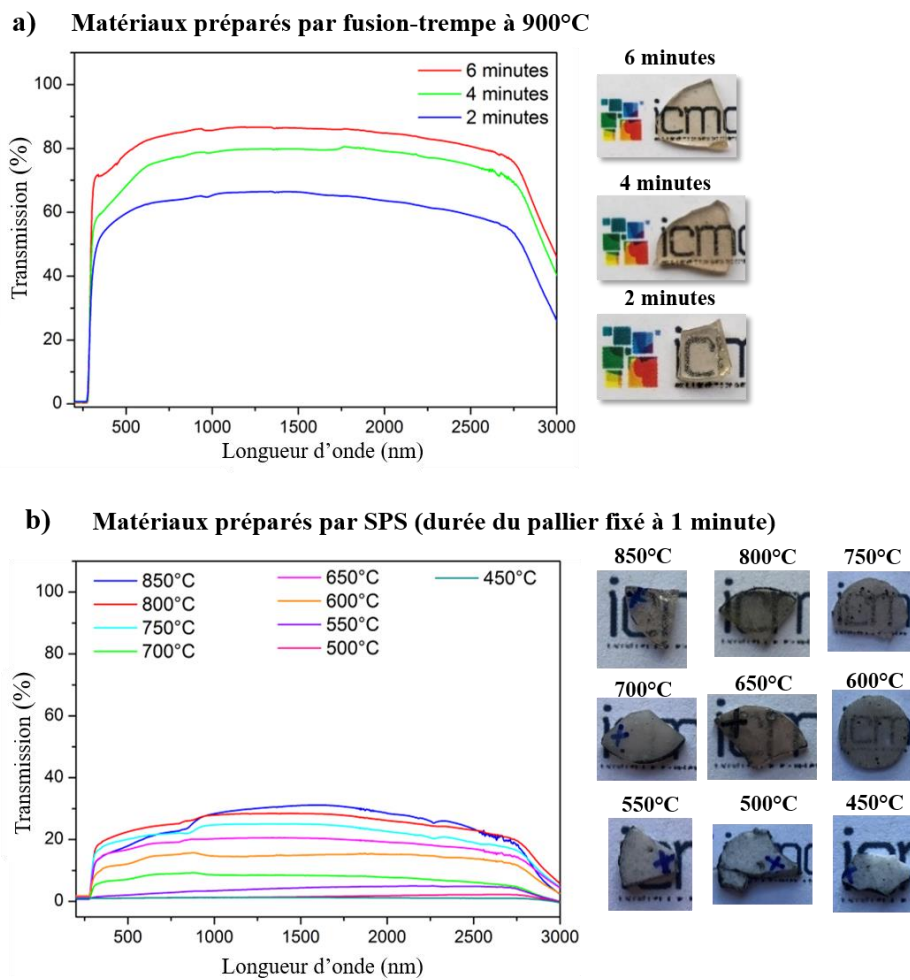


Figure 8. Transmission des vitrocéramiques synthétisées par fusion-trempe à 900°C et leurs images (a) et transmission des vitrocéramiques obtenues par SPS (b) avec leurs images respectives.

Pour les matériaux SPS, la transmission est nettement plus faible que pour les matériaux préparés par fusion-trempe, avec un maximum de 31,5% obtenu avec la température de traitement la plus élevée (850°C) et un minimum de 2% obtenu avec la température de traitement la plus basse (450°C). En fonction de la température du traitement, une densification

totale des matériaux n'est pas toujours obtenue comme l'ont montré les résultats des masses volumiques. Ceci a un impact sur la transmission des matériaux. En effet, en dessous de 600°C, les échantillons sont totalement opaques en raison de la porosité résiduelle provenant de la préparation de l'échantillon et d'un faible taux de densification. Les pastilles préparées aux basses températures sont donc un compact entre des grains amorphes et cristallins mais le terme de vitrocéramique ne peut être appliqué pour de tels matériaux solides. Avec l'augmentation de la température du traitement, le nombre de pores diminue, la pastille devient translucide et la transmission est améliorée en accord avec une meilleure densification. Cependant, pour la pastille synthétisée à haute température (850°C), la masse volumique étant proche de celle du verre parent, on pourrait s'attendre à une transmission proche de ce dernier ou proche du matériau préparé par fusion-trempe pendant 6 minutes (transmission de 86,4%). Or la transmission de la pastille est de 31,5%. Ainsi, la faible transmission enregistrée des pastilles SPS n'est pas seulement due à une trop faible densification des matériaux mais aussi à la diffusion des particules ainsi qu'à la stabilisation des lacunes d'oxygène due à l'environnement réducteur du procédé ou encore à la diffusion du carbone provenant du moule. Le retour à la stœchiométrie chimique initiale pourrait être induit par un traitement thermique sous oxygène. Cependant ici aucun traitement n'a été appliqué afin de préserver l'état des particules tel que stabilisé par le frittage SPS.

3.5. Diffraction des rayons X

En vue d'étudier la nature des matériaux synthétisés par fusion-trempe et par SPS, des diffratogrammes ont été enregistrés. Les résultats sont présentés sur la [Figure 9](#). Pour la première méthode d'élaboration par fusion-trempe, aucune trace des particules cristallisées n'est détectée. En revanche, pour les matériaux SPS, une faible signature des particules YNbO_4 de variété monoclinique est visible jusqu'au traitement thermique à 550°C. Au-delà, le seuil limite de détection de l'appareillage ne permet pas de conclure quant à la présence de particules résiduelles dans le milieu. Cependant, les diffractogrammes indiquent la présence de carbone graphite notamment à haute température (750°C et 850°C), ceci confirme la perte de transmission liée en partie à la diffusion du carbone graphite, comme mentionné précédemment.

Pour pallier au manque de sensibilité de la DRX nous avons mis en œuvre une technique pour suivre l'évolution des particules cristallisées en utilisant la spectroscopie de la luminescence de Eu^{3+} .

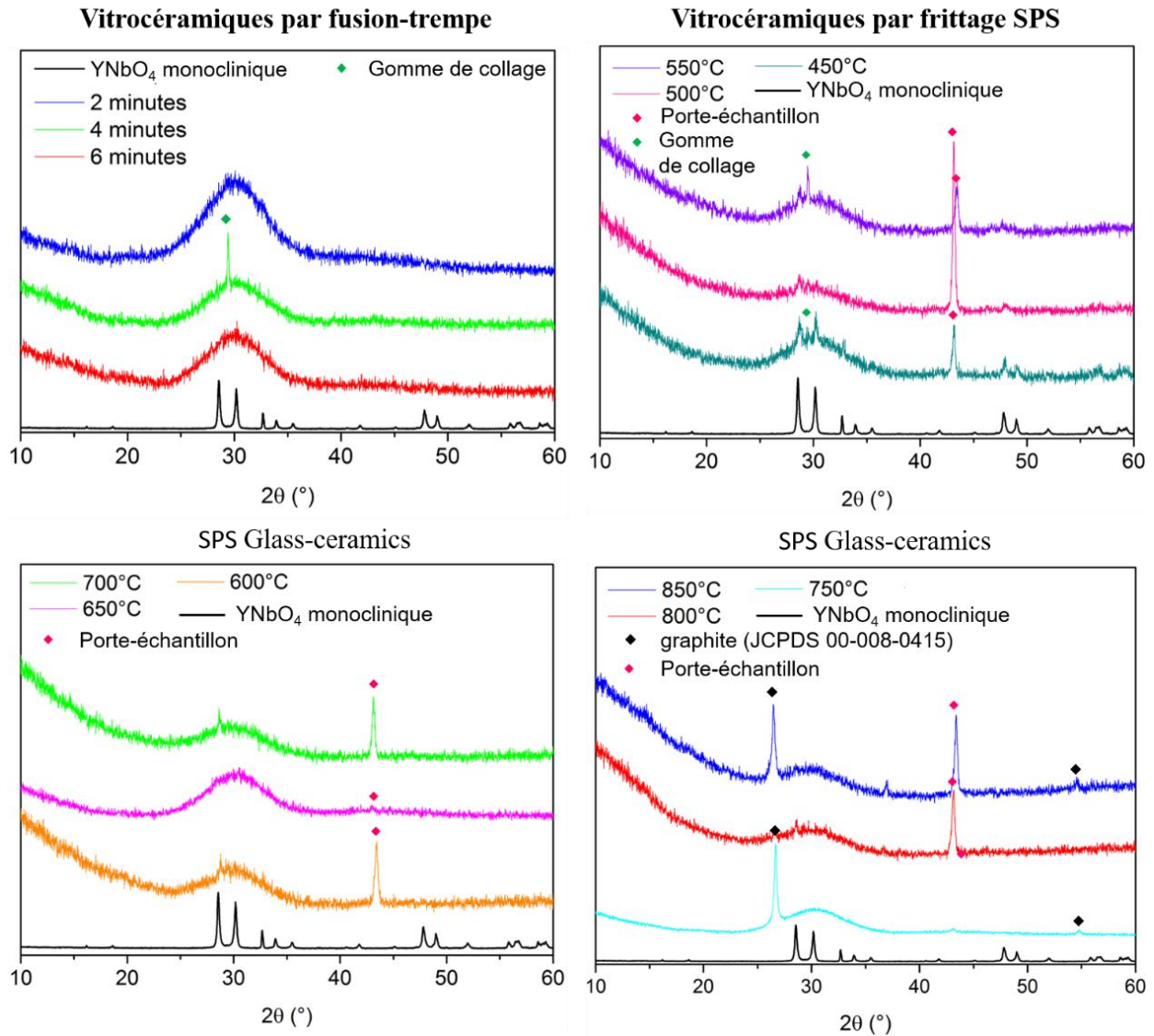


Figure 9. Diffractogrammes des rayons X des matériaux synthétisés par fusion-trempe et par SPS, comparés au diffractogramme des rayons X des particules YNbO_4 phase monoclinique (Fiche JCPDS 00-023-1486).

3.6. Propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence des particules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,25 %mol) ont été présentées au chapitre précédent. Le verre phosphate $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ dopé à l'euporium (0,25 %mol) a également été synthétisé dans le cadre de ce travail. Les spectres d'émission des particules et de la matrice vitreuse dopées à l'euporium sont réunis sur la Figure 10.

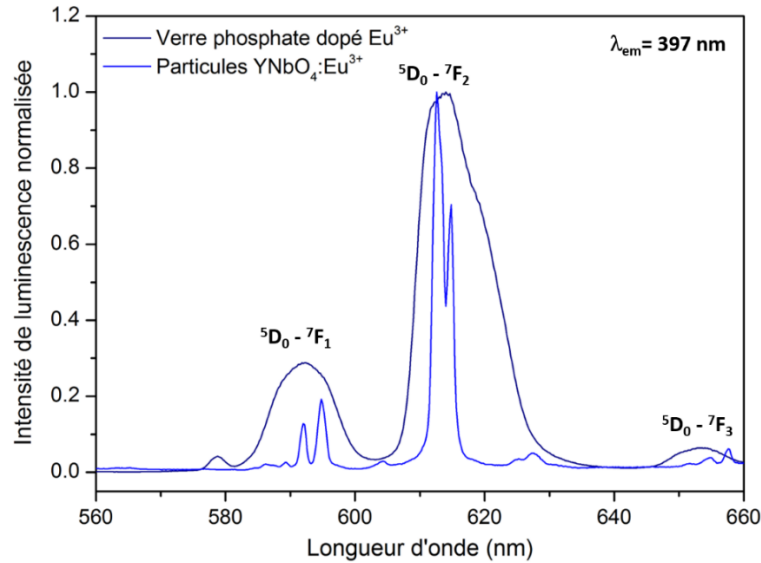


Figure 10. Spectre d'émission des particules et de la matrice vitreuse dopées à l'euporium.

Le spectre d'émission des particules révèle une émission fine de l'euporium dans un environnement cristallisé, tandis que le spectre d'émission du verre montre une émission large de l'euporium dans un environnement amorphe [22]. Les spectres sont en accord avec ceux obtenus par Mester *et al.* [26] pour les particules et par Zaki *et al.* sur le système $P_2O_5-Na_2O-K_2O-Al_2O_3$ dopé [22]. La largeur des raies est typiquement dix fois plus grande dans les verres que dans les cristaux. Cet élargissement est causé par la variation du champ cristallin d'un site à l'autre et est donc la conséquence de la superposition de plusieurs réponses spectrales issues de différents polyèdres anioniques proches en termes de symétrie et de nombre de coordination. Ces variations modifient aussi l'éclatement Stark des niveaux de l'ion émetteur et la force de la transition optique. Dans un cristal, les ions terres rares se trouvent dans un nombre limité de sites cristallographiques et l'élargissement est très faible, contrairement à un verre où il y a une plus grande distribution de sites possibles. Ces différences se reflètent dans les formes des spectres d'émission et d'absorption : spectres de raies pour les cristaux, et spectres de bandes pour les verres [27]. Ainsi, en considérant ici la réponse des ions Eu^{3+} dans les particules et dans la matrice de verre, il est possible de discriminer de manière significative la nature de la localisation des ions Eu^{3+} .

Les spectres de luminescence présentés sur la Figure 11 a,b, présentent les transitions dipolaires $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ magnétique (domaine 585 nm - 600 nm) et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ électrique (domaine 600 nm - 630 nm) des ions euporium dans les matériaux préparés. La distribution spectrale du verre dopé à l'euporium est également reportée sur les graphiques pour permettre leur comparaison (ligne rose pointillée). Pour le temps de palier le moins long (11a) ou la température de synthèse la

plus basse (11b), la distribution spectrale reflète celle des nanoparticules YNbO_4 dopées à l' Eu^{3+} (ligne noire pointillée) quelle que soit la voie de préparation mise en œuvre. Une augmentation de ces deux paramètres réduit l'intensité de l'émission globale de Eu^{3+} et élargit la distribution spectrale. Les spectres normalisés (Figure 11c,d) révèlent clairement l'élargissement du signal de luminescence de l'euporium avec l'augmentation du temps de synthèse pour les vitrocéramiques synthétisées par fusion-trempe et avec l'augmentation de la température de synthèse pour les vitrocéramiques synthétisées par SPS. Ceci indique une disparition d'un environnement cristallin des ions Eu^{3+} au profit d'un site amorphe (11c, 11d) en accord avec la signature de l'euporium dans le verre, indiquée comme référence (ligne pointillée rose, 11a, 11b). En raison du faible rapport signal/bruit associé à l'élargissement du signal d'émission, le spectre d'émission de la vitrocéramique SPS à 850°C a été lissé pour une meilleure lisibilité, cependant tous les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions.

Macroluminescence

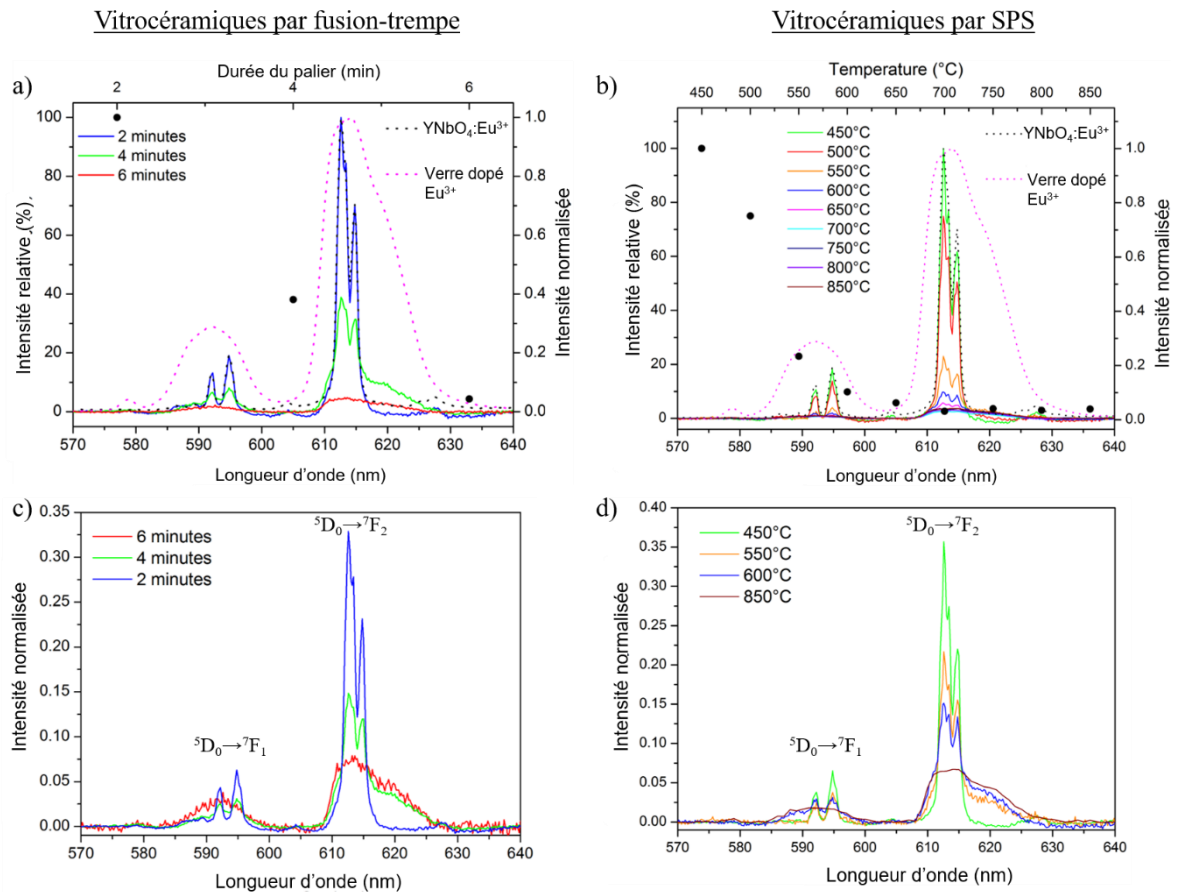


Figure 11. Spectres de macroluminescence des échantillons synthétisés par fusion-trempe à 900°C pendant 2, 4 et 6 minutes (a) et des échantillons de SPS synthétisés entre 450°C et 850°C pendant 1 minute (b), leurs spectres d'évolution de luminescence respectifs (c, d) et les spectres normalisés par rapport à la surface intégrée totale (e, f).

De plus, en considérant l'évolution globale de l'intensité, on peut remarquer, comme attendu, que l'environnement cristallin de l'Eu³⁺ conduit à une plus grande efficacité d'émission. La variation de l'intensité d'émission à 612 nm est illustrée sur la Figure 11 *a,b* (points noirs). Pour la méthode de fusion-trempe, l'intensité de la photoluminescence à 612 nm diminue lorsque le temps de palier augmente (intensité relative de 100%, 38% et 4% pour 2, 4 et 6 minutes respectivement). Pour les matériaux synthétisés par SPS, l'intensité de la photoluminescence diminue lorsque la température augmente (intensité relative de 100%, 74%, 21%, 9%, 6%, 4% pour 450°C, 500°C, 550°C 600°C, 650°C et 700°C respectivement et intensité relative de 3% pour 750°C, 800°C et 850°C). Cette évolution de l'intensité est directement liée à la dissolution des particules cristallines et à la diffusion des ions Eu³⁺ dans la matrice vitreuse.

3.7. Cartographies de microluminescence et microraman

3.7.1. Méthodologie de traitement des données

L'approche par macroluminescence donne une réponse globale de l'émission de l'euporium dans les matériaux préparés mais elle ne révèle pas la distribution spatiale des particules dans le verre. Les spectroscopies de microluminescence et de microraman ont été utilisées pour déterminer l'environnement local des terres rares (cristallisées ou amorphes) et leur distribution spatiale. En utilisant une excitation laser à 325 nm, il est possible d'obtenir sur le même spectre à la fois (i) la signature Raman du matériau dans la gamme 327-360 nm correspondant à un décalage Raman de 200 à 2000 cm⁻¹ et (ii) l'émission de l'euporium dans la gamme 500-680 nm. Une telle analyse spectrale permet de corrélérer spatialement les réponses Raman et de luminescence [28].

Les cartographies ont été enregistrées avec une lentille de 40 mm (taille du spot : 15 µm) pour les matériaux préparés par fusion-trempe et pour les matériaux obtenus par frittage SPS. Pour chaque gamme spectrale (327-360 nm pour le Raman et 500-680 nm pour la luminescence), il faut compter 1h30 pour enregistrer une cartographie de 1120x1500 µm avec un incrément de 20 µm entre pixel pour les matériaux synthétisés par fusion-trempe. Chaque cartographie compte 4200 spectres. Pour les matériaux synthétisés par SPS, des cartographies de 563x818 µm avec un incrément de 20 µm entre pixel ont été enregistrées. Chaque cartographie compte 1150 spectres. Puis un travail d'édition et de traitement est fait avec les logiciels Labspec et SigmaPlot.

Un exemple est donné dans la Figure 12 pour l'échantillon synthétisé par fusion-trempe à 900°C pendant 2 minutes. En intégrant la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'euprécium de 611 à 616 nm sur chaque échantillon, une cartographie illustrant la distribution spatiale de l'intensité d'émission est générée (Figure 12c).

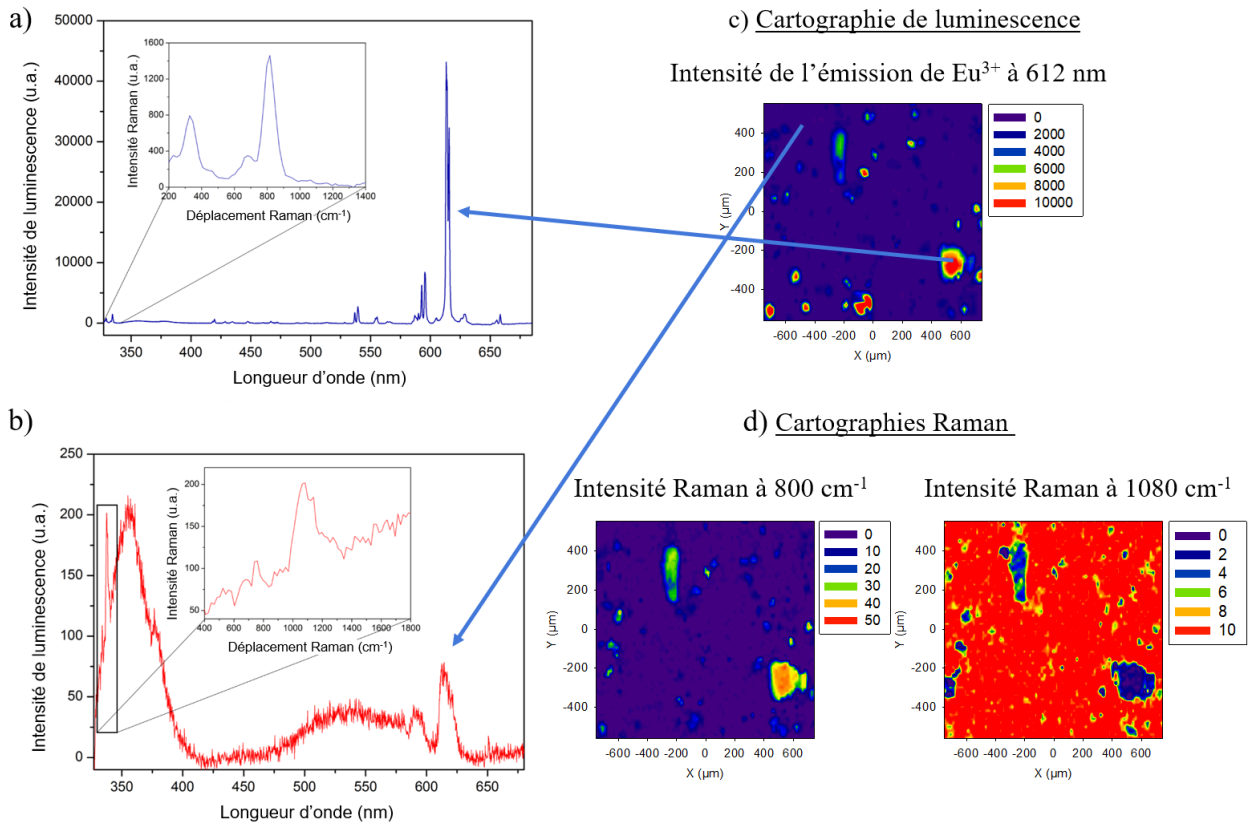


Figure 12. Exemple d'imagerie correlative sur l'échantillon synthétisé par fusion-trempe à 900°C pendant 2 minutes. Spectres de luminescence et Raman d'un point cristallisé (a) et d'un point amorphe (b). Cartographies de luminescence (c) et de Raman (d).

On observe des changements importants, de 4 ordres de grandeur, dans l'échelle de luminescence. Le signal prédominant avec des intensités très élevées ne permet donc pas de détecter les autres signaux de plus faible intensité. En se focalisant sur un pixel à forte émission de la cartographie, l'émission de l'euprécium dans la Fergusonite cristallisée est clairement détectée ainsi que sa signature Raman correspondante. Le signal Raman du niobate est détecté à 325 et 816 cm^{-1} ; les spectres mesurés sont en accord avec ceux rapportés dans le chapitre précédent pour la phase monoclinique, ce qui signifie que dans ce cas, aucune transition de phase de la variété monoclinique à la variété quadratique à haute température n'est observée [29]. A contrario, la focalisation sur un pixel faiblement émetteur révèle l'émission de

l'euporium en milieu amorphe et la signature Raman du verre phosphate. Le signal Raman du verre phosphate présente une bande de diffusion centrée à 1080 cm^{-1} et une petite contribution à 1140 cm^{-1} , en accord avec le spectre Raman du verre présenté au début du chapitre et également obtenu dans une autre étude [22].

En intégrant le signal Raman du niobate des particules de 750 à 900 cm^{-1} avec une ligne de base, on obtient la cartographie associée (Figure 12 *d gauche*), montrant la distribution spatiale de la contribution du niobate dans la zone sondée du matériau. L'image est complémentaire à celle obtenue en intégrant le signal Raman des groupements phosphates et permet de visualiser les particules comme le fait la microluminescence. Ainsi, une corrélation entre les cartographies de luminescence et de Raman permet d'étudier la survie ou la dissolution des particules.

Afin d'imager toute la zone sondée sans signal prédominant avec une forte intensité de luminescence, la Figure 13 montre le traitement spectral basé sur des spectres normalisés afin de connaître précisément l'environnement de l'euporium en tout point de l'image en normalisant tous les spectres et en soustrayant la contribution amorphe de l'euporium aux spectres d'émission globaux.

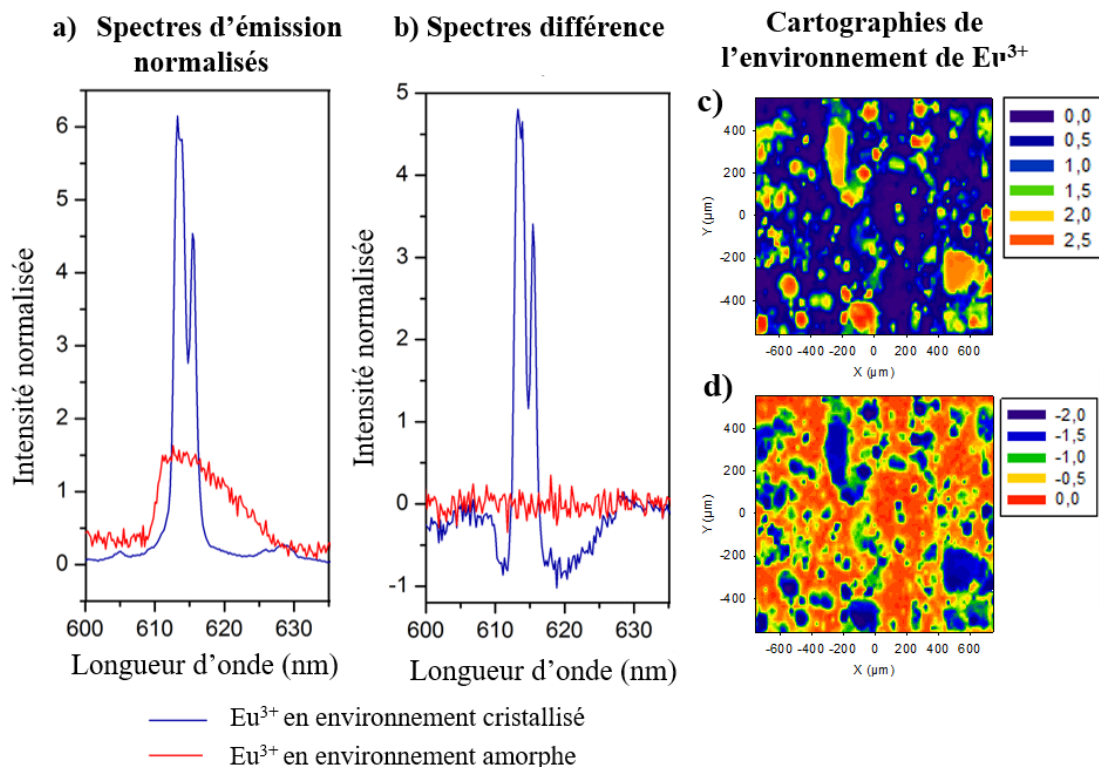


Figure 13. Spectres d'émission normalisés par rapport à l'aire (a) et spectres différences normalisés obtenus après soustraction d'un spectre amorphe (b). Cartographies de la distribution spatiale de l'euporium obtenues en intégrant les spectres de différence dans le domaine cristallisé 611-616 nm (c) ou dans le domaine amorphe 616-627 nm (d).

Parmi les spectres de différence résultants, un signal positif ou négatif indique que les ions europium sont situés dans un environnement cristallisé tandis qu'un signal égal à zéro indique que l'europium est dans un environnement amorphe.

En intégrant les spectres de différence dans le domaine 611-616 nm on obtient la distribution spatiale de l'europium en environnement cristallisé [Figure 13 \(c\)](#) et en intégrant les spectres de différence dans le domaine 616-627 nm on obtient la distribution spatiale de l'europium en environnement amorphe [Figure 13 \(d\)](#).

En comparant la [Figure 12 \(c\)](#) et de la [Figure 13 \(c\)](#), on remarque qu'avec le traitement spectral basé sur des spectres normalisés [Figure 13 \(c\)](#) les cartographies révèlent de nombreux autres zones cristallisées qui ne sont pas observées sur la [Figure 12 \(c\)](#). Ceci montre l'intérêt des cartographies focalisées sur l'environnement de l'europium qui permet une approche complémentaire des cartographies basées sur l'intensité de luminescence.

3.7.2. Résultats pour les vitrocéramiques par fusion-trempe

Les cartographies de micro luminescence et de micro Raman des matériaux synthétisés par fusion-trempe sont présentés sur la [Figure 14](#).

En sélectionnant les modes vibrationnels des éléments niobium ou phosphate, les traitements d'images mettent en évidence la présence des particules (signature du niobium de la phase YNbO_4 monoclinique, [Figure 14c](#)) ou celle de la matrice vitreuse (signature du phosphate, [Figure 14d](#)), la couleur de l'échelle de chacun étant inversée par rapport à celle de l'autre.

Comme évoqué précédemment, les cartographies de luminescence sont complémentaires de celles obtenues en Raman. Pour les cartographies de luminescence ([Figure 14 a et b](#)), des agrégats allant jusqu'à 100 microns sont observés. Nous avons vu au chapitre précédent, avec les analyses de granulométrie, que pour les poudres traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h avant intégration dans le verre, deux populations étaient majoritaires avec des petits grains de ~500 nm et d'autre grains ~ 20 µm. On observait également des tailles d'agrégats allant jusqu'à ~500 µm. Leur agglomération avant intégration dans le verre pourrait être due à l'utilisation de particules séchées. En effet, sous cette forme, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer car leur rapport surface/volume est élevé ; des interactions électrostatiques favorisent leur agglomération. A ce stade, nous ne pouvons pas écarter le fait que le verre en fusion puisse augmenter la mobilité des particules cristallines et accentuer leur agglomération.

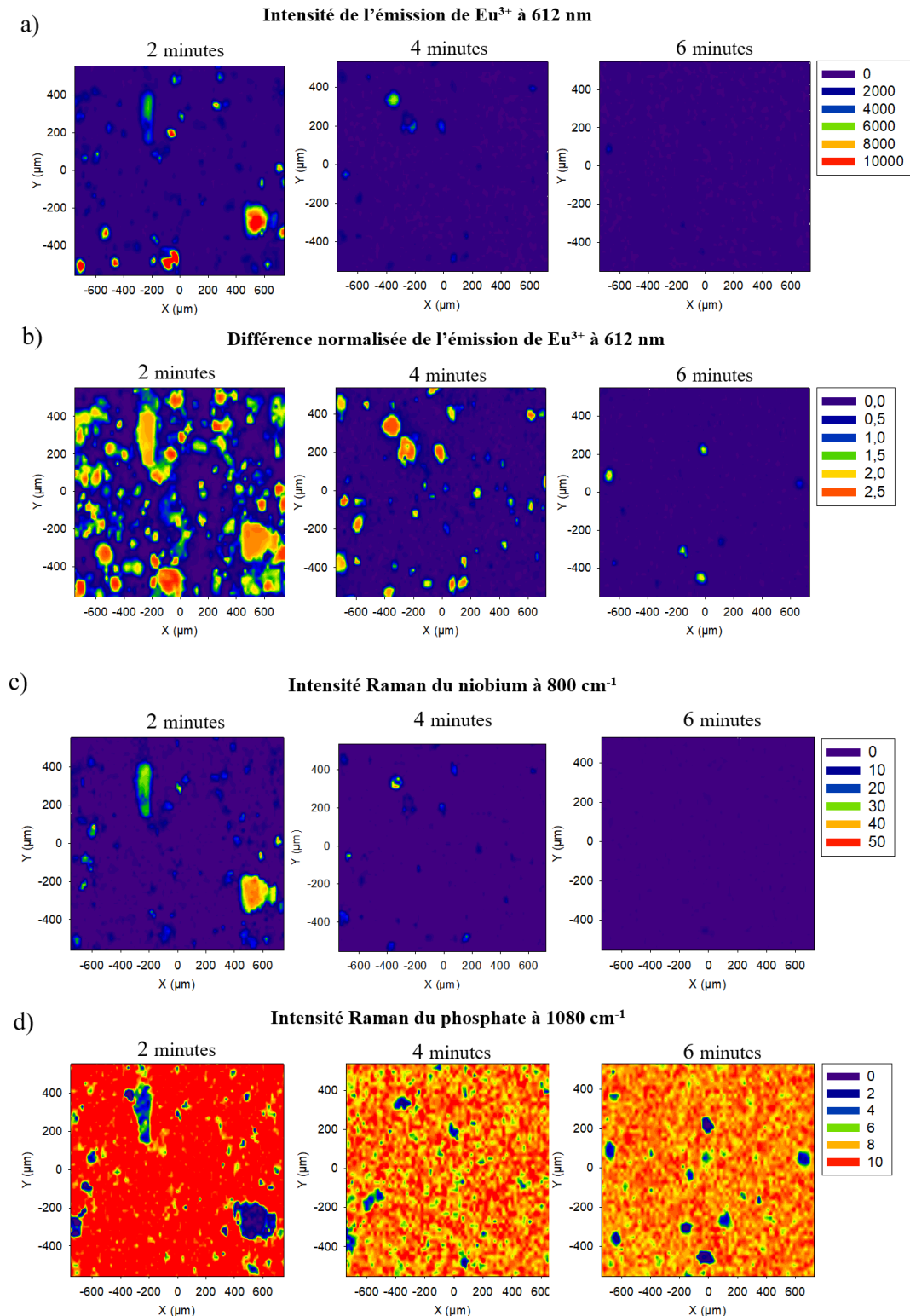


Figure 14. Cartographies de microluminescence des vitrocéramiques phosphates synthétisées par fusion-trempe à 900°C pendant 2, 4 et 6 minutes avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Eu^{3+} (a), cartographies des vitrocéramiques après soustraction du spectre amorphe, montrant l'environnement de Eu^{3+} dans les vitrocéramiques (b), cartographies des vitrocéramiques montrant l'intensité Raman du niobium (c) et cartographies des vitrocéramiques montrant l'intensité Raman du phosphate (d).

Les cartographies complémentaires de luminescence et de Raman révèlent une dissolution extrêmement rapide des particules dans le verre avec une diminution des agglomérats de 200 microns à 50 microns et moins ce qui indique une forte réaction entre les particules et le verre en fusion pendant le processus de mise en forme. Cependant, les deux techniques de spectroscopie confirment la survie des agrégats et/ou des particules microniques après 6 minutes et la nature vitrocéramique des objets ainsi préparés.

3.7.3. Résultats pour les vitrocéramiques par frittage SPS

L'approche corrélative entre les cartographies de luminescence et de Raman n'a pas été possible pour les pastilles SPS. En effet, une forte émission a été détectée à 355 nm (2600 cm^{-1}), rendant la détection Raman impossible sur cette deuxième série d'échantillons. Un exemple de spectre d'une pastille SPS regroupant la gamme de luminescence de l'euporium et la gamme Raman du matériau est donné sur la Figure 15. Un zoom sur la gamme Raman montre le spectre de la pastilles SPS normalisé superposé aux spectres Raman normalisés d'un point amorphe correspondant au Raman de la matrice phosphate (ligne pointillée verte) et d'un point cristallisé correspondant au Raman des particules niobates (ligne pointillée rose) obtenus pour l'échantillon synthétisé par fusion-trempe pendant 2 minutes à 900°C pour comparaison.

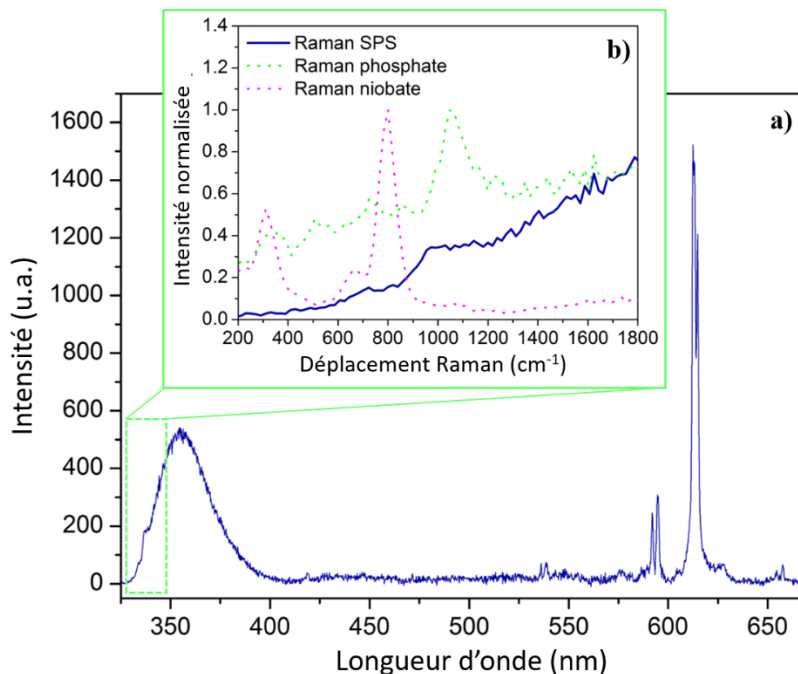


Figure 15. Spectre de luminescence et de Raman d'un point cristallisé de la pastilles SPS synthétisée à 450°C (a) et spectre Raman normalisé du point cristallisé de la pastilles SPS synthétisée à 450°C (ligne bleue) superposé aux spectres Raman normalisés d'un point amorphe correspondant au Raman de la matrice phosphate (ligne pointillée verte) et d'un point cristallisé correspondant au Raman des particules niobates (ligne pointillée rose) obtenus pour l'échantillon synthétisé par fusion-trempe pendant 2 minutes à 900°C (b).

Ainsi, aucun signal Raman n'est détecté pour la pastille SPS. Cette forte émission à 355 nm peut être liée à des défauts générés dans la matrice phosphate qui émettent de la lumière sous excitation UV. En effet, le spectre d'émission du verre phosphate non dopé obtenu par fusion-trempe sous excitation à 325 nm est présenté sur la Figure 16 (a) et montre clairement l'émission du verre à 355 nm ainsi qu'une autre émission entre 475 et 575 nm. Cette émission intense à 355 nm ne provient donc pas des terres rares.

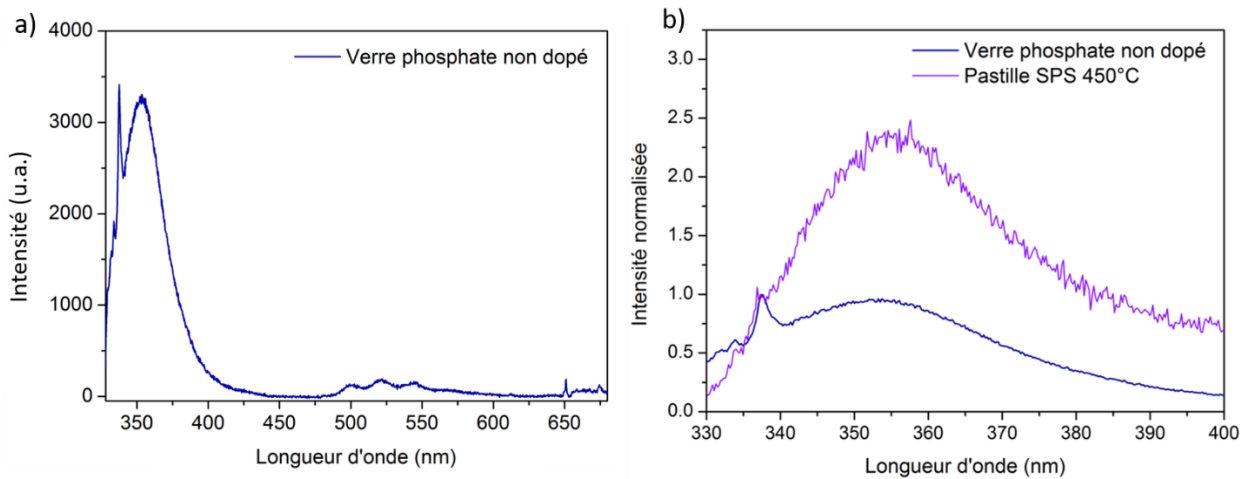


Figure 16. Spectre de Raman et de luminescence du verre phosphate non dopé obtenu par fusion-trempe sous excitation $\lambda_{exc} = 325$ nm (a). Spectres de Raman du verre phosphate non dopé et de la pastille SPS synthétisée à 450°C, normalisés par rapport à la bande Raman à 337 nm.

Cependant l'intensité de l'émission du verre à 355 nm ne nous a pas empêché d'enregistrer les spectres Raman pour les matériaux synthétisés par fusion-trempe. La Figure 16 (b) montre le spectre Raman du verre non dopé et le spectre Raman de la pastille synthétisée à 450°C, normalisés par rapport à la bande Raman située à 337 nm. On remarque ainsi clairement que dans le cas des matériaux préparés par SPS, l'émission du verre à 355 nm devient prédominante par rapport à la bande Raman qui devient très difficile à détecter. L'augmentation significative de l'intensité de cette bande pour les matériaux préparés par SPS pourrait être liée à la stabilisation des lacunes d'oxygène due à l'environnement réducteur du procédé. Ces lacunes pourraient absorber dans l'UV et augmenter l'émission à 355 nm.

Les cartographies de luminescence des pastilles frittées par SPS sont présentées dans la Figure 17 et indiquent une intensité de luminescence plus forte pour les pastilles frittées à 450°C et une rapide diminution de l'intensité avec l'augmentation de la température.

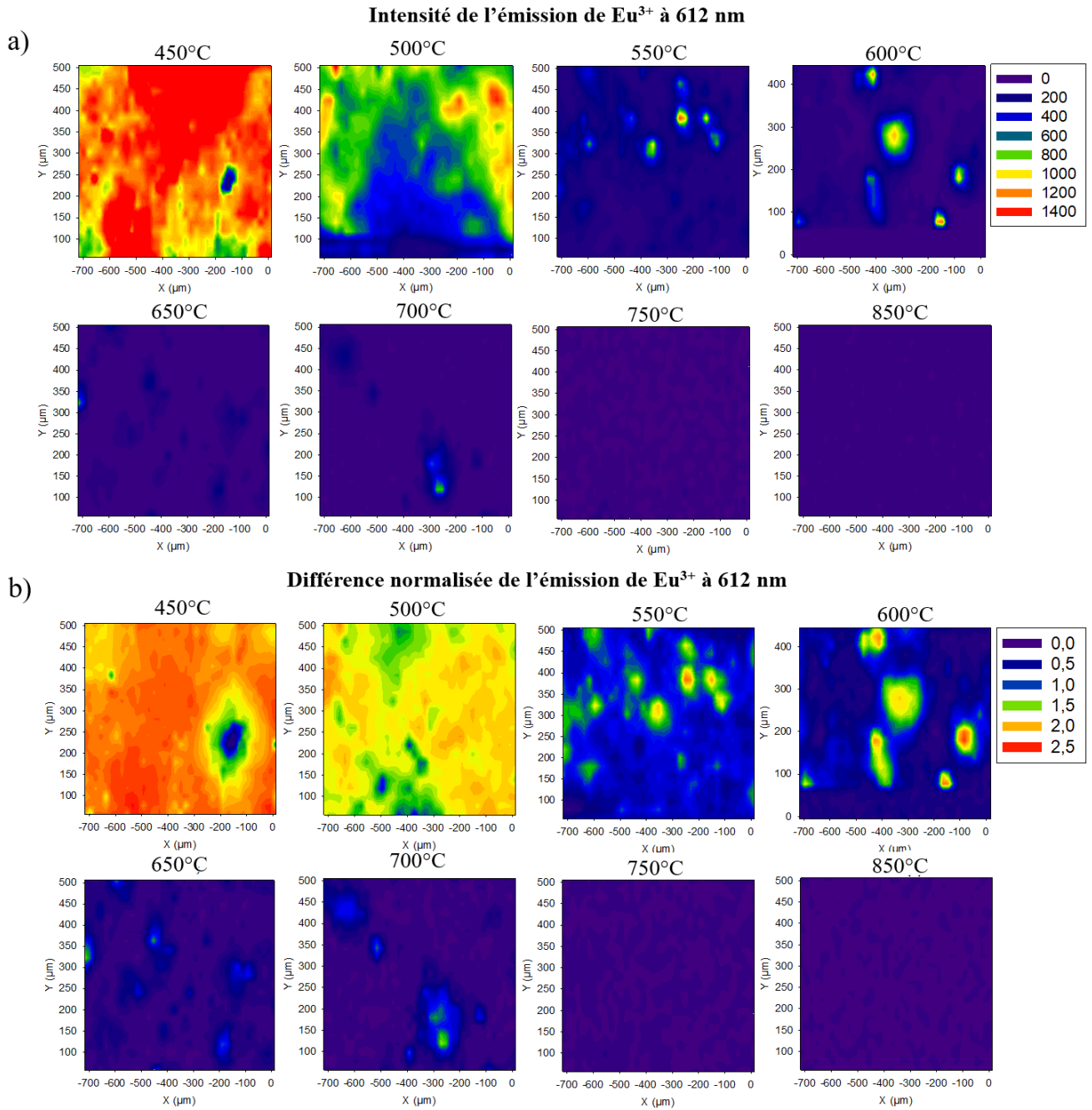


Figure 17. Cartographies de microluminescence des matériaux synthésés par SPS de 450°C à 850°C avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de luminescence de Eu^{3+} (a) et après soustraction du spectre amorphe montrant la distribution spatiale de l'environnement de Eu^{3+} (b).

En comparaison avec les résultats précédents (cartographies des échantillons obtenus par fusion-trempe), le signal de luminescence de l'euporium en environnement cristallisé semble être homogène dans toute la pastille. En effet, en raison de la résolution spatiale à cette échelle (taille du spot de 15 μm et incrément de 20 μm entre chaque pixel), les tailles du spot et de l'incrément étant similaires, la lentille collecte pour chaque pixel le signal des ions Eu^{3+}

provenant des particules dispersées de manière homogène dans la zone irradiée. Cette résolution spatiale ne permet pas la discrimination de la matrice vitreuse et du signal des particules pour les températures les plus basses. C'est la raison pour laquelle on observe une distribution homogène en particules pour les pastilles synthétisées à 450°C et 500°C avec, cependant, des zones qui présentent une intensité plus forte, indiquant une concentration plus importante en particules. Cela résulte à la fois de la préparation de l'échantillon et du chauffage rapide effectué par la technique SPS qui limite la mobilité et la ségrégation des particules.

Une décomposition partielle des particules est observable à partir de 550°C et la signature optique des ions Eu^{3+} n'est plus détectable au-delà de 750°C. Cependant, nous ne pouvons pas exclure l'existence de particules résiduelles à l'échelle nanométrique, qui ne sont pas détectées ici en raison de la résolution de l'objectif optique. Des tentatives de visualisation de ces nanoparticules par MET (microscope électronique en transmission) ont été effectuées mais la matrice de verre étant modifiée sous le faisceau d'électrons, nous ne pouvons pas confirmer cette dernière hypothèse.

Des tests d'enrobage par de la silice ont été effectués. Cette approche a rapidement été abandonnée, la silice induisant une luminescence significative due à la présence de défauts rendant difficile l'étude des objets.

4. Incorporation des particules dans des coacervats

Dans le cadre d'une collaboration avec Marcelo Nalin de l'institut de chimie UNESP de Araraquara au Brésil (Laboratório de Vidros Especiais, LaViE) travaillant sur le procédé de coacervation, cette technique a été appliquée pour l'incorporation des particules dans les verres phosphates. Elle présente en effet l'intérêt d'être mise en œuvre aux basses températures.

4.1. Généralités sur les coacervats

Le processus de coacervation (méthode par chimie douce) implique l'interaction d'une solution de polyphosphate de sodium composée de longues chaînes de métaphosphates ($\text{Na}(\text{PO}_3)_n$), avec des ions divalents, tels que Ca^{2+} et Zn^{2+} [30]. Cette interaction engendre un processus de séparation de phases où la phase la plus riche en colloïdes est appelée le coacervat et la phase moins visqueuse est appelée le surnageant [31]. Le coacervat peut ensuite être extrait et séché pour former un matériau vitreux solide. La méthode de coacervation a donné d'excellents résultats dans la préparation de verres phosphates pour des applications dans le domaine de l'optique [32]. Grâce à cette méthode, il est possible d'incorporer des ions ou des nanoparticules

dans la structure du verre phosphate à température ambiante. Le procédé de coacervation présente l'avantage de former un gel avant le séchage, ce qui permet une homogénéisation efficace du mélange. On espère ainsi obtenir une meilleure dispersion des particules dans le verre grâce à cette homogénéisation pendant une nuit. Après l'incorporation des nanoparticules présentant un intérêt pour un domaine particulier (telles que des nanoparticules aux propriétés plasmoniques, magnétiques ou luminescentes), il est possible d'obtenir une vitrocéramique à partir ce gel de coacervat par fusion-trempe [33],[34].

4.2. Structure des verres de coacervat

Plusieurs études structurales ont été réalisées sur les matériaux dérivés des coacervats de phosphate. Oliveira *et al.* [35] ont réalisé une caractérisation spectroscopique d'un matériau hybride d'ions polyphosphate de calcium et de croconate. Les résultats ont révélé une structure basée sur des chaînes hélicoïdales d'ions polyphosphate avec les ions calcium occupant des sites dans les chaînes et les ions croconate sur les molécules d'eau externes liées à l'hydrogène.

Dias Filho *et al.* [36] ont quant à eux étudié les interactions entre les chaînes métaphosphates et les cations Ca^{2+} et Eu^{3+} en solution aqueuse en utilisant les mesures de luminescence des ions Eu^{3+} ainsi que les spectroscopies infrarouges et de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{31}P . Leurs résultats ont montré que les cations occupent deux types de sites : des sites en forme de cage dans les chaînes de polyphosphate et des sites en dehors des chaînes qui ne sont occupés qu'une fois tous les sites en forme de cage occupés. Ils en ont conclu que c'est l'occupation du second type de site qui conduit à des interactions supramoléculaires entre les chaînes entraînant la formation du coacervat.

Le spectre Raman du verre de coacervat obtenu dans notre étude avec une source laser à 758 nm est présenté sur la [Figure 18](#). Les deux bandes les plus intenses se situent approximativement à 690 et 1175 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être attribuées aux modes d'étirement symétrique P-O_p (pontant) et P-O_t (terminal), respectivement [32],[37].

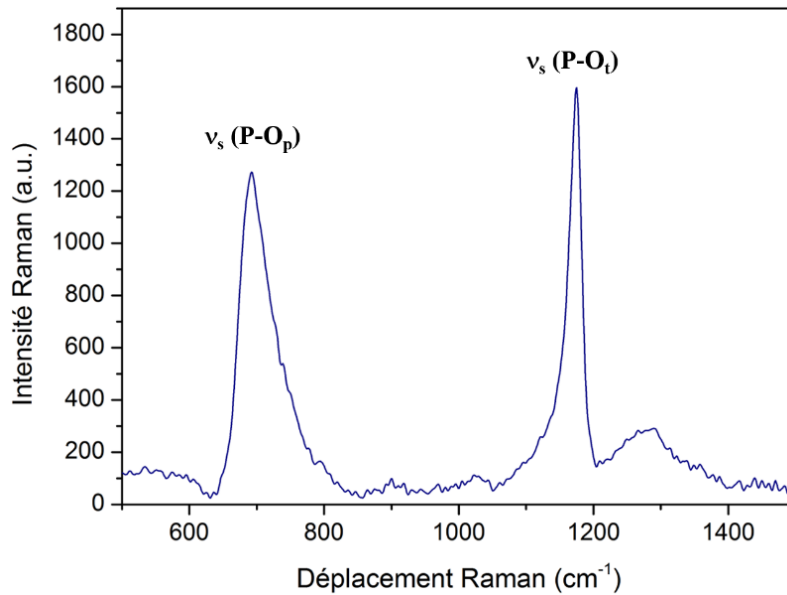
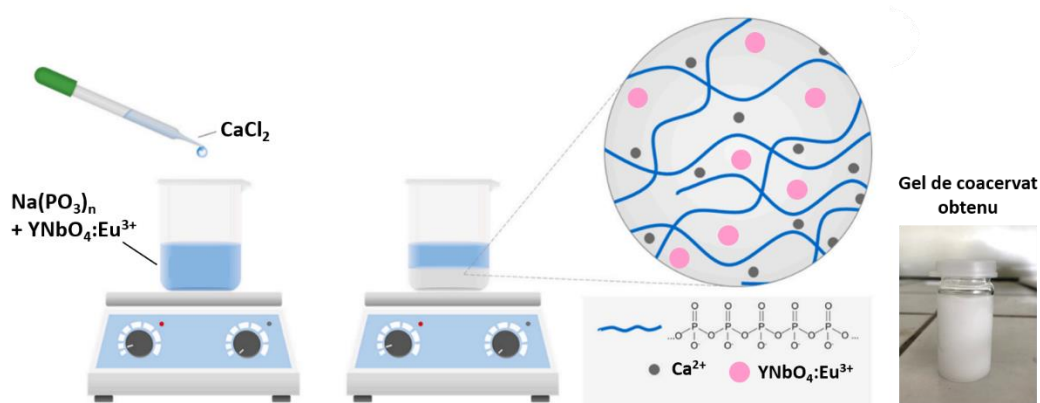


Figure 18. Spectre Raman du verre de coacervat.

4.3. Préparation des vitrocéramiques par coacervation

Dans un premier temps, les particules $\text{YNbO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (0,2 g), traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h, ont été ajoutées à 44 mL d'une solution de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ (4.0 M) (Sigma-Aldrich, 99%) sous agitation magnétique jusqu'à homogénéisation du mélange dans un bêcher. Puis, le coacervat a été préparé en ajoutant à la solution de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ contenant les particules, un volume égal de solution de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.0 M) (P.A. Synth.) aux gouttes à gouttes, sous agitation constante et à température ambiante. La préparation est illustrée sur la Figure 19.

Figure 19. Schéma de la préparation du coacervat de polyphosphate de calcium. La figure a été réalisée à partir du schéma de Juliana Moreno de Paiva *et al.* [38].

Pendant l'addition du chlorure de calcium à la solution de polyphosphate de sodium, la formation d'une solution colloïdale (coacervat) et d'une solution liquide (surnageant) est observée. Une fois toute la solution de chlorure de calcium ajoutée, le mélange est laissé 30 minutes sous agitation puis 30 minutes au repos sans agitation. Le surnageant est ensuite

recupéré afin de permettre à la phase de coacervat de sécher à température ambiante. Le surnageant est passé sous la lampe UV afin de vérifier si celui-ci ne contient pas de particules, et donc s'il n'est pas luminescent. Le coacervat est quant à lui laissé au repos pendant une nuit pendant laquelle il se gélifie.

Une fois que le gel de coacervat contenant les particules est obtenu, le mélange est placé équitablement dans 3 creusets en alumine et fondu à 900°C à une vitesse de chauffe de 10°C min⁻¹, avec un premier palier à 600°C pendant 15 minutes pour éliminer l'eau résiduelle du coacervat et un deuxième palier à 900°C pendant 5, 10 ou 15 minutes pour l'homogénéisation avant la trempe. Les mélanges ont ensuite été coulés sur un moule en acier inoxydable préchauffé à 220°C. Les matériaux obtenus ont été recuits à 220°C pendant 2 heures afin de s'affranchir des contraintes mécaniques liées à la trempe. Les échantillons ont ensuite été polis pour les différentes caractérisations.

4.4. Caractérisations

4.4.1. Luminescence des particules dans le gel de coacervat avant vitrification

Afin de s'assurer que le gel de coacervat ne dégrade pas les particules avant la vitrification, des spectres de luminescence ont été enregistrés à différents endroits dans le gel, dont trois points ont été rassemblés sur la Figure 20.

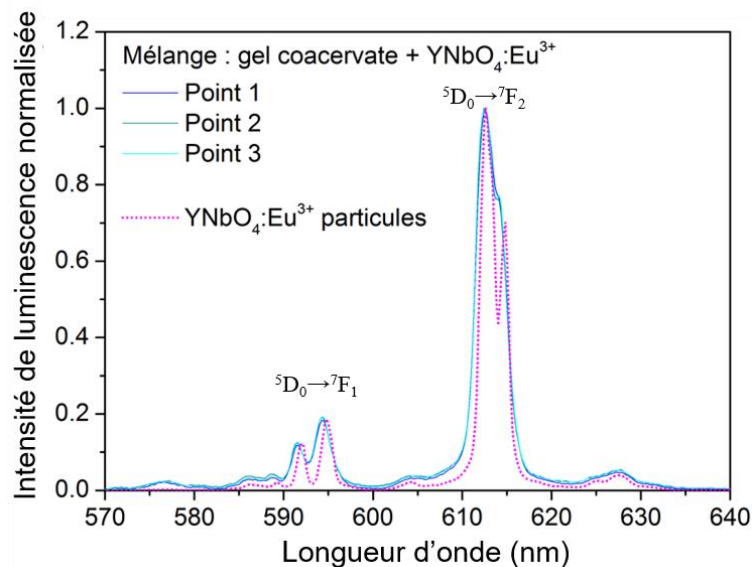


Figure 20. Spectre de luminescence du mélange particules-gel de coacervat avant vitrification en comparaison avec le spectre de luminescence des particules YNbO₄:Eu³⁺ seules.

La distribution spectrale de toutes les zones enregistrées sont similaires et on peut observer un léger élargissement en comparaison avec la distribution spectrale des particules YNbO₄ dopées

à l'Eu³⁺ (ligne rose pointillée). Cela signifie qu'une partie de l'euporium se trouve dans la matrice sous forme de gel. Il se peut donc qu'il y ait eu une réaction entre les particules et le gel pendant l'homogénéisation.

4.4.2. Images optiques

Des images des matériaux obtenus par coacervation ont été réalisées au microscope optique avec un objectif 10x en transmission (Figure 21). De nombreux agglomérats peuvent être observés pour l'échantillon laissé pendant 5 minutes à 900°C, certains avec une taille autour de la centaine de microns, d'autres autour de 50 µm plus nombreux et d'autres plus petits sont également visibles. Lorsque l'on augmente le temps de synthèse et que l'on passe à 10 minutes, une nette diminution du nombre d'agglomérats ainsi que de leur taille est visible (autour de 50 µm et moins). Au bout de 15 minutes, on distingue des bulles et quelques agrégats de 50 µm.

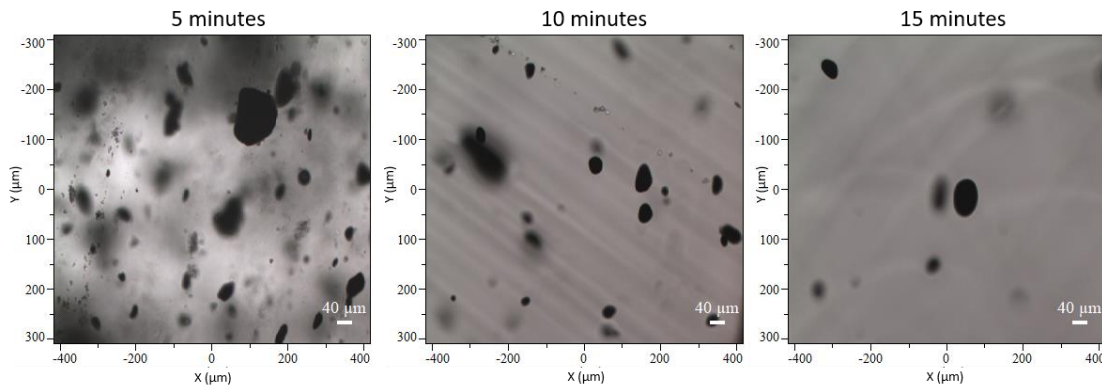


Figure 21. Images des vitrocéramiques synthétisées par coacervation obtenues au microscope optique avec un objectif 10x en transmission.

4.4.3. Masse volumique

Les masses volumiques des vitrocéramiques de coacervat ont été mesurées et sont rassemblées sur le Tableau 4. Aucune variation notable de la densité n'est observée, les trois vitrocéramiques synthétisées à 900°C pendant 5, 10 et 15 minutes présente une densité de 2,62 ($\pm 0,01$) g.cm⁻³.

Tableau 4. Masses volumiques des vitrocéramiques de coacervat synthétisées à 900°C.

Durée du pallier à 900°C)	Masse volumique (g/cm ³) $\pm 0,01$
5 minutes	2,63
10 minutes	2,62
15 minutes	2,62

4.4.4. Indices de réfraction

Les indices de réfraction des vitrocéramiques de coacervat ont été mesurées à 589, 644 et 656 nm et sont rassemblés dans le Tableau 5. Aucune variation notable de l'indice de réfraction n'est observée, les trois vitrocéramiques présentent un indice autour de 1,53 ($\pm 0,001$).

Tableau 5. Indices de réfraction des vitrocéramiques de coacervats synthétisées à 900°C (incertitude $\pm 0,001$).

Longueur d'onde	Durée du palier à 900°C		
	5 min	10 min	15 min
$\lambda=589$ nm	1,536	1,530	1,540
$\lambda=644$ nm	1,533	1,529	1,532
$\lambda=656$ nm	1,533	1,528	1,531

4.4.5. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des matériaux obtenus par coacervation sont présentés sur la Figure 22.

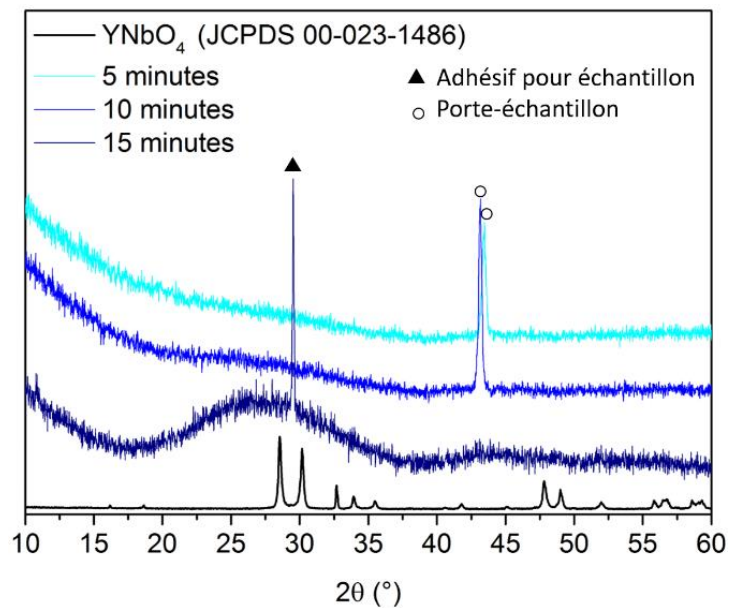


Figure 22. Diffractogrammes des rayons X des matériaux obtenus par coacervation à 900°C pendant 5, 10 et 15 minutes.

Aucune trace des particules cristallisées YNbO_4 n'est détectée pour les trois temps de palier, la concentration des particules cristallisées dans les verres étant très faible, cette technique n'est pas assez sensible pour suivre leur évolution. L'étude de la survie des particules dans les verres de coacervat sera donc réalisée en caractérisant la luminescence de l'euprécium comme précédemment.

4.4.6. Transmission

Les spectres de transmission des matériaux obtenus par coacervation sont présentés sur la Figure 23 et montrent une fenêtre de transmission allant de 300 nm à 2800 nm. L'augmentation du temps de palier à 900°C améliore la valeur maximale de la transmission de 17,1%, 82,7% et 87,7%, pour 5, 10 et 15 minutes respectivement à 600 nm. En effet, l'échantillon synthétisé pendant 5 minutes présentent de nombreuses bulles et des zones non homogènes. Pour la transformation du gel de coacervat en verre, le mélange est en général laissé 15 minutes à 1000°C pour permettre au gel coacervat de fondre et d'obtenir une bonne homogénéisation [39]. Cependant, pour éviter la dissolution des particules nous avons choisi d'abaisser la température de 100°C et de limiter au maximum le temps du traitement.

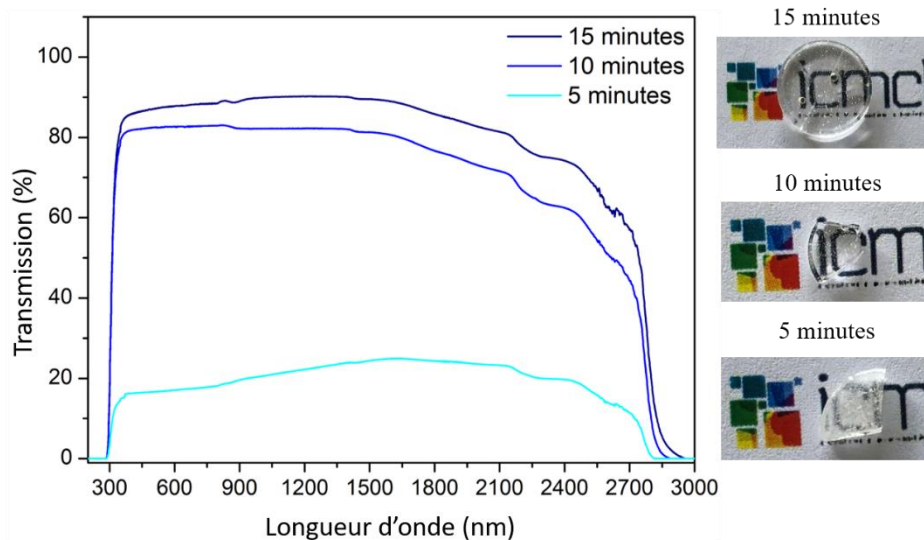


Figure 23. Transmission des matériaux synthétisés par coacervation à 900°C pendant 5, 10 et 15 minutes et leurs images (a) avec leurs images respectives.

4.4.7. Photoluminescence

Les spectres de luminescence des matériaux synthétisés par coacervation sont rassemblés sur la Figure 24 et présentent les transitions dipolaires ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnétique (domaine 585 nm - 600 nm) et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ électrique (domaine 600 nm - 630 nm) des ions europium dans les matériaux préparés. La distribution spectrale des particules $YNbO_4$ dopées à l' Eu^{3+} est également reportée sur les graphiques pour permettre leur comparaison (ligne noire pointillée).

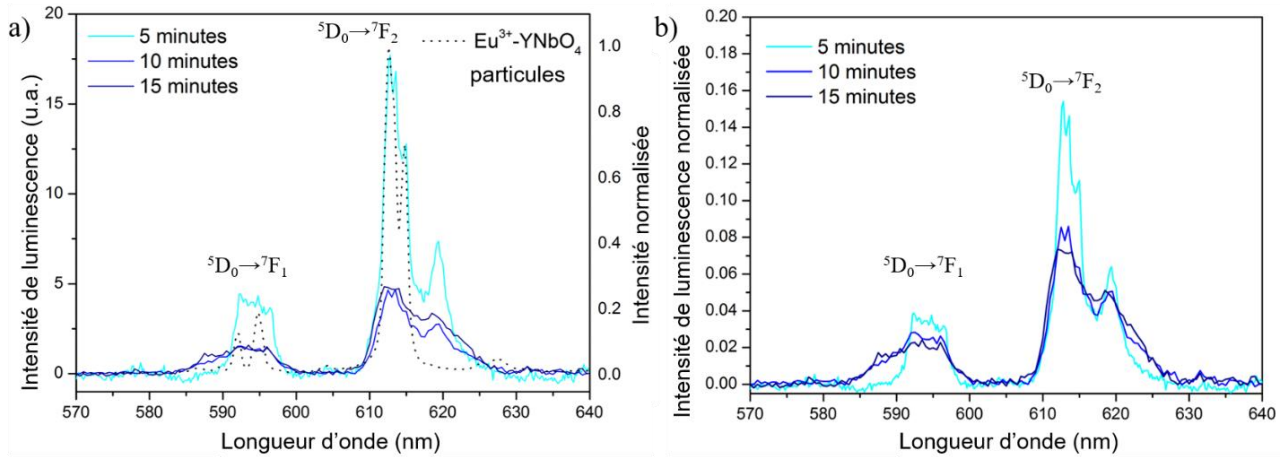


Figure 24. Spectres de macroluminescence des matériaux synthétisés par coacervation à 900°C pendant 5, 10 et 15 minutes (a) et les spectres normalisés par rapport à la surface intégrée totale (b).

Pour le temps de palier le moins long à 900°C (5 minutes), la distribution spectrale reflète celle des particules YNbO_4 dopées à l' Eu^{3+} . On remarque que l'augmentation du temps de palier diminue l'intensité de l'émission globale de l'euporium et élargit la distribution spectrale. Les spectres normalisés (Figure 24b) révèlent clairement l'élargissement du signal de luminescence de l'euporium avec l'augmentation du temps de synthèse. Ceci indique une disparition d'un environnement de type cristallin des ions Eu^{3+} au profit d'un site de type amorphe.

De plus, concernant l'évolution globale de l'intensité de photoluminescence (Figure 24a), on remarque, comme pour les matériaux synthétisés par fusion-trempe traditionnelle ou par SPS, que l'environnement cristallin de l' Eu^{3+} conduit à une plus grande efficacité d'émission. L'intensité de la photoluminescence à 612 nm diminue lorsque le temps de palier augmente (intensité de 17,7 ; 4,8 et 4,7 pour 5, 10 et 15 minutes respectivement).

On peut également observer sur les spectres des vitrocéramiques, une nouvelle contribution à 618 nm qui n'est pas présente sur le spectre des particules. Cette nouvelle contribution à 618 nm est une transition vibronique qui provient du couplage de la transition électronique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ de l'euporium avec le mode de vibration ν_s des étirements symétriques P-O_p (ponté) de la matrice coacervat, comme illustré sur la Figure 25. L'écart d'énergie entre la transition électronique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et le pic à 618 nm correspond parfaitement au mode de vibration visible à environ 700 cm^{-1} en spectroscopie Raman. Ce phénomène a également été observé dans une autre étude [40]. Cette transition vibronique n'est donc pas une transition purement électronique liée au niveau de l'euporium. Elle traduit une interaction de cet ion avec le milieu coacervat.

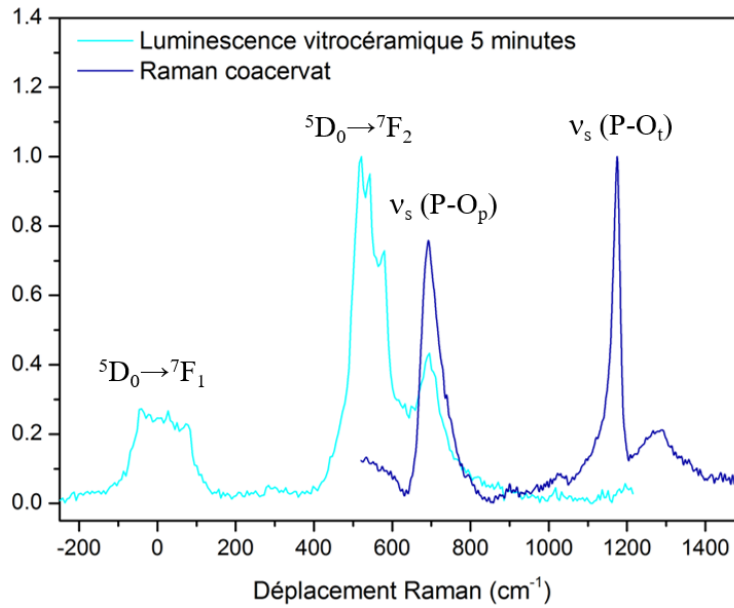


Figure 25. Comparaison du spectre Raman du verre de coacervat avec la distribution spectrale de luminescence centrée en énergie sur la transition d'émission de 594 nm (composante de la transition de dipôle magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$).

4.4.8. Cartographies de micro luminescence

Les cartographies des matériaux sont rassemblées sur la Figure 26. Pour le verre de coacervat avec un palier de 5 minutes à 900°C, on peut observer des agglomérats d'environ 50 microns. Avec l'augmentation de temps de palier, leur nombre diminue drastiquement. Quelques grains d'environ 20 microns peuvent être observés pour un palier de 10 minutes, en revanche il y a une dissolution totale des particules avec le palier de 15 minutes. Les particules semblent cependant mieux dispersées que dans les matériaux synthétisés avec la matrice phosphate précédente par fusion-trempe. L'étape d'agitation longue pendant la formation du gel de coacervat (une journée) a permis une homogénéisation efficace du mélange particules-coacervat.

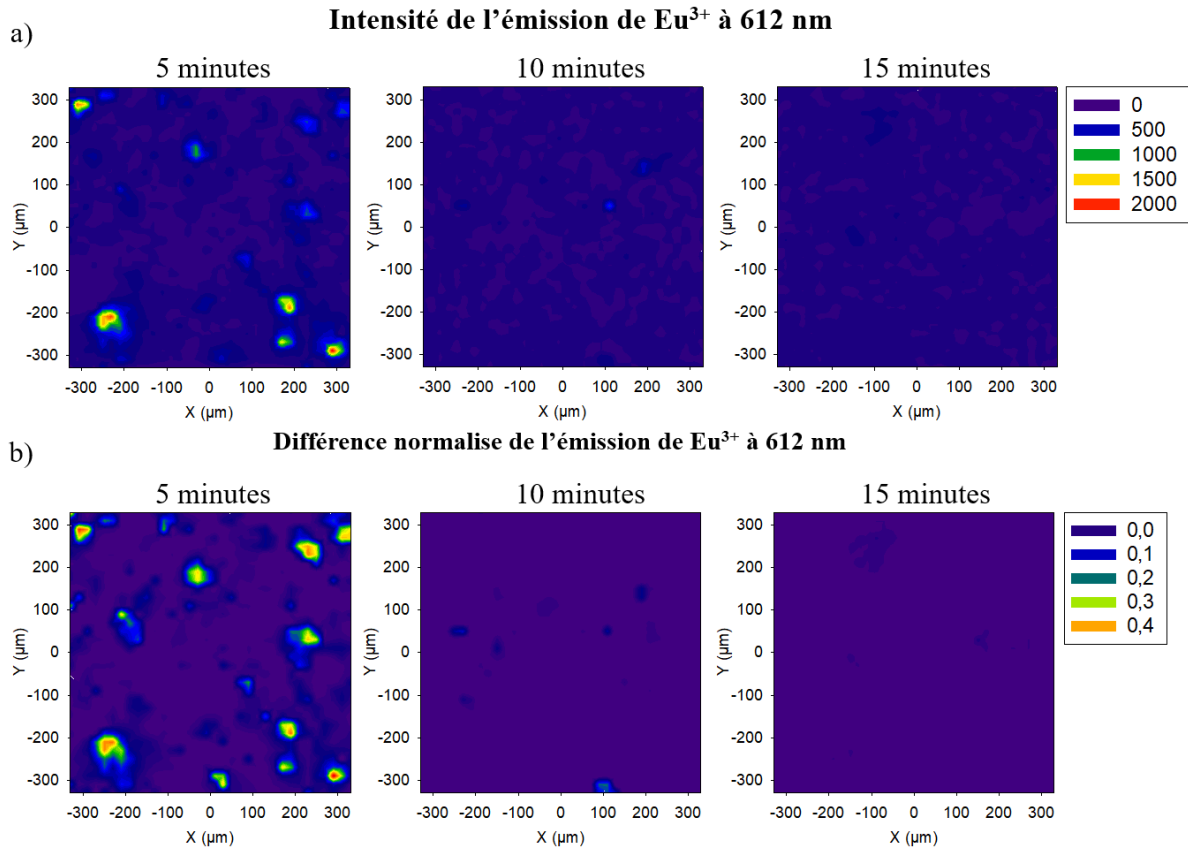


Figure 26. Cartographies de microluminescence des matériaux obtenus par coacervation à 900°C pendant 5, 10 et 15 minutes montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Eu^{3+} (a) et cartographies des matériaux après soustraction du spectre amorphe, montrant l'environnement de Eu^{3+} dans les matériaux (b).

L'approche corrélative entre les cartographies de luminescence et de Raman n'a pas été possible pour les coacervats pour deux raisons qui sont illustrées sur la Figure 27. Premièrement, comme pour les matériaux synthétisés par SPS, en raison d'une forte émission détectée à 355 nm (2600 cm^{-1}) pour certaines zones des échantillons, rendant la détection Raman impossible. Deuxièmement, du fait que l'une des contributions Raman de la matrice coacervat était trop proche de la réponse Raman des particules niobates (800 cm^{-1} , ligne pointillée noire). En effet, les spectres Raman de matériaux coacervats présentent deux bandes intenses qui se situent approximativement à 690 et 1175 cm^{-1} (spectre Raman présenté précédemment sur la Figure). Le Raman n'a donc pas pu être imagé pour cette série d'échantillon. Notez que d'autres émissions sont observées à 430 nm et entre 480 et 580 nm , cependant, elles n'avaient pas d'influence sur la détection du Raman qui se situe avant 350 nm et la luminescence de l'euporium à 612 nm . On peut également remarquer que le spectre Raman d'un point amorphe correspond bien au spectre Raman de la matrice coacervat.

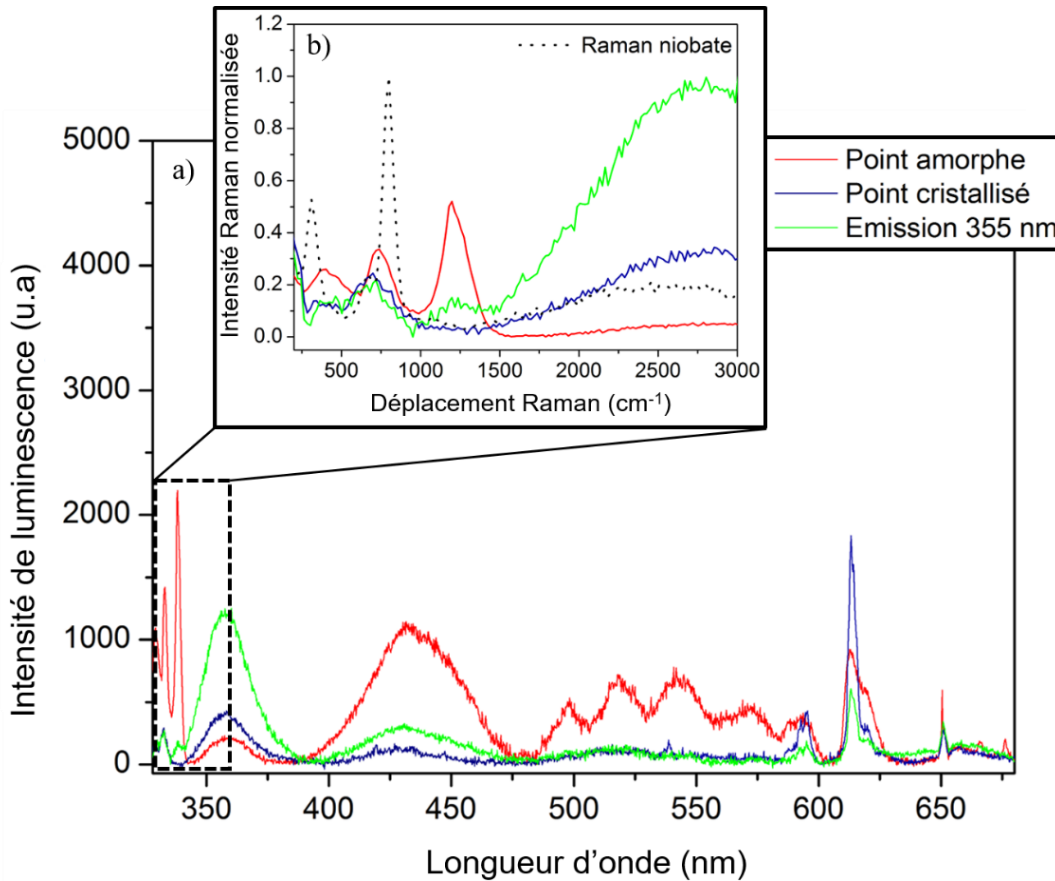


Figure 27. Spectre de luminescence et de Raman d'un point amorphe, d'un point cristallisé et d'un point présentant une émission à 355 nm de l'échantillon synthétisé pendant 5 minutes à 900°C (a) et spectres Raman superposés au spectre Raman normalisé des particules niobates (ligne pointillée noire) (b).

5. Conclusion partielle

Ce chapitre a présenté un nouvel aspect de la caractérisation de différents matériaux par des cartographies de micro luminescence et de micro Raman qui permet de connaître précisément la localisation spatiale des particules luminescentes incorporées dans la matrice vitreuse, l'environnement de la terre rare et ainsi d'obtenir des informations sur leur survie ou leur dissolution ainsi que leur bonne dispersion ou agrégation à l'échelle micronique. En fonction des conditions expérimentales, des composites verre/particules, des vitrocéramiques ou des verres ont été préparés.

Les microparticules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ont été incorporées avec succès dans un verre phosphate à partir d'un mélange de particules et de poudre de verre par synthèse conventionnelle de fusion-trempe à 900°C et par frittage (SPS) à des températures allant de 450°C à 850°C.

Les mesures de photoluminescence ont confirmé que l'environnement cristallin de l' Eu^{3+} conduit à une plus grande efficacité d'émission que l'environnement amorphe. Ceci souligne incontestablement l'intérêt de développer des vitrocéramiques.

Les cartographies de luminescence et de Raman révèlent une dissolution extrêmement rapide des particules dans le verre, indiquant une forte réaction entre les particules et le verre en fusion. Alors qu'une forte agglomération des particules est observée avec la méthode de fusion-trempe, la dispersion des particules semble être améliorée avec les vitrocéramiques élaborées par SPS. Des techniques d'homogénéisation telles que l'agitation mécanique pendant la fusion pourraient améliorer la dispersion des particules dans la méthode de fusion-trempe. Cependant, l'équilibre entre la survie des particules et la transmission est plus satisfaisant pour les matériaux trempés avec une transmission de 66% pour l'échantillon de 2 minutes, une bonne survie des particules et une émission de l'euporium 20 fois plus élevée que dans le verre parent dopé à l'euporium. Pour les matériaux mis en forme par SPS, pour des températures inférieures à 600°C , les échantillons sont totalement opaques en raison de la diffusion causée par le taux de densification trop faible mais aussi à la diffusion des particules ainsi qu'à la stabilisation des lacunes d'oxygène due à l'environnement réducteur du procédé ou encore à la diffusion du carbone provenant du moule. Le retour à la stœchiométrie chimique initiale pourrait être induit par un traitement thermique sous oxygène. À 600°C , la survie des particules est similaire à celle de l'échantillon obtenu par fusion-trempe pendant 2 minutes mais la transmission n'est que de 15% et l'émission de l'euporium n'est que 1,5 fois plus élevée que dans le verre parent dopé à l'euporium. Malgré la densification rapide des vitrocéramiques par SPS, il n'a pas été possible d'assurer la survie des particules microniques au-dessus de 700°C , ce qui indique que la nature chimique de la matrice vitreuse et sa réactivité et affinité potentielles avec la nature des particules ne peuvent être entièrement contrebalancées par la méthode appliquée. Cependant, nous ne pouvons pas exclure l'existence de particules résiduelles à l'échelle nanométrique, qui ne sont pas détectées ici en raison de la résolution de l'objectif optique, leur distribution et leur concentration dans le volume total des matériaux.

Les microparticules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ont également été incorporées avec succès dans un gel de coacervat avant sa transformation en matériau vitreux. Les cartographies de luminescence révèlent également une dissolution des particules quasi-totale au bout de 15 minutes à 900°C . Les particules semblent cependant mieux dispersées que dans les matériaux synthétisés avec la matrice phosphate précédente par fusion-trempe. Ainsi, l'étape d'agitation longue pendant la formation du gel de coacervat permet donc une homogénéisation efficace du mélange

particules-coacervat. Cependant, la transmission n'est seulement que de 17% pour la vitrocéramique de coacervat dans laquelle les particules sont bien dispersées, en partie en raison du temps du traitement thermique trop court pour obtenir un verre à partir du gel.

Enfin, en plus de la forte affinité chimique entre la composition des particules et les compositions des deux matrices phosphates induisant une dissolution des particules, ces deux matrices phosphates présentent toutes les deux des indices de réfraction plus faibles (1,5) que celui des particules (1,9-2). Ainsi, malgré les nombreux avantages des verres phosphates énoncés précédemment, ces matrices de phosphate ne sont pas totalement adéquates pour obtenir des vitrocéramiques transparentes avec cette phase cristalline en raison de la réflexion et l'absorption induites par la différence d'indice de réfraction entre les deux phases comme expliqué dans le Chapitre 1 (étude bibliographique). D'autres compositions de verres ayant un indice plus proche de celui des particules permettront de s'affranchir de cette limite. C'est notamment le cas des verres de tellurites qui ont attiré notre attention et qui sont présentés dans le prochain chapitre.

6. Références

- [1] R.K. Brow, D.R. Tallant, Structural design of sealing glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 222 (1997) 396–406. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)90142-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)90142-3).
- [2] T. KASUGA, Y. OTA, M. NOGAMI, Y. ABE, HIGH-STRENGTH CALCIUM PHOSPHATE GLASS COMPOSITES CONTAINING β -Ca (PO₃)₂ FIBERS, *Phosphorus Research Bulletin*. 6 (1996) 75–78.
- [3] O.K. Deutschbein, C.C. Pautrat, I.M. Svirchevsky, Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser, *Rev. Phys. Appl. (Paris)*. 2 (1967) 29–37. <https://doi.org/10.1051/rphysap:019670020102900>.
- [4] V.P. Gapontsev, S.M. Matitsin, A.A. Isineev, V.B. Kravchenko, Erbium glass lasers and their applications, *Optics & Laser Technology*. 14 (1982) 189–196. [https://doi.org/10.1016/0030-3992\(82\)90095-0](https://doi.org/10.1016/0030-3992(82)90095-0).
- [5] S. Jiang, M.J. Myers, D.L. Rhonehouse, S.J. Hamlin, J.D. Myers, U. Griebner, R. Koch, H. Schonagel, Ytterbium-doped phosphate laser glasses, in: R. Scheps (Ed.), San Jose, CA, 1997: p. 10. <https://doi.org/10.1117/12.269990>.
- [6] S. Jiang, M. Myers, N. Peyghambarian, Er³⁺ doped phosphate glasses and lasers, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 239 (1998) 143–148. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00757-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00757-1).
- [7] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 263–264 (2000) 318–341. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00645-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00645-6).
- [8] D. Pugliese, N.G. Boetti, J. Lousteau, E. Ceci-Ginistrelli, E. Bertone, F. Geobaldo, D. Milanese, Concentration quenching in an Er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers, *Journal of Alloys and Compounds*. 657 (2016) 678–683. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.126>.
- [9] B.-C. Hwang, S. Jiang, T. Luo, K. Seneschal, G. Sorbello, M. Morrell, F. Smektala, S. Honkanen, J. Lucas, N. Peyghambarian, Performance of High-Concentration Er³⁺-Doped Phosphate Fiber Amplifiers, (n.d.) 3.
- [10] J.C. Knowles, Phosphate based glasses for biomedical applications, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2395. <https://doi.org/10.1039/b307119g>.

- [11] P. Hofmann, C. Voigtlander, S. Nolte, N. Peyghambarian, A. Schulzgen, 550-mW Output Power From a Narrow Linewidth All-Phosphate Fiber Laser, *J. Lightwave Technol.* 31 (2013) 756–760. <https://doi.org/10.1109/JLT.2012.2233392>.
- [12] S. Jiang, T. Luo, B.-C. Hwang, F. Smekatala, K. Seneschal, J. Lucas, N. Peyghambarian, Er³⁺-doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length, (2000) 5.
- [13] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 263–264 (2000) 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [14] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, Nature of Alumina in Phosphate Glass: II, Structure of Sodium Aluminophosphate Glass, *J American Ceramic Society.* 76 (1993) 919–928. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05316.x>.
- [15] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, The short-range structure of sodium ultraphosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 177 (1994) 221–228. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90534-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90534-7).
- [16] M. Tatsumisago, Y. Kowada, T. Minami, Structure of rapidly quenched lithium phosphate glasses, *Phys. Chem. Glasses.* (1988).
- [17] J.F. DuceL, Nouveaux verres borophosphates de sodium et de calcium. Corrélation structure-propriétés physico-chimiques. Application dans le domaine biomédical, Université Bordeaux I, 1993.
- [18] T. Cardinal, Propriétés optiques non linéaires des verres borophosphatés de titane ou de niobium., 1997.
- [19] L. Petit, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé., n.d.
- [20] M. Dussauze, Génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique, n.d.
- [21] Y. Petit, S. Danto, T. Guérineau, A. Abou Khalil, A. Le Camus, E. Fargin, G. Duchateau, J.-P. Bérubé, R. Vallée, Y. Messaddeq, T. Cardinal, L. Canioni, On the femtosecond laser-induced photochemistry in silver-containing oxide glasses: mechanisms, related optical and physico-chemical properties, and technological applications, *Advanced Optical Technologies.* 7 (2018) 291–309. <https://doi.org/10.1515/aot-2018-0037>.
- [22] R.M. Zaki, C. Strutynski, S. Kaser, D. Bernard, G. Hauss, M. Faessel, J. Sabatier, L. Canioni, Y. Messaddeq, S. Danto, T. Cardinal, Direct 3D-printing of phosphate glass by fused deposition modeling, *Materials & Design.* 194 (2020) 108957. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108957>.

- [23] J.E. Tsuchida, F.A. Ferri, P.S. Pizani, A.C. Martins Rodrigues, S. Kundu, J.F. Schneider, E.D. Zanotto, Ionic conductivity and mixed-ion effect in mixed alkali metaphosphate glasses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 6594–6600. <https://doi.org/10.1039/C6CP07876A>.
- [24] N. Ojha, Investigation of Upconversion Properties from Active Crystals in Oxyfluorophosphate Glasses., Tampere University of Technologie, 2020.
- [25] N. Bondar, L. Koroleva, N. Toropov, Phase Equilibria in the System Y2O3-Nb2O5, (1969).
- [26] A.Yu. Mester, A.M. Mozharov, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya, Synthesis and study of the luminescent properties of europium-doped yttrium niobate, *Opt. Spectrosc.* 120 (2016) 726–731. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16050192>.
- [27] W. Blanc, Propriétés de luminescence des ions de terres rares dopés dans des nanoparticules diélectriques incorporées dans une matrice vitreuse, *Matériaux & Techniques.* 103 (2015) 407. <https://doi.org/10.1051/mattech/2015049>.
- [28] G. Papon, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, L. Canoni, Fluorescence and second-harmonic generation correlative microscopy to probe space charge separation and silver cluster stabilization during direct laser writing in a tailored silver-containing glass, *Opt. Mater. Express.* 3 (2013) 1855. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001855>.
- [29] S. Guene-Girard, J. Courtois, M. Dussauze, J.-M. Heintz, A. Fargues, J. Roger, M. Nalin, T. Cardinal, V. Jubera, Comparison of structural and spectroscopic properties of Ho³⁺-doped niobate compounds, *Materials Research Bulletin.* 143 (2021) 111451. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111451>.
- [30] G. Willot, F. Gomez, P. Vast, V. Andries, M. Martines, Y. Messaddeq, M. Poulain, Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coacervates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications, *Comptes Rendus Chimie.* 5 (2002) 899–906. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01454-6](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01454-6).
- [31] M.A.P. Silva, D.F. Franco, L.F. C. de Oliveira, New Insight on the Structural Trends of Polyphosphate Coacervation Processes, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 5385–5389. <https://doi.org/10.1021/jp801585v>.
- [32] D.F. Franco, H.S. Barud, S. Santagneli, R.S. Lamarca, B.F. Santos, M.A.P. Silva, L.F.C. de Oliveira, S.J.L. Ribeiro, M. Nalin, Preparation and structural characterization of sodium polyphosphate coacervate as a precursor for optical materials, *Materials Chemistry and Physics.* 180 (2016) 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.05.049>.

- [33] D.F. Franco, D. Manzani, H.S. Barud, S.G. Antonio, L.F.C. de Oliveira, M.A.P. Silva, S.J.L. Ribeiro, M. Nalin, Structural investigation of nickel polyphosphate coacervate glass–ceramics, *RSC Adv.* 6 (2016) 91150–91156. <https://doi.org/10.1039/C6RA20696D>.
- [34] G. Palavit, L. Montagne, R. Delaval, Preparation of zinc sodium phosphate glass precursors by coacervation, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 189 (1995) 277–282. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00236-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00236-7).
- [35] de Oliveira CIR, de Oliveira LFC, Dias FA, et al. Spectroscopic investigation of a new hybrid glass formed by the interaction between croconate ion and calcium polyphosphate. *Spectrochim Acta Part A* 2005; 61: 2023–2028. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.01.036>, (n.d.).
- [36] F.A. Dias Filho, L.D. Carlos, Y. Messadeq, S.J.L. Ribeiro, Spectroscopic Study and Local Coordination of Polyphosphate Colloidal Systems, *Langmuir.* 21 (2005) 1776–1783. <https://doi.org/10.1021/la0476837>.
- [37] M.A.P. Silva, D.F. Franco, A.R. Brandão, H. Barud, F.A. Dias Filho, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, L.F.C. de Oliveira, Spectroscopic studies on glassy Ni(II) and Co(II) polyphosphate coacervates, *Materials Chemistry and Physics.* 124 (2010) 547–551. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.008>.
- [38] J. Moreno de Paiva, H. Gomes de Oliveira Barud, D.F. Franco, A.B. Meneguim, A.J. Ribeiro, H.S. Barud, M. Nalin, The impact of P/Ca molar ratio on physicochemical and release properties of calcium polyphosphate coacervates, *Materials Chemistry and Physics.* 264 (2021) 124471. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124471>.
- [39] J.R. Orives, W.R. Viali, S.H. Santagneli, C.R.M. Afonso, M.H. Carvalho, A.J.A. de Oliveira, M. Nalin, Phosphate glasses *via* coacervation route containing CdFe₂O₄ nanoparticles: structural, optical and magnetic characterization, *Dalton Trans.* 47 (2018) 5771–5779. <https://doi.org/10.1039/C8DT00560E>.
- [40] N. Marquestaut, M. Dussauze, Y. Petit, A. Royon, V. Jubera, P. Veber, M. Couzi, V. Rodriguez, T. Cardinal, L. Canioni, Raman and fluorescence correlative microscopy in polarized light to probe local femtosecond laser-induced amorphization of the doped monoclinic crystal LYB: Eu, *Chemical Physics Letters.* 578 (2013) 70–75.
- [41] C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, Ed. Techniques Ingénieur, 2006.

Chapitre 4

Intégration des particules dans les verres tellurites

Sommaire du chapitre

1. La matrice à base de tellure	139
1.1. Intérêt et propriétés des verres à base d'oxyde de tellure	139
1.2. Choix des compositions	140
1.3. Synthèse des matrices tellurites.....	141
1.4. Structure des matrices tellurites	141
1.5. Etude structurale des verres choisis par spectroscopie Raman.....	142
2. Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques.....	143
2.1. Elaboration des vitrocéramiques par fusion-trempe	144
2.2. Elaboration des vitrocéramiques par frittage (SPS)	146
3. Caractérisations	148
3.1. Images optiques	148
3.2. Masses volumiques	150
3.3. Diffraction des rayons X	151
3.4. Transmission.....	152
3.5. Propriétés de luminescence	154
3.6. Cartographies en micro luminescence et micro Raman	158
3.6.1. Méthodologie de traitement des données	158
3.6.2. Résultats pour les vitrocéramiques par fusion-trempe.....	161
3.6.3. Résultats pour les vitrocéramiques par frittage SPS	116
4. Discussion des résultats et conclusion	168
5. Références	170

Chapitre 4 – Incorporation des particules dans des verres tellurites.

1. La matrice à base de tellure

Dans l'objectif d'élaborer des vitrocéramiques pour l'émission dans le domaine infrarouge, nous avons choisi d'incorporer les particules de niobate d'yttrium dopées à l'holmium dans des verres d'oxyde de tellure possédant des fenêtres de transmission allant jusqu'au moyen infrarouge, un indice de réfraction proche de celui des particules YNbO_4 mais également avec des températures de fusion plus basses que les matrices phosphates étudiées dans le Chapitre 3 afin de limiter l'influence de la température sur la dissolution des particules. Le choix de l'ion dopant s'est porté sur l'holmium de façon à étudier les propriétés d'émission dans le domaine visible mais aussi dans le domaine infrarouge.

1.1. Intérêt et propriétés des verres à base d'oxyde de tellure

La configuration électronique fondamentale de l'atome de tellure est $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^4$. On parle de composé « tellurite » lorsque le tellure se trouve sous le degré d'oxydation +IV (ion Te^{4+}) et composé « tellurate » lorsque le tellure se trouve sous le degré d'oxydation +VI (ion Te^{6+}). Certains matériaux sont composés à la fois d'ions Te^{4+} et d'ions Te^{6+} , ils sont appelés composés mixtes. Par ailleurs, on appelle « tellurure » un composé contenant formellement l'ion Te^{2-} . D'un point de vue chimique, ce sont les analogues tellurés des oxydes, des sulfures et des séléniures.

Les verres tellurites ont fait l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés particulièrement intéressantes pour des applications optiques dans le moyen infrarouge. Ces verres sont parmi les verres d'oxydes les plus transparents dans l'infrarouge avec une fenêtre optique qui s'étend jusqu'à $\sim 6 \mu\text{m}$. Ils présentent une bonne stabilité au regard de l'atmosphère (humidité). Ils possèdent de faibles énergies de phonons ($600\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$), comparativement aux verres phosphates ($1100\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$) [1], favorisant les transitions radiatives et augmentant ainsi l'efficacité laser. Parmi les verres d'oxydes, les verres tellurites possèdent de plus grandes valeurs d'indices de réfraction linéaires et non linéaires [2]. Ils sont considérés comme des matériaux prometteurs pour l'intégration dans des dispositifs optiques non linéaires [3],[4].

Leurs faibles températures de transition vitreuse (entre 250 et 400°C selon la composition) ainsi que leurs températures de fusion basses facilitent leur synthèse et leur mise en forme [1],[5],[6]. Ils sont également de bons hôtes pour les ions terres rares avec une bonne solubilité permettant

d'incorporer une grande quantité d'ions terres rares sans former de clusters [7]. Il est par exemple possible d'introduire jusqu'à 0,4 % massique de Thulium et 0,8% massique d'Holmium dans le verre $89\text{TeO}_2\text{-}11\text{BaO}$ pour une émission à $1,47\ \mu\text{m}$ [7]. Ceci permet d'optimiser l'absorption ainsi que les transferts d'énergie entre les ions de terres rares lorsque ceux-ci sont recherchés (par exemple pour l'up-conversion ou la relaxation croisée) [8],[1]. Les verres tellurites sont des hôtes particulièrement adaptés pour les ions terres rares permettant la mise au point de matériaux émetteurs dans l'infrarouge moyen tels que les ions Er^{3+} qui émettent à $1,5$ puis à $2,7\ \mu\text{m}$. Il y a des applications potentielles en chirurgie et pour l'élaboration de LiDAR (méthode de télédétection et de télémétrie qui permet de produire une image 3D détaillée d'un environnement avec la position, la distance, la forme et le comportement des objets, à partir d'impulsions de lumière infrarouge émises). Les études sur l'élaboration de vitrocéramiques à partir de verres de tellurite sont également nombreuses. Un grand nombre de vitrocéramiques préparées avec des verres de tellurite contenant des cristaux d'oxyde ou des cristaux de fluorure ont été reportés [9],[10],[11],[12],[13].

1.2. Choix des compositions

L'oxyde de tellure, en tant que formateur de réseau, se vitrifie difficilement tout seul. L'ajout d'oxydes modificateurs et d'intermédiaires est donc nécessaire afin de former le verre, donnant lieu à une grande diversité de compositions [1], [5], [6]. Parmi les verres d'oxydes de tellure nous nous sommes tournés vers la famille des tellurites dans laquelle l'oxyde de tellure (TeO_2) est associé à un ou deux autres oxydes intermédiaires tels que l'oxyde de zinc (ZnO) [14], de tungstène (WO_3) [15], [16] ou bien d'oxydes modificateurs tels que les métaux alcalins (Na_2O , K_2O , Li_2O) [6], [17], [18]. Sur la base des travaux réalisés par Inna Saveli, nous nous sommes intéressés à deux matrices vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. I. Saveli a en effet caractérisé, des verres avec différentes proportions molaires du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-R}_2\text{O}$ (où $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) [19]. À partir de ses résultats, nous avons choisi les compositions $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$ et $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}$. La première composition a été sélectionnée pour sa température de transition vitreuse basse ($T_g=285^\circ\text{C}$) ; c'est également une composition qui peut être destinée au fibrage avec une température de cristallisation $T_c > 400^\circ\text{C}$ et une très bonne stabilité thermique $\Delta T (T_c - T_g) > 115^\circ\text{C}$. Cette première composition a été choisie afin de pouvoir étudier l'influence du sodium sur la réactivité entre le verre fondu et les particules cristallisées. De plus, il a été montré que l'addition de sodium au verre ZnO-TeO_2 améliorerait fortement la solubilité des ions de terres rares [1]. Parmi les compositions sans sodium étudiées par Inna Saveli, nous avons choisi celle avec la température de transition

vitreuse la plus basse ($T_g=323^\circ\text{C}$). Ces verres de tellurites ont également été choisis pour leur indice de réfraction d'environ 2, très proche de celui des particules YNbO_4 (environ 1,9), l'objectif visé étant l'obtention d'objets transparents dans le domaine cible. Enfin, les verres de tellurite ont le taux de transitions non radiatives le plus bas parmi les verres d'oxyde. Par exemple, dans le cas de du verre $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$, l'énergie de phonon la plus élevée est d'environ 690 cm^{-1} [1].

1.3. Synthèse des matrices tellurites

Les verres de tellure de compositions molaires $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ (nommé par la suite TZN) et $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}$ (nommé par la suite TZ) (% molaire) ont été préparés à partir du mélange approprié des réactifs TeO_2 (Alfa Aesar 99,99%), ZnO (Alfa Aesar 99,99%), Na_2CO_3 (Alfa Aesar 99,95%). Les précurseurs en poudre sont pesés selon les rapports molaires cibles et placés dans un creuset en or, métal inerte vis à vis du tellure. Le mélange est chauffé à 500°C et maintenu à cette température pendant 1h pour éliminer les carbonates. La température est augmentée à 750°C et après 10 minutes, le creuset contenant le mélange surfondu est trempé dans l'eau et recuit à 10°C en dessous de la température de transition vitreuse ($T_g=285^\circ\text{C}$ pour TZN et $T_g=323^\circ\text{C}$ pour TZ [19]) pendant 5 h afin d'atténuer les contraintes mécaniques liées à la trempe thermique.

1.4. Structure des matrices tellurites

Les briques élémentaires du réseau tellurite sont constituées d'entités structurales TeO_x et présentent deux particularités : (i) l'environnement local des ions Te^{4+} est asymétrique en raison de l'effet d'encombrement stérique de la paire d'électrons libres $5s^2$ lors de la formation de liaisons avec des atomes d'oxygène et (ii) les unités TeO_x peuvent grandement être modifiées en fonction du type d'oxyde modificateur ajouté M_xO_y (oxyde modificateur faible ou fort). En effet, l'ajout d'un oxyde modificateur entraîne deux effets différents sur l'entité TeO_2 . Dans la chaîne $\text{Te}\text{---}\text{O}\text{---}\text{M}$, les liaisons $\text{Te}\text{---}\text{O}$ et $\text{O}\text{---}\text{M}$ étant antagonistes, plus la différence d'électronégativité entre O et M augmente, plus la liaison est ionique, entraînant une augmentation de la covalence de la liaison $\text{Te}\text{---}\text{O}$. Dans ce cas, l'oxyde modificateur est dit fort (ex : Na, Li) et il y a une modification des entités structurales TeO_4 qui évoluent vers des entités TeO_3 via des entités TeO_{3+1} [20],[21],[22]. En revanche, si l'oxyde modificateur est faible (ex : Zn), l'atome Te conserve son environnement de type TeO_4 . En fonction du type et de la quantité d'oxydes modificateurs ajoutés, les trois types d'entités sont présents en proportions variables. La modification de l'entité structurale donne lieu à une diminution du nombre d'oxygènes

pontants et de la coordinence de l'atome de tellure. Les unités structurales TeO_x sont schématisées sur la Figure 1.

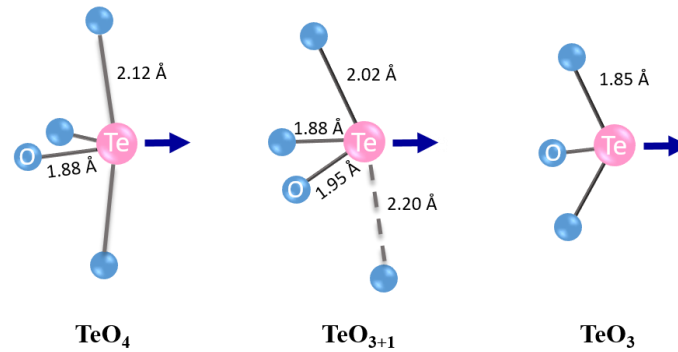


Figure 1. Représentation des unités structurales des matériaux à base d'oxyde de tellure : disphénoïde TeO_4 , disphénoïde déformé TeO_{3+1} et pyramide trigonale TeO_3 , avec les longueurs des liaisons Te-O. La paire d'électrons libres est représentée par la flèche. Reproduction du schéma de Hamani *et al.* [23].

Dans l'unité structurale TeO_4 , l'ion Te^{4+} est localisé dans une bipyramide à base trigonale avec deux oxygènes en position axiale (O_{ax}) et deux oxygènes en position équatoriale (O_{eq}). Ces derniers forment avec la paire d'électrons libres le plan équatorial où est centré l'atome de tellure. Les liaisons Te- O_{eq} mesurent 1,88 Å et les liaisons Te- O_{ax} mesurent 2,12 Å. Ce polyèdre de coordination est appelé disphénoïde. L'ajout d'ion modificateur, fait évoluer l'unité structurale qui devient l'unité intermédiaire TeO_{3+1} , appelée disphénoïde déformé avec l'une des liaisons Te- O_{ax} qui s'allonge (2,20 Å). Elle peut être considérée comme une pyramide trigonale distordue. Puis, lors de la rupture de la liaison Te- O_{ax} , l'entité évolue vers l'unité pyramide trigonale TeO_3 [24].

Il est possible d'estimer quantitativement les proportions des unités TeO_x grâce à la spectroscopie Raman en calculant les ratios d'intensités des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons Te-O ($> 550 \text{ cm}^{-1}$) des spectres Raman.

1.5. Etude structurale des verres choisis par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des deux verres $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ et $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}$, synthétisés dans le cadre de cette étude, ont été enregistrés et sont reportés sur la Figure 2.

Trois bandes sont identifiées dans les spectres Raman aux alentours de 440, 665 et 765 cm^{-1} . La première correspond aux chaînes Te-O-Te, Zn-O-Zn et Zn-O-Te, la deuxième aux unités $[\text{TeO}_4]$ et la troisième aux unités $[\text{TeO}_3]/[\text{TeO}_{3+1}]$ [25].

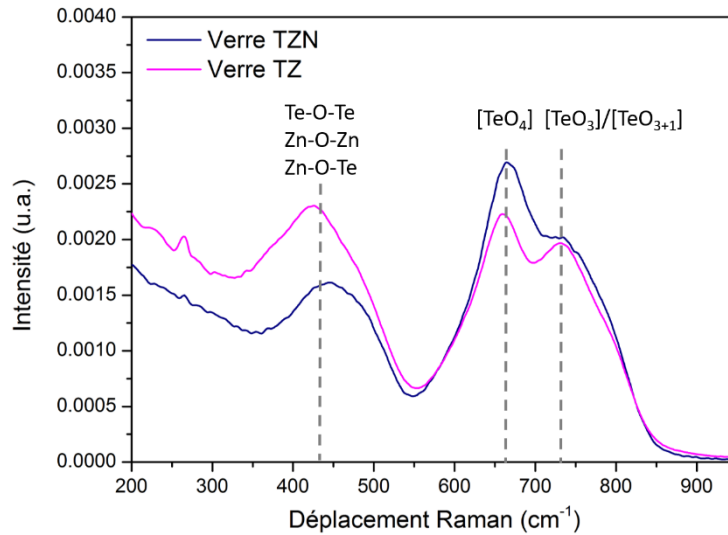


Figure 2. Spectres Raman des verres 80TeO₂-10ZnO-10Na₂O (TZN) et 80TeO₂-20ZnO (TZ) corrigés par rapport à la ligne de base et normalisés par la surface totale de la bande Raman.

On peut remarquer que pour le verre TZN, la bande située à 440 cm⁻¹, correspondant aux chaînes Te-O-Te, diminue. Ceci est lié à l'ajout de Na₂O comme modificateur qui va modifier la structure du verre en rompant des liaisons Te-O-Te. On peut ensuite remarquer que le rapport TeO₃/TeO₄ augmente avec l'augmentation de la teneur en teneur en ZnO. La transformation structurale des entités TeO₄ en entités TeO₃ entraîne une diminution de la coordinence moyenne et par conséquent les enchaînements dans le réseau sont plus courts. Cette transformation est appelée dépolymérisation structurale. La même évolution d'intensités des bandes des vibrations d'élongation a été observée par J. de Clermont-Gallerande *et al.* [26] qui ont fait une étude structurale de plusieurs verres dans le système 80TeO₂-xZnO-(20-x)Na₂O. Ces auteurs ont montré que l'augmentation du rapport TeO₃/TeO₄ indique que l'oxyde de zinc, à partir d'une certaine concentration, est en coordination 4 et agit comme dans la phase cristalline ZnTeO₃ en substituant le tellure à l'intérieur des chaînes.

2. Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques

La préparation des matériaux composites à base de tellure a été réalisée avec les particules d'yttrium de niobte dopées à l'holmium trivalent. Cet ion de terre rare offre la possibilité de générer des transitions radiatives dans le visible, le proche et le moyen infrarouge. De la même façon que pour les matériaux à base de verre de phosphate présentés dans le chapitre précédent,

deux voies d'élaboration ont été sélectionnées et mises en œuvre en vue de l'obtention de vitrocéramiques (Figure 3).

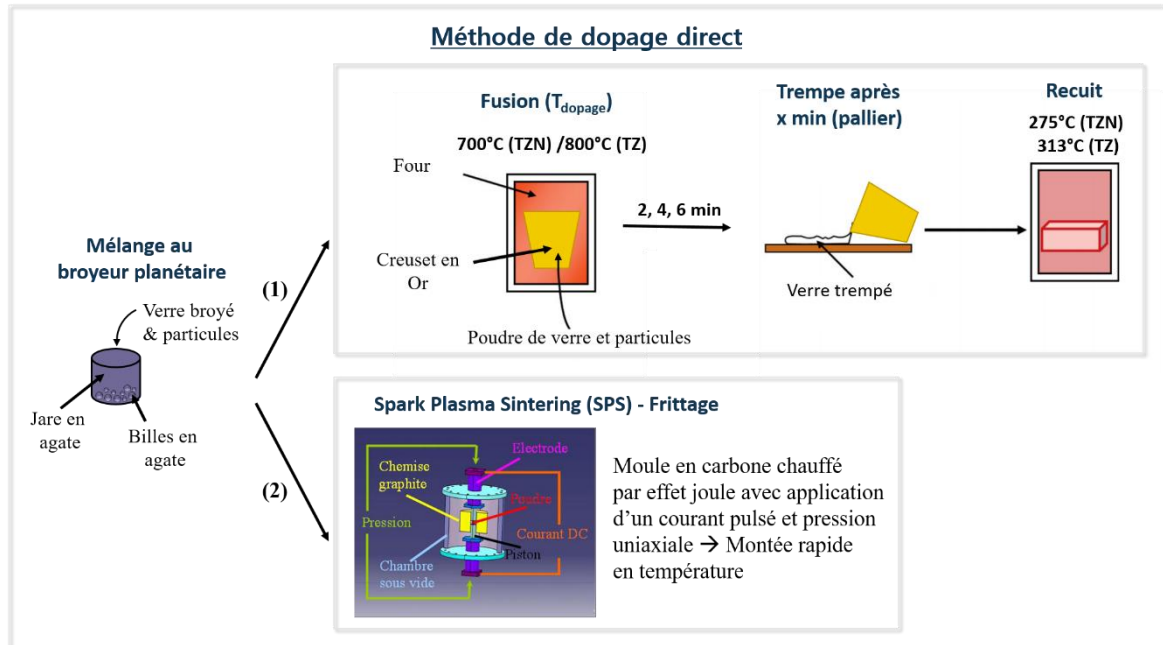


Figure 3. Schéma des deux voies de synthèse utilisées issues de la méthode de dopage direct. Le schéma du montage SPS provient de la référence [7] située en annexe.

Pour se faire, comme précédemment, un mélange de verre broyé et des particules cristallisées $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2% mol), traitées à 1300°C pendant 1h, avec une concentration de 2% massique a été préparé à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette 7) à 400 RPM pendant 2h avec de l'éthanol pur. Après séchage à l'étuve, les deux processus de synthèse ont été mis en œuvre.

2.1. Elaboration des vitrocéramiques par fusion-trempe

Le mélange a été placé dans un creuset en or, et fondu pendant 2, 4 ou 6 minutes à 700°C et 800°C pour les matrices TZN et TZ respectivement. Le mélange a ensuite été agité manuellement, coulé dans un moule en acier inoxydable préchauffé et recuit pendant 5 heures à 275°C (TZN) et 313°C (TZ).

Les thermogrammes des verres ont été enregistrées par DSC et sont reportées sur la Figure 4. Les températures de transitions vitreuses ont été déterminées comme étant $T_g=285^\circ\text{C}$ pour TZN et $T_g=323^\circ\text{C}$ pour TZ. Le verre TZN ne présente pas de cristallisation clairement apparente et sa température de fusion n'est pas clairement définie. Le domaine de fusion observé sur la courbe est compris entre 550°C et 750°C. Le verre TZ quant à lui, présente deux températures

de cristallisation ($T_{c1} = 450^{\circ}\text{C}$ et $T_{c2} = 475^{\circ}\text{C}$) et une température de fusion bien définie à $T_f = 640^{\circ}\text{C}$. Des températures de fusion similaires ont été obtenues par J.S. Wang [1].

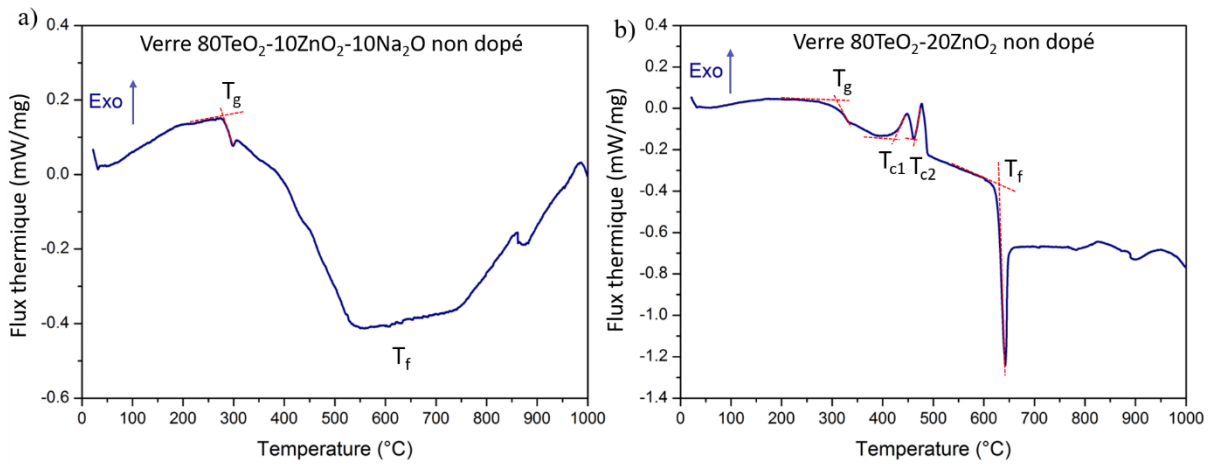


Figure 4. Thermogrammes DSC des matrices de verre non dopées $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ (TZN) et $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}$ (TZ).

Cependant, la viscosité des verres en fusion à ces températures ne permet pas de couler le mélange verre/particules. En effet, l'ajout des particules réfractaires d'oxyde YNbO_4 modifient les propriétés thermiques du mélange. Après différents tests, les températures minimales requises pour pouvoir couler le mélange verre/particules ont été déterminées comme étant 700°C pour TZN et 800°C pour TZ. Les noms et les paramètres de synthèse de chaque matériau sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Liste des matériaux synthétisés par fusion-trempe avec leurs paramètres.

Matériaux synthétisés par fusion-trempe		
Matrice $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ (TZN)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Temps (minutes)
TZN2min	700	2
TZN4min	700	4
TZN6min	700	6
Matrice $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}$ (TZ)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Temps (minutes)
TZ2min	800	2
TZ4min	800	4
TZ6min	800	6

2.2. Elaboration des vitrocéramiques par frittage (SPS)

Le mélange de poudres a été placé au sein d'un moule en carbone et les matériaux ont été synthétisés par frittage SPS afin d'obtenir des matériaux densifiés. Cette étude a été menée uniquement avec la matrice de verre TZN. Les traitements appliqués pendant le processus de frittage étant compris entre la T_g et la T_f , la matrice TZN apparaît comme étant plus adéquate au processus de synthèse choisi car elle semble plus résistante face à la cristallisation, aucun pic exothermique n'a clairement été détecté en DSC contrairement à la matrice TZ. Cependant, J. de Clermont-Gallerande *et al.* [26] ont enregistré une température de cristallisation pour le verre TZN autour de 380°C, il faudra donc vérifier la présence ou non d'une cristallisation non désirée lors du traitement SPS.

Ainsi pour la matrice TZN, le traitement de frittage a été appliqué entre 1 et 5 minutes et la température de chauffe était comprise entre 285°C et 700°C. Pour les échantillons dont la température était égale ou inférieure à 300°C, une pression uniaxiale de 40 MPa a été appliquée tout au long du processus de densification. 40 MPa est la pression minimale applicable sur le dispositif SPS du laboratoire. La pression n'a pas été appliquée pour les températures supérieures à 300°C. Cela permet d'éviter un débordement de la matrice vitreuse avec les températures proches de la fusion. Un exemple de courbe de densification pour les matériaux préparés sans pression est illustré en annexe.

Pendant le procédé SPS, le moule en graphite est chauffé par effet joule. Cependant, des lignes de courant peuvent se former dans la poudre à fritter. Ainsi, pour deux des pastilles, de la poudre de ZrO_2 ou de $YNbO_4$ a été utilisée pour favoriser le chauffage latéral de la poudre mais également pour isoler la poudre de verre-particules de tout contact entre le matériau, le moule et les pistons en graphite afin de limiter les éventuelles contaminations de carbone et ce, dans le but d'améliorer la transparence des matériaux. Le schéma du montage SPS avec les barrières de diffusion est représenté sur la [Figure 5](#).

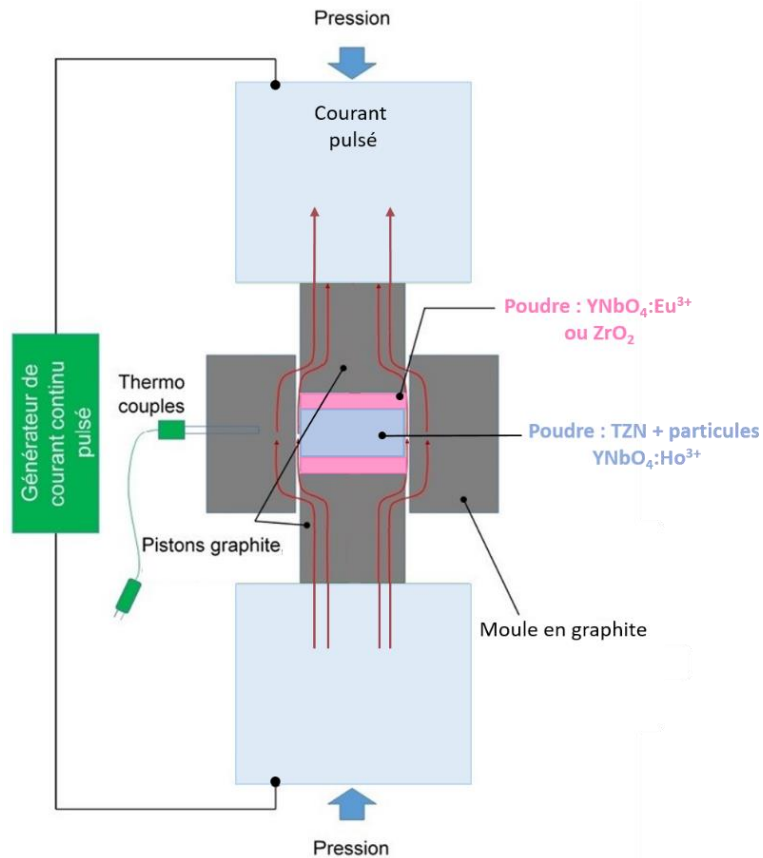


Figure 5. Schéma du montage SPS avec une barrière de diffusion.

Les matériaux frittés obtenus sont en forme de disque d'un diamètre de 8 et 10 mm. Les noms et les paramètres de chaque matériau sont reportés dans le Tableau 2.

Tous les échantillons ont ensuite été polis afin d'effectuer les différentes caractérisations.

Tableau 2. Liste des matériaux synthétisés par SPS avec leurs paramètres.

Matériaux SPS	T (°C)	temps (min)	Pression (MPa)	Barrière de diffusion
Pastille 1	285	1	40	-
Pastille 2	290	1	40	-
Pastille 3	285	5	40	-
Pastille 4	300	1	40	-
Pastille 5	300	1	40	YNbO ₄
Pastille 6	300	1	40	ZrO ₂
Pastille 7	500	1	0	-
Pastille 8	550	1	0	-
Pastille 9	550	4	0	-
Pastille 10	700	4	0	-

3. Caractérisations

3.1. Images optiques

Les images prises au microscope optique des matériaux obtenus par fusion-trempe sont présentées sur la Figure 6. Pour toutes les images, l'objectif a été focalisé à la surface. Pour la matrice TZN, l'opacité de l'échantillon TZN2min ne permet pas d'observer clairement les particules. Sur le TZN4min, des agrégats de particules d'environ 50-100 μm peuvent être observés et une réduction significative de leur taille est visible pour le TZN6min (20 μm). De plus, il ne reste que très peu d'agrégats d'environ 100 μm . Concernant la matrice TZ, l'opacité de l'échantillon de TZ2min empêche toute observation. Très peu d'agrégats/grains de moins de 20 μm sont visibles dans le TZ4min. Les taches plus claires sont probablement des fragments de verre cassés au cours de l'étape de polissage. Quasiment aucun grain n'est observé pour l'échantillon TZ6min à l'exception de celui d'environ 30 μm présenté sur la photo.

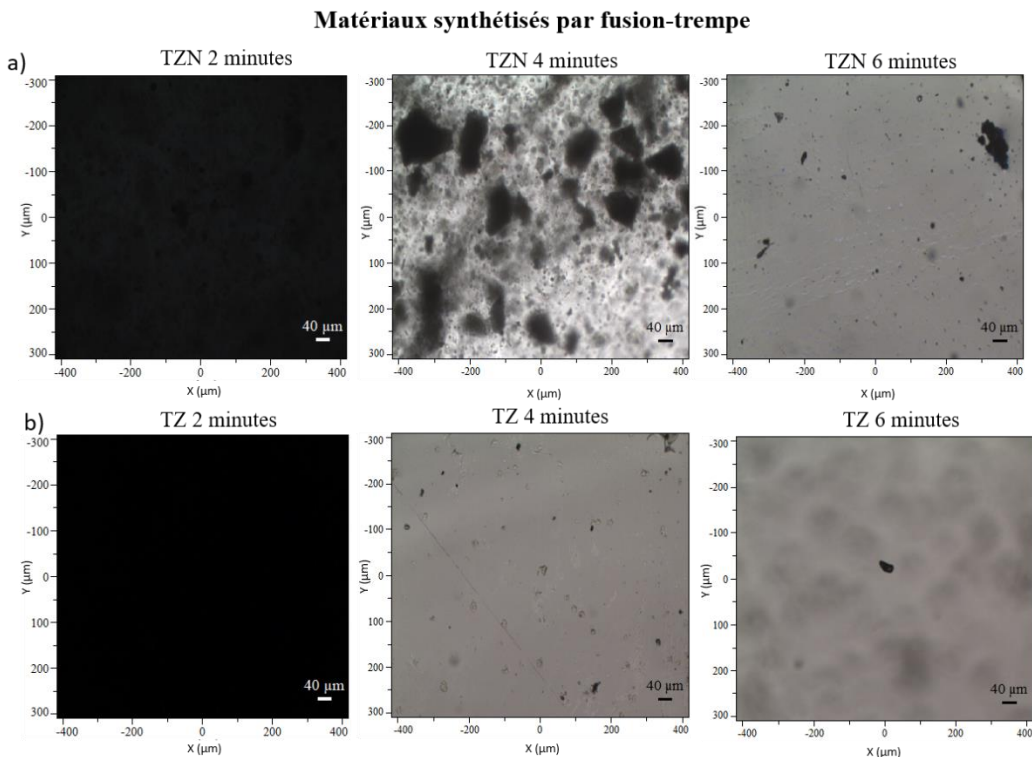


Figure 6. Images obtenues au microscope optique en transmission des matériaux préparés par fusion-trempe pour les deux compositions de verre $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ (a) et $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}$ (b). Un objectif 10x a été utilisé pour obtenir les images.

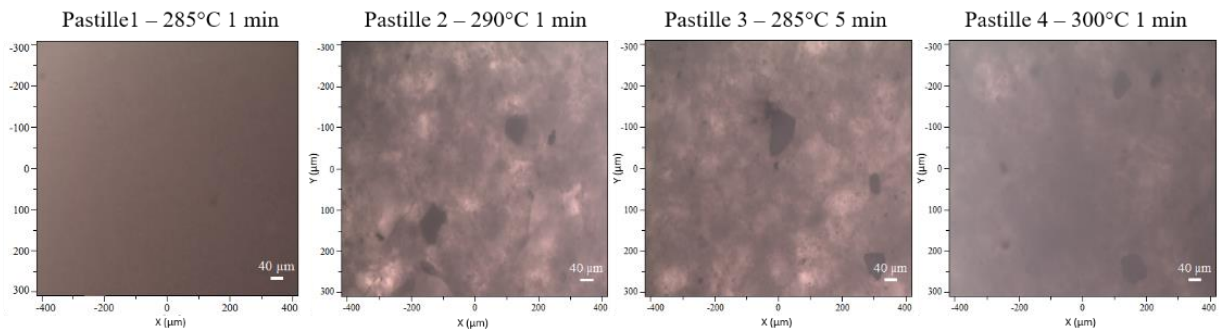
Les images au microscope optique des matériaux synthétisés par SPS sont présentées dans la Figure 7. L'opacité des pastilles 1 et 6 ne permet pas d'observer les particules. Pour les pastilles 2, 3, 4 et 5, des agrégats de particules d'environ 100 μm sont visibles. Pour les pastilles 7 et 9,

des agrégats d'environ 50-100 μm peuvent être observés. Des agrégats plus petits (moins de 50 μm) avec des bulles sont observés dans la pastille 8. Pour la pastille 10, des zones sombres correspondent à des morceaux de verre arrachés lors du polissage.

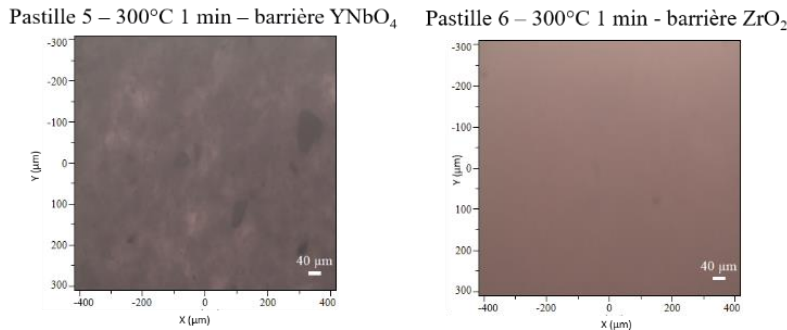
La pression étant un paramètre facilitant la densification, une étude plus approfondie serait nécessaire pour comprendre le comportement viscoélastique du mélange verre-particules en fonction de la pression et de la température. L'augmentation de la température au-dessus de la T_g , sans pression, montre des objets au sein desquels la matrice vitreuse semble homogène autour des amas de particules.

Matériaux synthétisés par SPS

Avec pression



Avec pression et barrière de diffusion



Sans pression

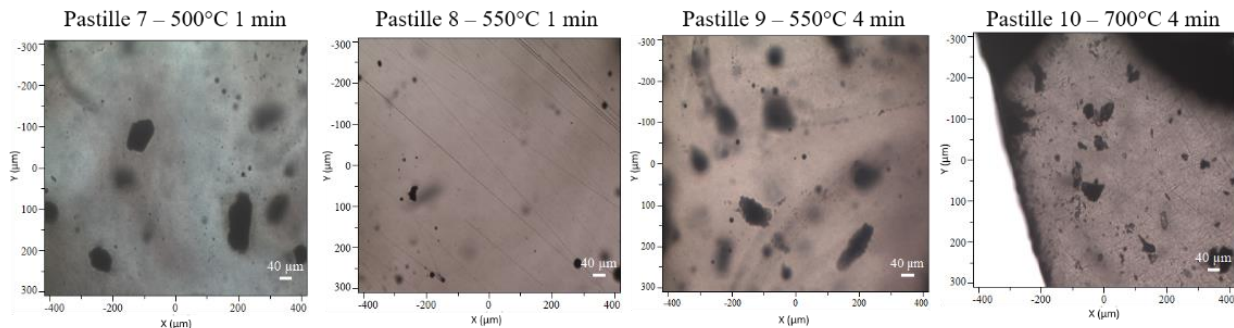


Figure 7. Images obtenues au microscope optique des matériaux préparés par frittage SPS avec la composition du verre $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$. Un objectif 10x a été utilisé pour obtenir les images.

3.2. Masses volumiques

Les masses volumiques des matériaux préparés par fusion-trempe et par frittage SPS ont été mesurées et sont rassemblées sur la Figure 8.

Matériaux par fusion-trempe	Masse volumique (g/cm ³) ±0.01	Matériaux par SPS TZN	Pression (MPa)	Masse volumique (g/cm ³) ±0.1
		1	40	5.2
TZN 2 min	5.15	2	40	5.2
TZN 4 min	5.17	3	40	5.2
TZN 6 min	5.16	4	40	5.1
		5	40	5.2
TZ 2 min	5.48	6	40	5.2
TZ 4 min	5.52	7	0	4.8
TZ 6 min	5.52	8	0	4.9
		9	0	4.9
		10	0	4.2

Figure 8. Masses volumiques des matériaux obtenus par fusion-trempe et par frittage SPS.

Les matériaux préparés par les deux voies de synthèse présentent des différences de densification. Les masses volumiques sont plus élevées pour les matériaux TZ en raison de l'absence de sodium qui a une masse molaire plus faible (22,3 g/mol) que le tellure (127,6 g/mol) et le zinc (65,4 g/mol). Pour les matériaux préparés par fusion-trempe avec le verre TZ, on remarque que les deux matériaux avec les paliers les plus longs (4 et 6 minutes) présentent des masses volumiques de 5,52 g/cm³, similaires à celle du verre TZ non dopé (5,53 g/cm³ [26]). En revanche, une moins bonne densification est notable pour le palier de 2 minutes. Pour les trois matériaux préparés par fusion-trempe avec le verre TZN, les masses volumiques sont de l'ordre de 5,16 g/cm³ et sont plus faibles que celle du verre TZN non dopé (5,35 g/cm³ [26]). Cela peut s'expliquer par la présence de bulles dans les échantillons.

En comparant les matériaux TZN par fusion-trempe et par frittage SPS, on peut remarquer que les pastilles synthétisées sous pression (de la pastille 1 à la pastille 6) ont des masses volumiques similaires autour de 5,2 g/cm³. Une légère diminution de la masse volumique est observée pour les échantillons synthétisés sans pression (environ 4,9 g/cm³) et la pastille 10 présente une diminution plus significative avec une masse volumique de 4,2 g/cm³. La diminution de la masse volumique des pastilles 7 à 10 n'est pas due à une moins bonne densification mais au fait que la composante vitreuse ayant fondu, des bulles se sont formées à l'intérieur du solide. La masse volumique apparente est donc faussée au regard du processus de densification.

3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour vérifier la nature vitreuse des matériaux, la présence des particules $\text{YNbO}_4 \cdot \text{Ho}^{3+}$ et l'existence potentielle d'une phase cristalline supplémentaire. Les diffractogrammes des matériaux préparés par fusion-trempe sont rassemblés sur la Figure 9. Avec la méthode de fusion-trempe, on obtient soit un verre, soit une vitrocéramique. Les diffractogrammes des rayons X révèlent qu'en ce qui concerne la méthode par fusion-trempe, les matériaux sont principalement amorphes pour les échantillons avec une durée de palier de 4 et 6 minutes avec les deux matrices, une très faible signature de la phase YNbO_4 monoclinique est visible. Les particules YNbO_4 sont clairement détectées pour les temps de palier les plus courts dans les deux matrices de verre. La phase TeO_2 est détectée dans le TZ2min ; cela s'explique car on part d'un verre broyé qui est mélangé avec les particules dans le creuset et en seulement 2 minutes la poudre de verre n'a pas eu le temps d'aller jusqu'à la fusion. Le verre a seulement eu le temps de cristalliser. Ceci est en lien avec la masse volumique plus faible observée précédemment. Le verre TZN n'ayant pas de cristallisation définie sur le thermogramme DSC, aucune phase autre que celle des particules YNbO_4 n'est détectée pour le TZN2min.

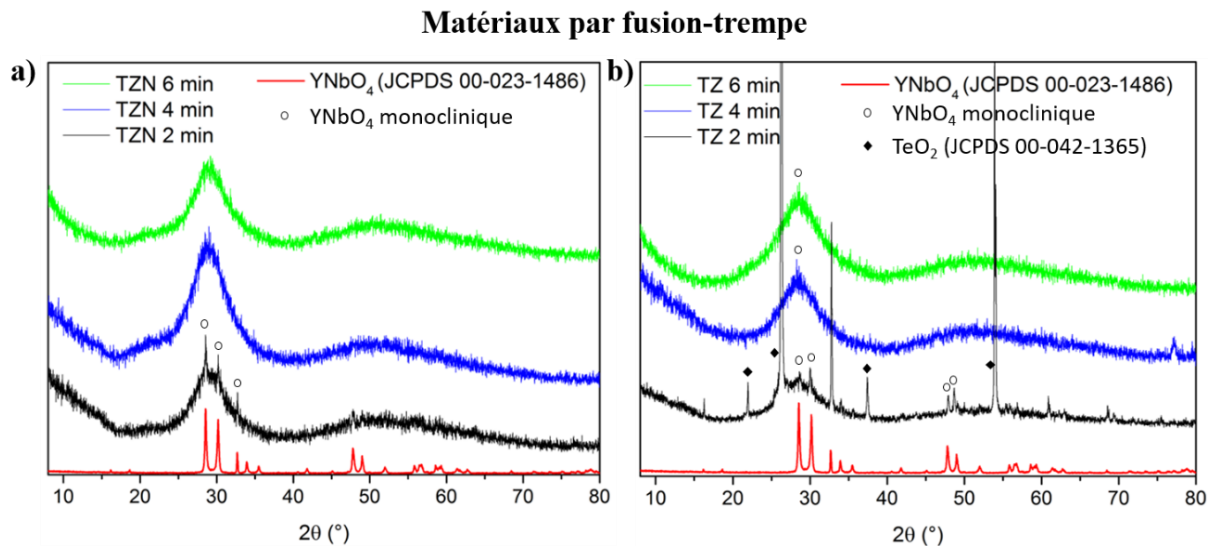


Figure 9. Diffractogrammes des rayons X des matériaux TZN et TZ synthétisés par fusion-trempe comparés au diffractogramme des rayons X des particules YNbO_4 .

Les diffractogrammes des matériaux préparés par frittage SPS sont rassemblés sur la Figure 10. Selon la température appliquée, tous les échantillons ne passent pas par une étape de fusion. Ainsi, on peut obtenir un verre, une vitrocéramique ou un mélange de poudres compactées. La phase monoclinique YNbO_4 est clairement détectée pour les pastilles 1, 2, 3, 5 et 6. Une faible signature des particules est visible pour la pastille 9 et aucune trace des particules cristallisées

n'est détectée pour les pastilles 4, 7, 8 et 10. De plus, on observe aucune phase cristallisée des phases tellures TeO_2 ; le procédé n'a pas induit de cristallisation de la matrice vitreuse. La phase YNbO_4 quadratique semble être détectée pour les pastilles 5 et 8 (pic à 29°), le traitement SPS peut avoir modifié la structure des particules. Les diffractogrammes révèlent également les pics de diffraction du porte-échantillon et de la gomme permettant de coller l'échantillon. Certains échantillons présentent également les pics de diffraction du graphite qui peuvent provenir de traces résiduelles du moule en carbone.

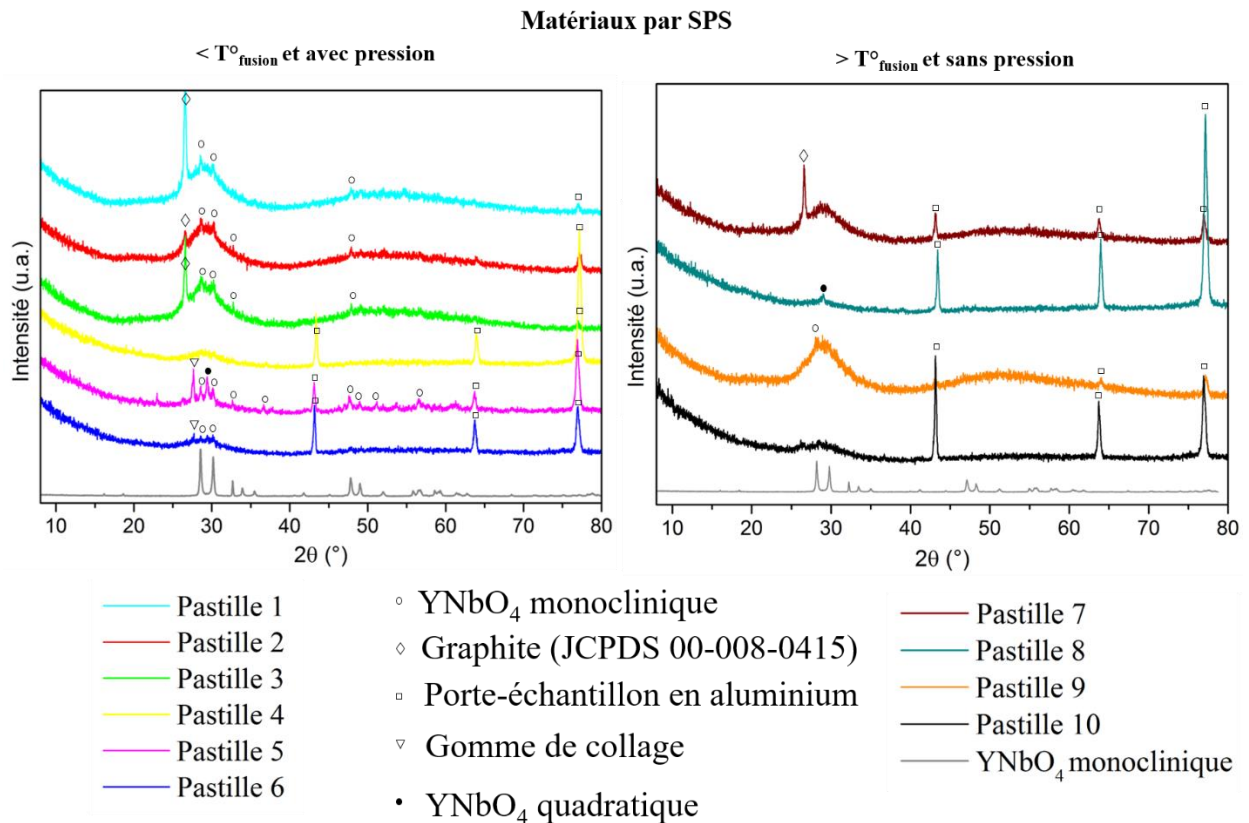


Figure 10. Diffractogrammes des rayons X des matériaux TZN synthétisés par SPS comparés au diffractogramme des rayons X des particules YNbO_4 .

3.4. Transmission

Les spectres de transmission des matériaux sont présentés sur la Figure 11 et indiquent que pour les échantillons préparés par fusion-trempe, la fenêtre de transmission s'étend de 400 nm à 6000 nm et la transmission est améliorée avec l'augmentation du temps de synthèse. Les échantillons de TZN de TZ par fusion-trempe et les pastilles SPS TZN présentent des bandes d'absorption dans le domaine du moyen infrarouge dues aux groupes hydroxyles (OH). Une bande asymétrique de forte intensité située à 3370 nm (2900 cm^{-1}) attribuée à des molécules d'eau

liées par liaisons hydrogènes et une bande de plus faible intensité à 4390 nm (2277 cm^{-1}) attribuée à une contribution anharmonique des groupes hydroxyyles [27].

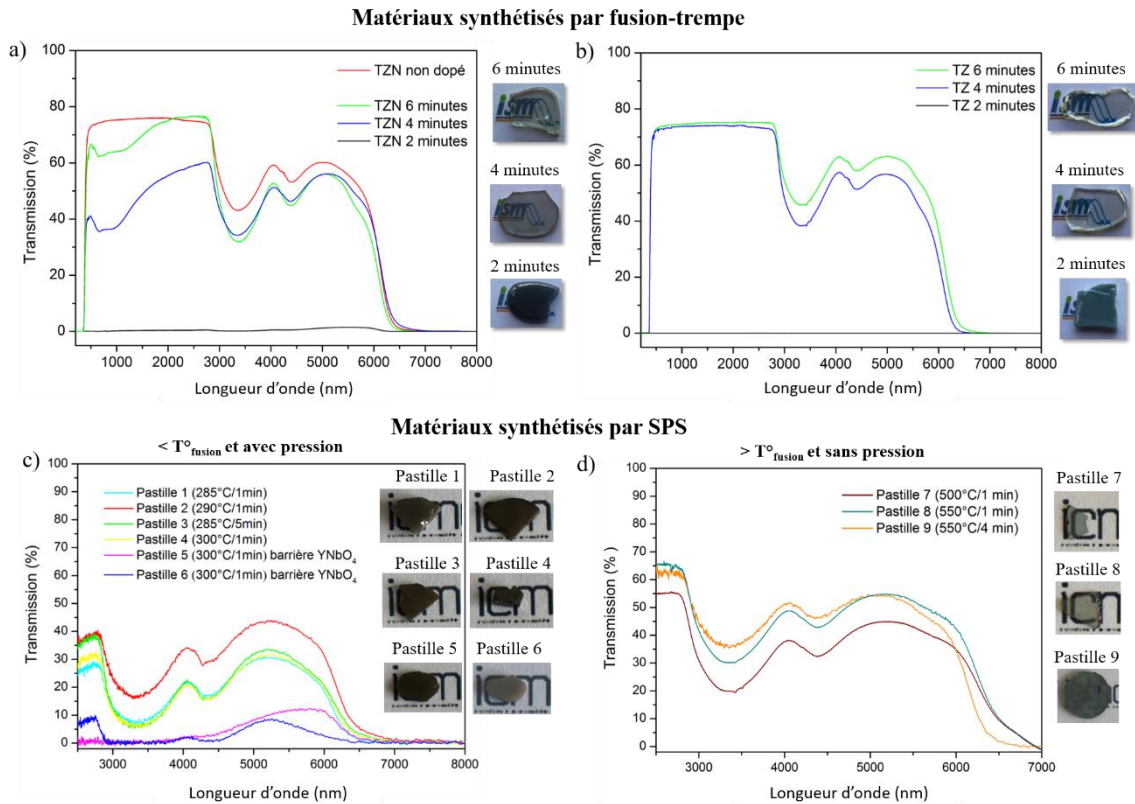


Figure 11. Transmission des compositions de verre obtenues avec des particules de YbO_4 dopées à l’holmium. Matériaux TZN préparés par fusion-trempe à 700°C pendant 2, 4 et 6 minutes superposé au verre TZN non dopé (a), matériaux TZ préparés par fusion-trempe à 800°C pendant 2, 4, 6 minutes (b) et matériaux TZN synthétisés par SPS (c) avec leurs images respectives.

Par ailleurs, une bande d’absorption est observée dans la gamme 650-900 nm pour les matériaux TZN. Celle-ci n’a pas été observée sur le verre non dopé. Elle serait donc liée à la diffusion des particules dans la matrice et à une absorption de l’holmium.

Pour les matériaux préparés par fusion-trempe, la transmission à 2500 nm des TZN est de 76,5%, 59,0% et 0,5% pour 6, 4 et 2 minutes respectivement et pour les TZ, les valeurs sont de 75,2%, 73,3% et 0,07% pour 6, 4 et 2 minutes respectivement.

Concernant les pastilles SPS, seules les transmissions dans le domaine IR sont présentées en raison de l’opacité dans le domaine visible et des taux de transmission très faibles pour la majorité des matériaux. Pour les pastilles 1, 2, 3 et 4 synthétisées à 285°C , 290°C et 300°C , les transmissions varient de 28% à 36% à 2500 nm. Les deux transmissions les plus faibles sont attribuées aux pastilles 5 et 6 synthétisées à 300°C pour lesquelles une barrière de diffusion a été ajoutée : YNbO_4 pour la pastille 5 et ZrO_2 pour la pastille 6 avec des taux respectifs de 1%

et 7% à 2500 nm. La pastille 8 synthétisée à 550°C pendant 1 minute présente la meilleure transmission avec 65% à 2500 nm, suivie de la pastille 9 synthétisée à 550°C pendant 4 minutes avec 63% de transmission et de la pastille 7 synthétisée à 500°C pendant 1 minute avec 55% de transmission. A noter que la pastille 10 (700°C/4min) ayant été cassée pendant le processus de SPS, il a été impossible de faire la mesure de transmission au vu de la trop petite taille des échantillons. Ces dernières valeurs sont cependant prometteuses car rappelons qu'à ce stade, aucun traitement de ré-oxydation n'a été effectué et que la présence potentielle de lacunes d'oxygène peut fortement affecter la transmission.

3.5. Propriétés de luminescence

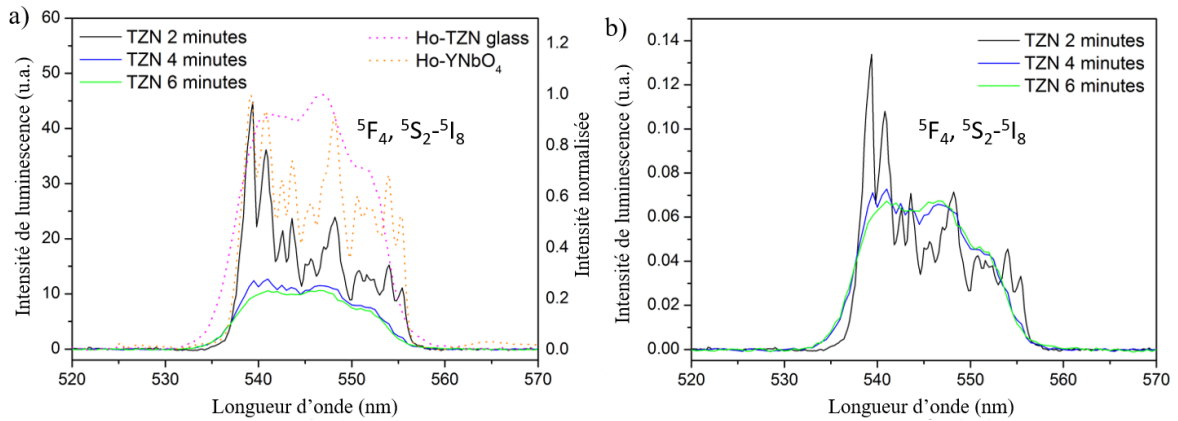
Les propriétés de luminescence de $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ ont été présentées précédemment (Chapitre 2 - la phase cristalline YNbO_4) [28] et révèlent l'émission étroite de l'holmium dans un environnement cristallisé tandis que les spectres d'émission et d'excitation enregistrés à partir du verre TZN dopé à l'holmium par Boyer *et al.* montrent une émission large de l'holmium dans un environnement amorphe [29] ainsi que pour le verre TZ dopé au Ho enregistré par Trindade *et al.* [30].

Les spectres de luminescence présentés sur les Figure 12 et Figure 14 montrent la transition visible $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ entre 530 et 560 nm des ions holmium et les Figure 13 et Figure 15 montrent la transition infrarouge $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ à 1190 nm dans les matériaux synthétisés par fusion-trempe et par frittage SPS respectivement. La distribution spectrale des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ et du verre TZN dopé à Ho^{3+} synthétisé dans le cadre de cette étude sont également reportées sur les graphiques pour comparaison.

L'évolution globale de l'intensité montre, comme attendu, que l'environnement cristallin l'holmium conduit à une efficacité d'émission plus élevée. La variation de l'intensité d'émission entre 530 et 560 nm est illustrée sur la Figure 12 (a,b). Pour la méthode par fusion-trempe, l'intensité de la photoluminescence entre 530 et 560 nm diminue lorsque le temps de palier augmente avec 44,8 ; 12,4 et 10,3 (u.a.) pour TZN 2, 4 et 6 minutes respectivement et 191,7 ; 9,1 et 7,2 (u.a.) pour TZ 2, 4 et 6 minutes respectivement. La même évolution est observée pour la variation de l'intensité d'émission dans le proche IR illustrée dans la Figure 13 (a,b) avec une intensité à 1195 nm de 4223,7 ; 1074,8 ; et 943,2 (u.a.) pour TZN 2, 4 et 6 minutes respectivement et 4285,8 ; 1031,5 et 717,2 (u.a.) pour TZ 2, 4 et 6 minutes respectivement.

Matériaux par fusion-trempe

Matrice TZN



Matrice TZ

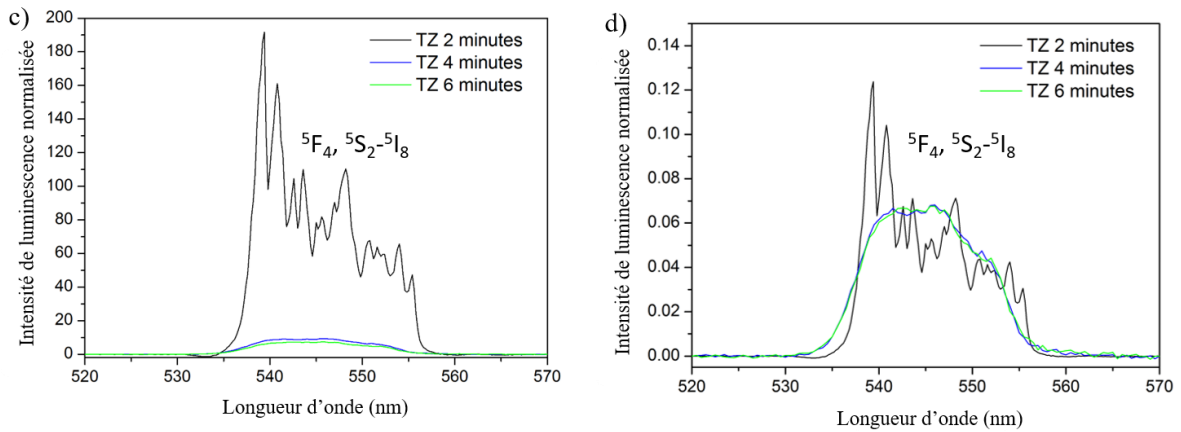


Figure 12. Spectres d'émission dans le visible (a,c) et spectres d'émission normalisés (b,d) par rapport à l'aire intégrée pour les matériaux préparés par fusion-trempe, TZN (a,b) et TZ (c,d).

Matériaux par fusion-trempe

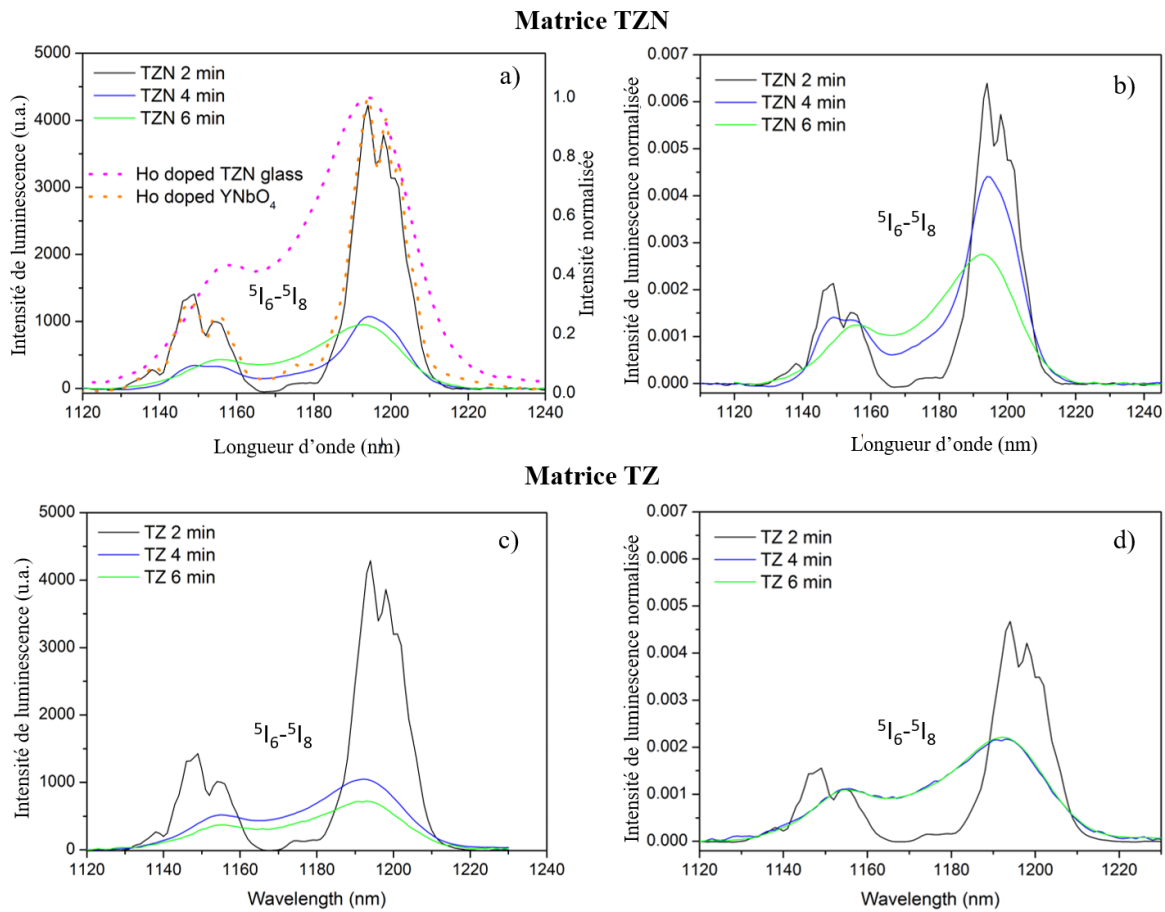


Figure 13. Spectres d'émission dans l'infrarouge (a,c) et spectres d'émission normalisés par rapport à l'aire intégrée (b,d) pour les matériaux préparés par fusion-trempe, TZN (a,b) et TZ (c,d).

Pour les pastilles SPS, il n'est pas possible de discuter de la variation d'intensité de luminescence car les spectres n'ont pas été réalisés avec la même surface éclairée, certains échantillons étant beaucoup plus petits que d'autres. Cependant, une tendance peut être observée : les pastilles synthétisées aux températures les plus élevées (550 et 700°C), présentent les plus faibles émissions aussi bien dans le domaine visible que dans le domaine infrarouge (Figure 14 a,c et Figure 15 a,c).

Les spectres normalisés par rapport à l'aire intégrée nous donnent plus d'informations sur la survie ou la dissolution des particules. Pour le temps de palier le plus court (12b, 12d, 13b, 13d) ou les basses températures de synthèse (14b, 14d, 15b, 15d), la distribution spectrale correspond à celle des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (ligne orange pointillée). Une augmentation de ces deux paramètres a pour effet de diminuer l'intensité de l'émission globale de Ho^{3+} et d'élargir la distribution spectrale. Les spectres normalisés révèlent nettement l'élargissement du signal de luminescence de l'holmium avec l'augmentation de la durée du palier pour les vitrocéramiques obtenues par fusion-trempe et avec l'augmentation de la température de synthèse pour les

pastilles SPS. L'échantillon TZN4min (12b) et la pastille 7 (14d) montrent clairement la coexistence de l'émission de Ho^{3+} dans les environnements vitreux et cristallins.

Les variations de répartitions spectrales dans l'infrarouge semblent plus graduelles pour les TZN, ce qui pourrait indiquer une plus grande stabilité de cette matrice comparativement à la TZ. Pour les pastilles SPS synthétisées sans pression, on retrouve un élargissement graduel des transitions dans l'infrarouge (Figure 15d) comme observé pour les échantillons préparés par fusion-trempe. Ceci indique une disparition d'un environnement cristallin des ions Ho^{3+} au profit d'un site amorphe en bon accord avec la signature de l'holmium dans le verre, indiquée comme référence (ligne pointillée rose, 13a). Par conséquent, en considérant la réponse des ions Ho^{3+} dans les particules et dans la matrice vitreuse, il est possible de distinguer clairement la nature cristallisée ou amorphe de l'environnement des ions Ho^{3+} comme pour les ions Eu^{3+} dans les matrices phosphates.

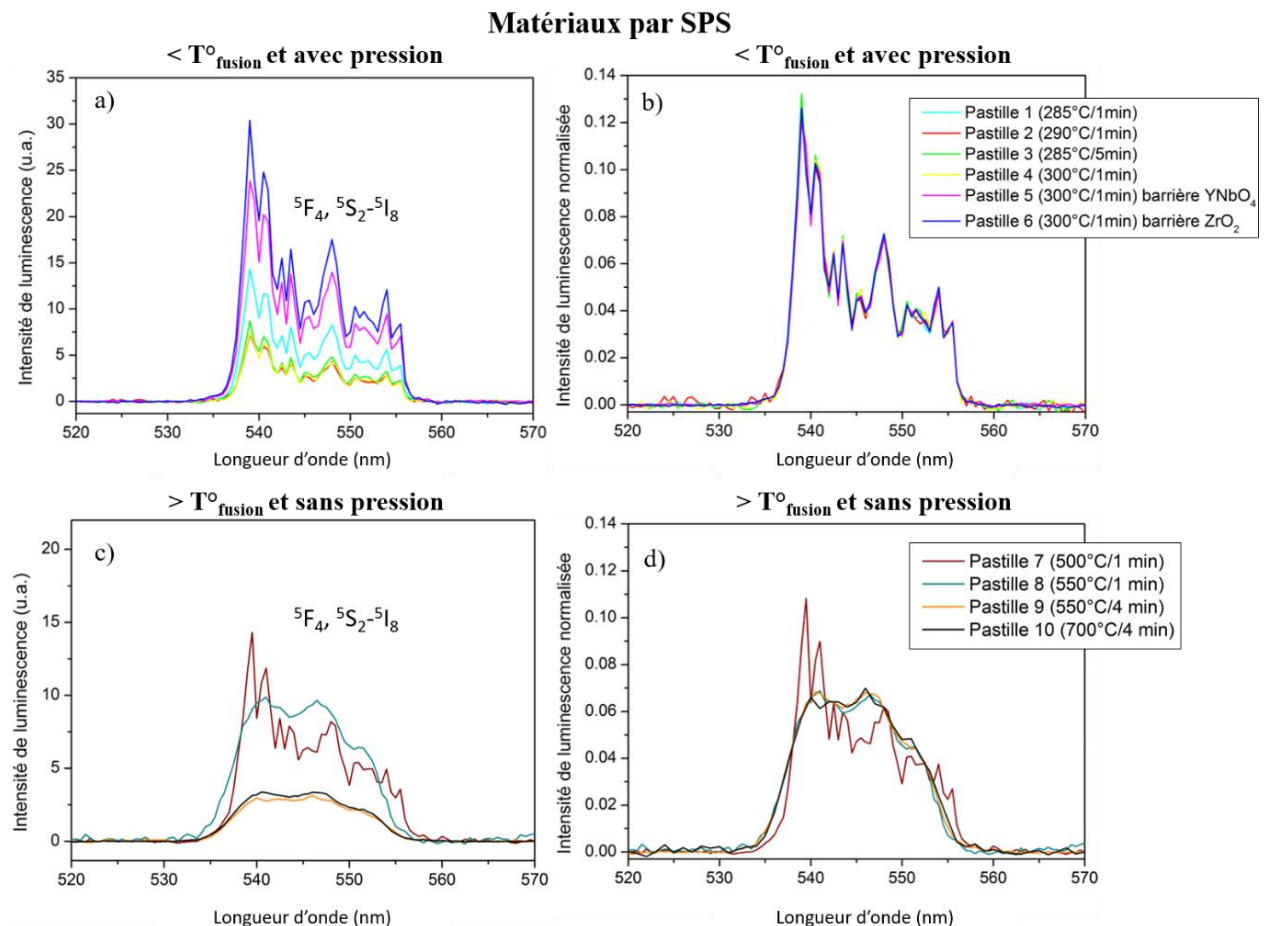
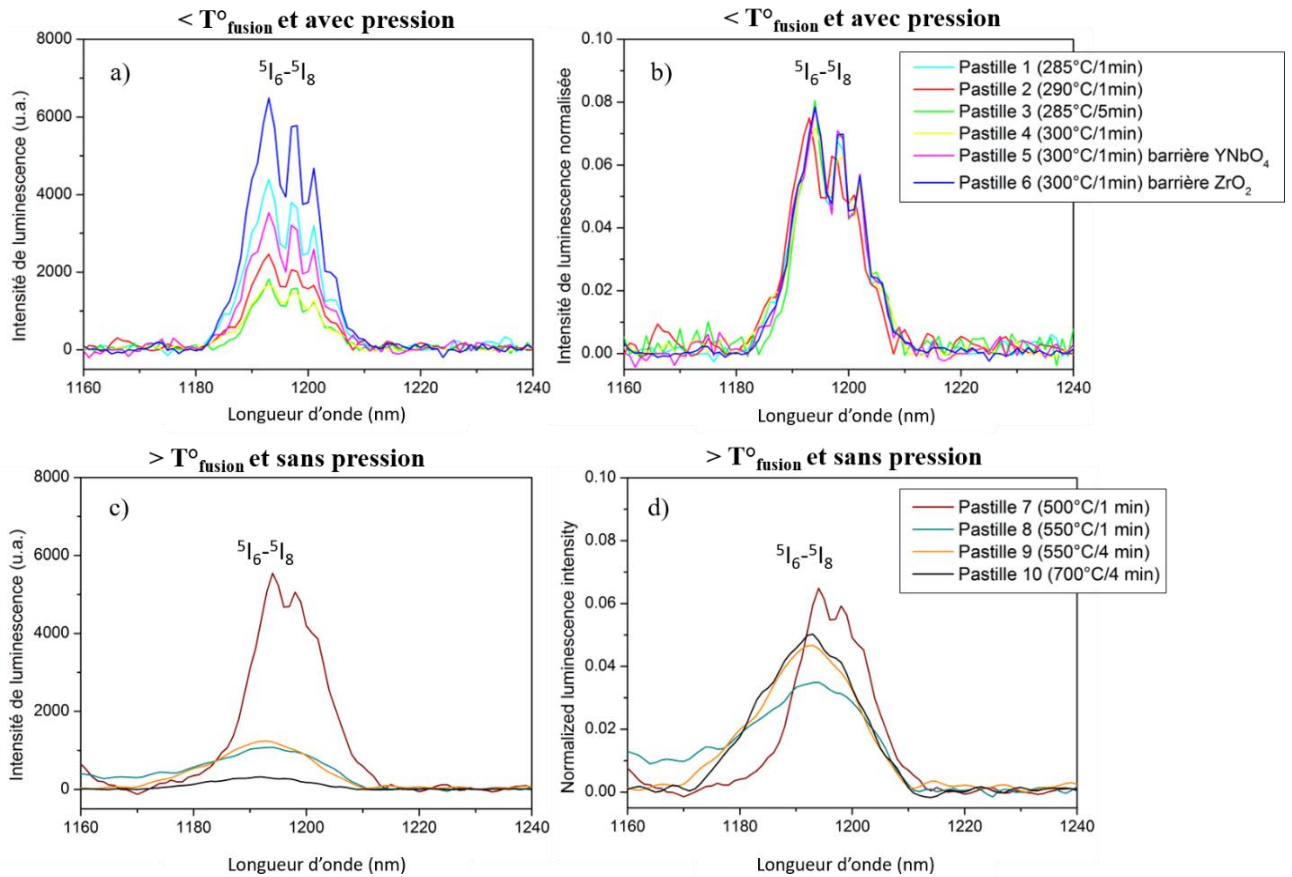


Figure 14. Spectres d'émission dans le visible (a,c) et spectres d'émission normalisés par rapport à l'aire intégrée (b,d) pour les matériaux préparés par SPS avec pression (a,b) et sans pression (c,d).

Matériaux par SPS



3.6. Cartographies en micro luminescence et micro Raman

3.6.1. Méthodologie de traitement des données

L'approche par macroluminescence permet d'obtenir une réponse globale de l'émission de l'holmium dans les matériaux, Cependant, elle ne révèle pas la distribution spatiale des particules dans le verre. La spectroscopie de microluminescence a de nouveau été utilisée pour déterminer l'environnement local des terres rares (cristallisé ou amorphe) et leur distribution spatiale dans le matériau. Dans ce chapitre de thèse, les cartographies Raman n'ont pas été enregistrées pour les verres de tellure contenant les particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ en raison de la bande Raman des verres située à 765 cm^{-1} qui est trop proche de la bande des particules située à 800 cm^{-1} . L'approche corrélative présentée dans le Chapitre 3 entre les cartographies de luminescence et de Raman n'a pas été possible. Seules des cartographies de luminescence ont été enregistrées.

En utilisant une excitation laser à 457 nm, il est possible d'obtenir des cartographies de luminescence de Ho^{3+} dans la gamme 520-570 nm qui correspond à la transition $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$. Nous nous sommes focalisés sur l'émission visible et non infrarouge pour les cartographies de luminescence car il était plus facile d'enregistrer les spectres dans le visible au niveau des appareils de mesure.

Les cartographies ont été enregistrées avec deux objectifs différents : 10x et 100x. Avec l'objectif 10x (taille du spot : 2,2 μm), il faut compter 30 minutes pour enregistrer une cartographie de 250 μm^2 avec un incrément de 10 μm entre pixel. Chaque cartographie compte 676 spectres. Avec l'objectif 100x (taille du spot : 0,6 μm), il faut compter 20 minutes pour enregistrer une cartographie de 10 μm^2 avec un incrément de 1 μm entre pixel. Chaque cartographie compte 441 spectres. Puis un travail d'édition et de traitement est fait avec les logiciels Labspec et SigmaPlot.

En intégrant la transition holmium $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ entre 530 et 560 nm sur chaque échantillon, une cartographie illustrant la distribution spatiale de l'intensité de l'émission est générée. La Figure 16 illustre la réponse du TZN4min.

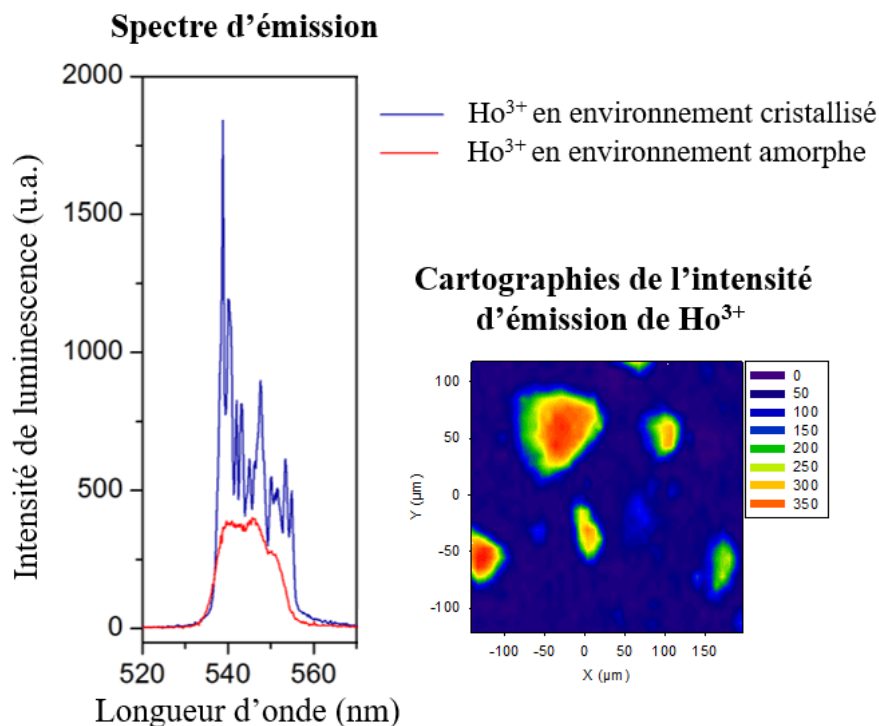


Figure 16. Spectres de microluminescence d'un point cristallisé et d'un point amorphe avec la cartographie correspondante de l'intensité de l'émission de Ho^{3+} dans la vitrocéramique TZN4min (objectif 10x).

En se focalisant sur un pixel à forte émission de la cartographie, l'émission de Ho^{3+} dans la Fergusonite cristallisée est clairement détectée. A contrario, la focalisation sur un pixel faiblement émetteur révèle l'émission de Ho^{3+} dans un environnement amorphe.

La Figure 17 illustre le traitement spectral basé sur les spectres normalisés pour déterminer précisément l'environnement de l'holmium en tout point de l'image en normalisant tous les spectres et en soustrayant un spectre d'émission amorphe. Parmi les spectres différence résultants, un signal positif ou négatif indique que les ions holmium sont situés dans un environnement cristallisé tandis qu'un signal égal à zéro indique que l'holmium est dans un environnement amorphe.

En intégrant les spectres de différence dans le domaine 537-540 nm on obtient la distribution spatiale de l'euporium en environnement cristallisé Figure 17(c) et en intégrant les spectres de différence dans le domaine 532-537 nm on obtient la distribution spatiale de l'euporium en environnement amorphe Figure 17(d).

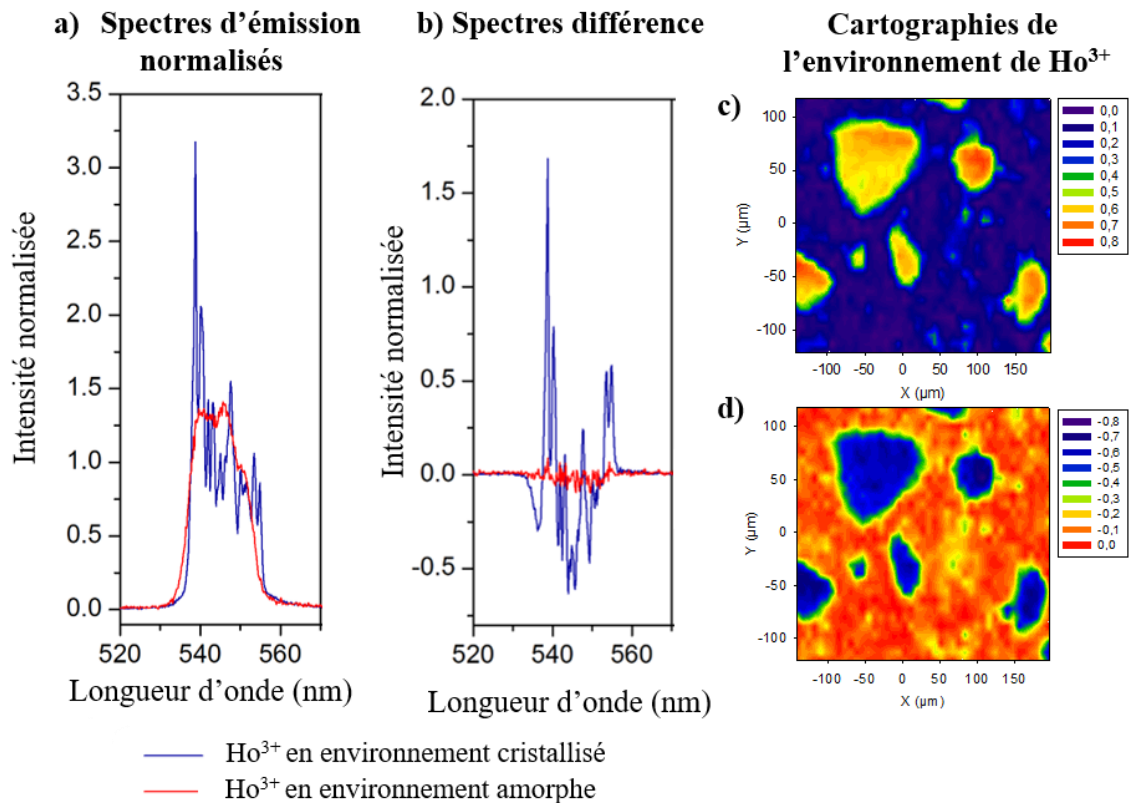


Figure 17. Spectres d'émission normalisés par rapport à l'aire intégrée et spectres différences normalisés obtenus après soustraction d'un spectre amorphe. Cartographies de l'environnement de Ho^{3+} obtenues en intégrant les spectres de différence dans le domaine cristallisé 537-540 nm (c) ou dans le domaine amorphe 532-537 nm (d) (objectif 10x).

La comparaison de la Figure 16 et de la Figure 17 montre, de manière similaire au travail fait sur l'euporium dans les verres phosphates, l'intérêt des cartographies focalisées sur l'environnement de l'holmium qui permet une approche complémentaire des cartographies basées sur l'intensité de luminescence.

3.6.2. Résultats pour les vitrocéramiques par fusion-trempe

Les cartographies des matériaux TZN synthétisés par fusion-trempe sont présentées sur la Figure 18 et montrent une dispersion homogène des particules dans le TZN2min. Ceci est dû au palier de 2 minutes trop court pour permettre au verre broyé d'aller jusqu'à la fusion et de former le verre après la trempe. Il s'agit d'un mélange compact de verre et de particules.

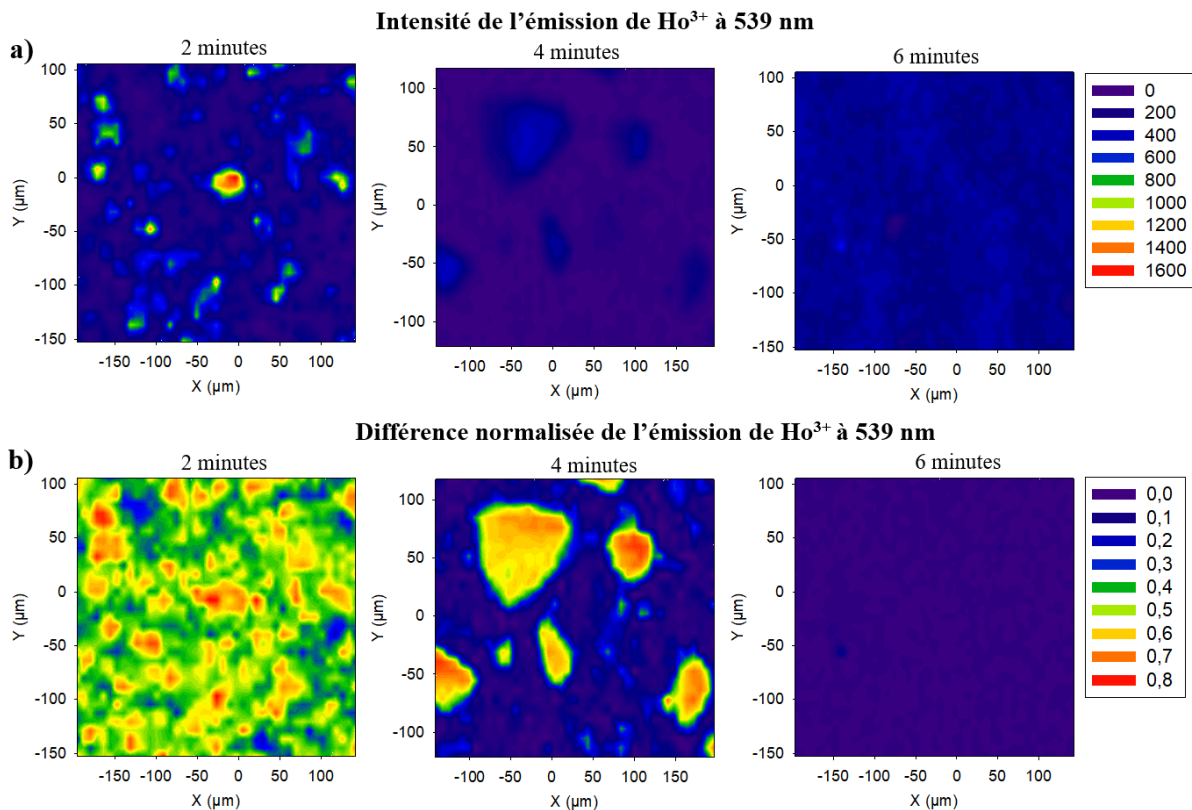


Figure 18. Cartographies de micro luminescence des matériaux TZN synthétisés par fusion-trempe à 700°C pendant 2, 4 et 6 minutes avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Ho³⁺. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies (a) et après soustraction du spectre amorphe révélant l'environnement de Ho³⁺ dans les matériaux. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies (0 : Ho³⁺ est en environnement amorphe, >0 : Ho³⁺ est en environnement cristallisé) (b). Cartographies obtenues avec un **microscope de grossissement 10x**.

Une dissolution extrêmement rapide des particules dans le verre est observée avec des agrégats d'environ 50-100 microns pour le TZN4min. Il ne reste aucune particule dans la zone sondée du TZN6min, ce qui témoigne d'une forte réaction entre les particules à l'état solide et le verre

à l'état liquide. A ce stade, nous ne pouvons pas exclure le fait que le verre fondu augmente la mobilité des particules cristallines et leur agrégation. Ceci pourrait expliquer que l'agrégation des particules soit plus importante à 4 minutes qu'à 2 minutes.

Pour les matériaux TZ préparés par fusion-trempe (Figure 19), une dispersion homogène des particules peut être observée pour TZ2min. Ceci est dû au palier de 2 minutes trop court pour permettre au verre broyé d'aller jusqu'à la fusion comme pour TZN2min.

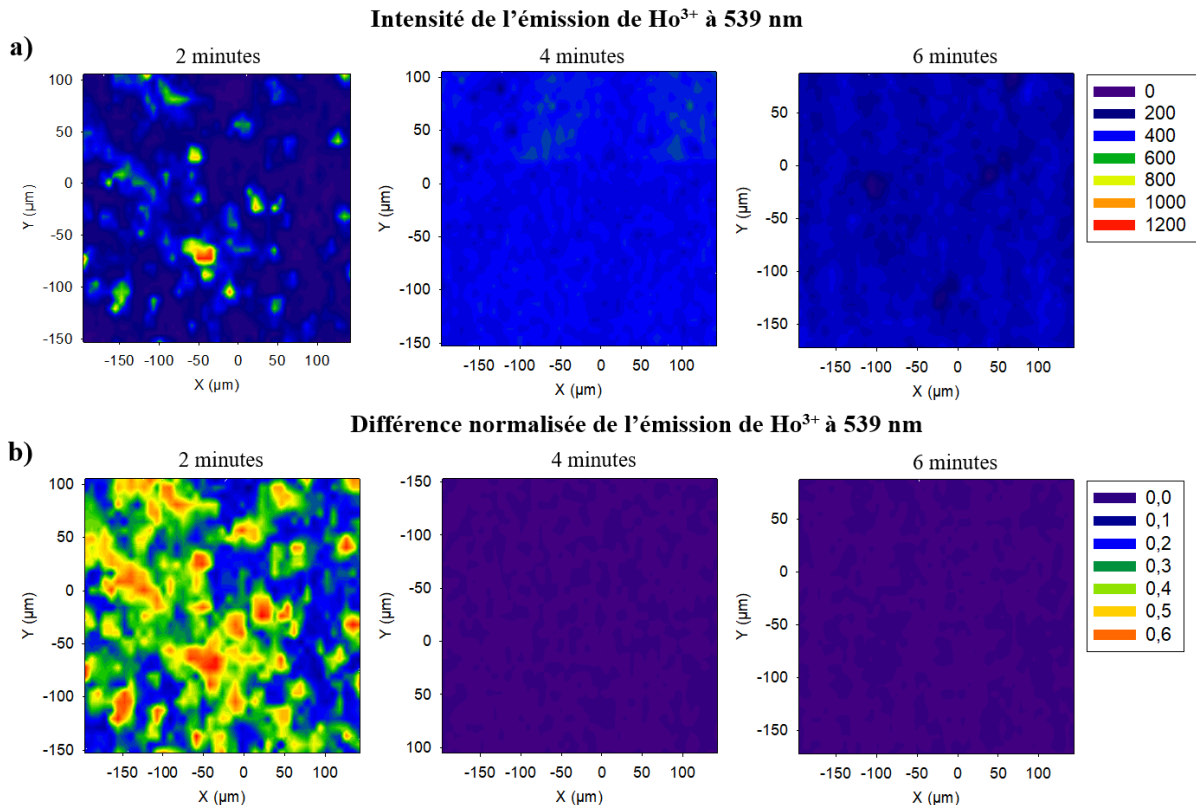


Figure 19. Cartographies de micro luminescence des matériaux TZ synthétisés par fusion-trempe à 700°C pendant 2, 4 et 6 minutes avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Ho³⁺. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies (a). Cartographies après soustraction du spectre amorphe révélant l'environnement de Ho³⁺ dans les matériaux. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies (0 : Ho³⁺ est en environnement amorphe, >0 : Ho³⁺ est en environnement cristallisé) (b). Cartographies obtenues avec un **microscope de grossissement 10x**.

Une forte dissolution des particules est déjà observée après 2 minutes à 800°C et toutes les particules se sont décomposées pour le TZ4min et le TZ6min. La matrice TZ réagit encore plus fortement avec les particules. Cela peut être en grande partie associé à la température de synthèse qui est augmentée de 100°C par rapport à la matrice TZN.

Pour les matériaux TZN6min, TZ4min et TZ6min, même si une forte dissolution des particules a été révélée par les cartographies de luminescence, nous ne pouvons cependant pas exclure

l'existence de particules résiduelles à l'échelle nanométrique, qui ne sont pas détectées ici en raison de la résolution de l'objectif optique.

3.6.3. Résultats pour les vitrocéramiques par frittage SPS

Toutes les cartographies enregistrées pour les matériaux préparés par fusion-trempe avec le verre TZN ont été réalisées avec un objectif 10x. Cependant, pour les matériaux obtenus par frittage SPS, il faut réaliser une approche multi-échelle et utiliser deux objectifs (10x et 100x) pour bien caractériser les matériaux.

En effet, des cartographies de ces échantillons ont dans un premier temps été réalisées avec un objectif 10x afin d'avoir un meilleur aperçu de la répartition spatiale des particules avec une zone sondée plus grande. Cependant, la résolution spatiale avec l'objectif 10x étant moins bonne (taille du spot : 2,23 μm , profondeur de champ : 29 μm , incrément entre pixel 10 μm) que celle de l'objectif 100x (taille du spot : 0,6 μm , profondeur de champ : 2,3 μm , , incrément entre pixel 1 μm) seul l'holmium en environnement cristallisé était détecté pour les pastilles synthétisées à $T^\circ < T^\circ_{\text{fusion}}$ avec pression et aucune zone avec l'holmium en environnement amorphe n'était détecté, laissant supposer qu'aucune dissolution des particules n'ait eu lieu dans toutes les zones sondées. Un exemple est montré sur la Figure 20 pour la pastille 1 synthétisée à 285°C.

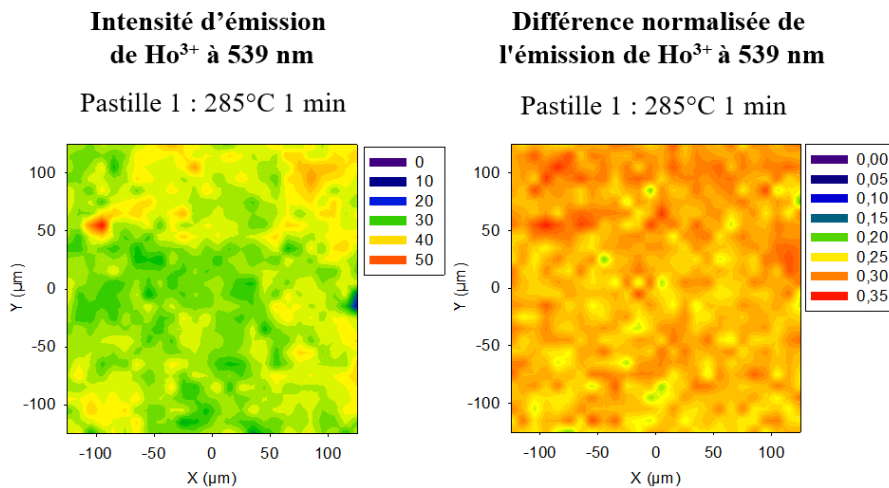


Figure 20. Cartographie de la pastille 1 TZN synthétisée à 285°C sans pression, avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Ho³⁺ (a). Cartographie après soustraction du spectre amorphe révélant l'environnement de Ho³⁺ dans la pastille (0 : Ho³⁺ est en environnement amorphe, >0 : Ho³⁺ est en environnement cristallisé) (b). Cartographies obtenues avec un microscope de grossissement 10x.

Les cartographies des pastilles frittées à $T < T^{\circ}_{\text{fusion}}$ avec pression ont donc été par la suite enregistrées avec un objectif 100x afin d'augmenter au maximum la résolution spatiale et vérifier la survie ou la dissolution des particules à une plus petite échelle. Ainsi, pour les pastilles synthétisées à $T < T^{\circ}_{\text{fusion}}$ avec pression seules les cartographies enregistrées avec l'objectif 100x seront présentées.

En revanche, pour les pastilles synthétisées à $T > T^{\circ}_{\text{fusion}}$ sans pression, des cartographies enregistrées avec l'objectif 10x seront présentées.

Pastilles synthétisées à $T < T^{\circ}_{\text{fusion}}$ avec pression

Les cartographies de luminescence des pastilles frittées par SPS à basse température ($< T^{\circ}_{\text{fusion}}$) et avec pression sont présentées dans la Figure 21. L'échelle d'intensité a été adaptée pour chaque cartographie.

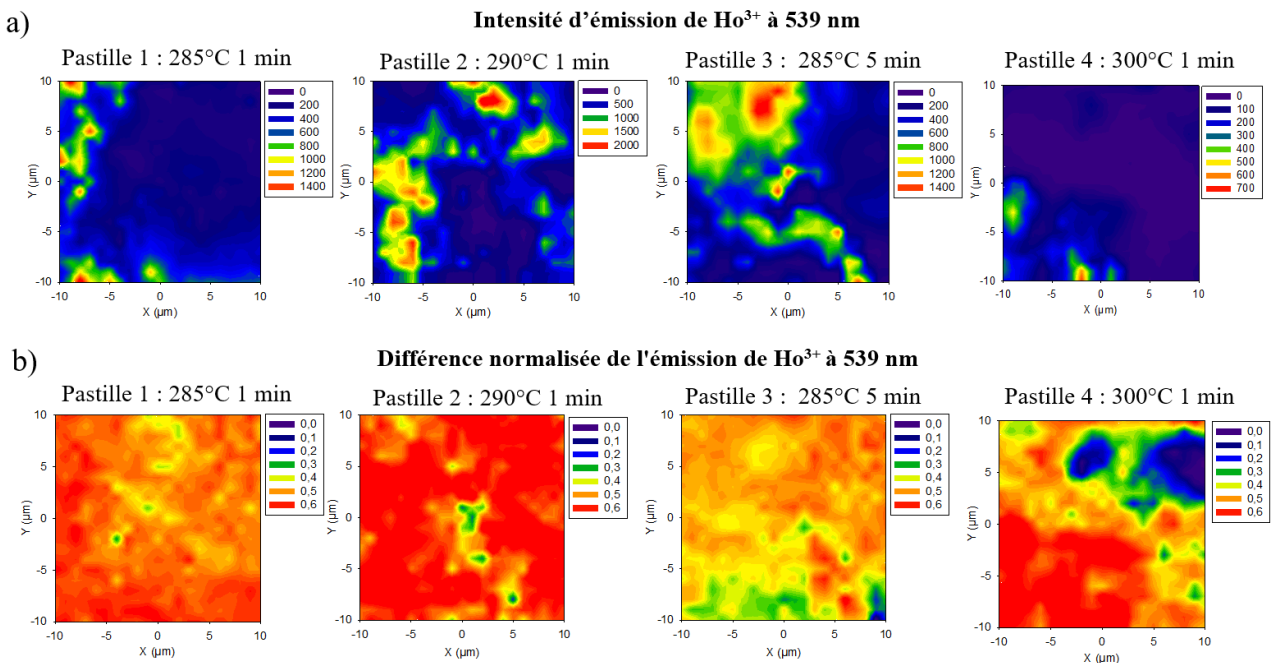


Figure 21. Cartographies des matériaux TZN obtenus par SPS entre 285°C et 300°C avec pression (40 Mpa), avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Ho³⁺. L'échelle d'intensité a été adaptée pour chaque cartographie (a). Cartographies après soustraction du spectre amorphe révélant l'environnement de Ho³⁺ dans les matériaux. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies (0 : Ho³⁺ est en environnement amorphe, >0 : Ho³⁺ est en environnement cristallisé) (b). Cartographies obtenues avec un microscope de grossissement 100x.

Les cartographies révèlent des zones avec une forte intensité de luminescence (Figure 21a). De plus, l'homogénéité des matériaux SPS semble différente des matériaux obtenus par fusion-trempe décrits précédemment, avec une signature de luminescence de Ho³⁺ en milieu cristallisé détectée dans toute la zone sondée pour les pastilles 1 et 2 (Figure 21b). Ainsi, avec l'objectif

100x et un incrément de 1 μm , on ne détecte toujours pas d'holmium en environnement amorphe, ce qui indique qu'il y a une distribution homogène des particules dans ces deux pastilles. Les pastilles 1 et 3 ont été synthétisées à la même température (285°C) mais avec des paliers différents (1 et 5 minutes respectivement). Par rapport à la pastille 1, la pastille 3 présente quelques zones de dissolution des particules ($X=9\mu\text{m}$; $Y=-10\mu\text{m}$), ce qui signifie que même à basse température, l'augmentation du palier entraîne la dissolution des particules. La pastille 4 synthétisée à 300°C révèle un début de dissolution des particules (zones violettes $X = -2$ et $Y = 6$; $X = 9$ et $Y = 5$).

Concernant l'ajout des barrières de diffusion, les poudres de YNbO_4 et de ZrO_2 ne sont pas frittées après le processus de SPS, elles sont donc facilement éliminées de l'interface TZN + particules. En ajoutant une barrière de diffusion et avec la même température que la pastille 4 (300°C), la réaction entre les particules et le verre semble être réduite (Figure 22). La barrière YNbO_4 (pastille 5) semble être plus efficace avec une large distribution du signal de type cristallin alors qu'une dissolution naissante des particules est encore observée avec la barrière ZrO_2 (pastille 6).

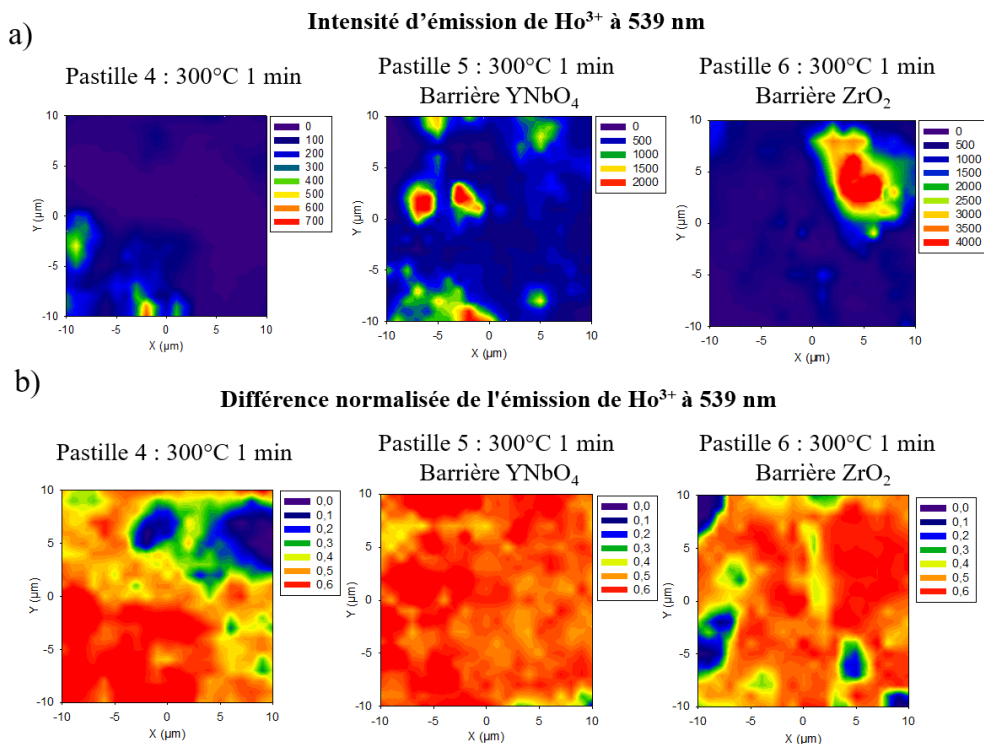


Figure 22. Cartographies des matériaux TZN obtenus par SPS à 300°C avec pression (40 Mpa) avec et sans barrière de diffusion, avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Ho^{3+} . L'échelle d'intensité a été adaptée pour chaque cartographie (a). Cartographies après soustraction du spectre amorphe révélant l'environnement de Ho^{3+} dans les matériaux. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies (0 : Ho^{3+} est en environnement amorphe, >0 : Ho^{3+} est en environnement cristallisé) (b). Cartographies obtenues avec un **microscope de grossissement 100x**.

Pastilles synthétisées à $T > T_{fusion}^{\circ}$ sans pression

Comme expliqué précédemment, Les cartographies des pastilles synthétisées à $T < T_{fusion}^{\circ}$ avec pression présentées précédemment ont été réalisées avec un objectif 100x afin d'augmenter au maximum la résolution spatiale. En revanche, pour les pastilles synthétisées à $T > T_{fusion}^{\circ}$ sans pression, un retour à l'enregistrement des cartographies avec un objectif 10x comme pour les matériaux synthétisés par fusion-trempe est nécessaire en raison de la dissolution des particules. En effet, une cartographie de 10x10 μm avec l'objectif 100x ne sera pas représentative de tout l'échantillon si l'on est focalisé sur un agglomérat de particules ou une zone totalement amorphe.

Les cartographies de luminescence des pastilles frittées par SPS à hautes températures ($> T_{fusion}^{\circ}$) et sans pression ont donc été réalisées avec l'objectif 10x. Elles sont présentées sur la Figure 23.

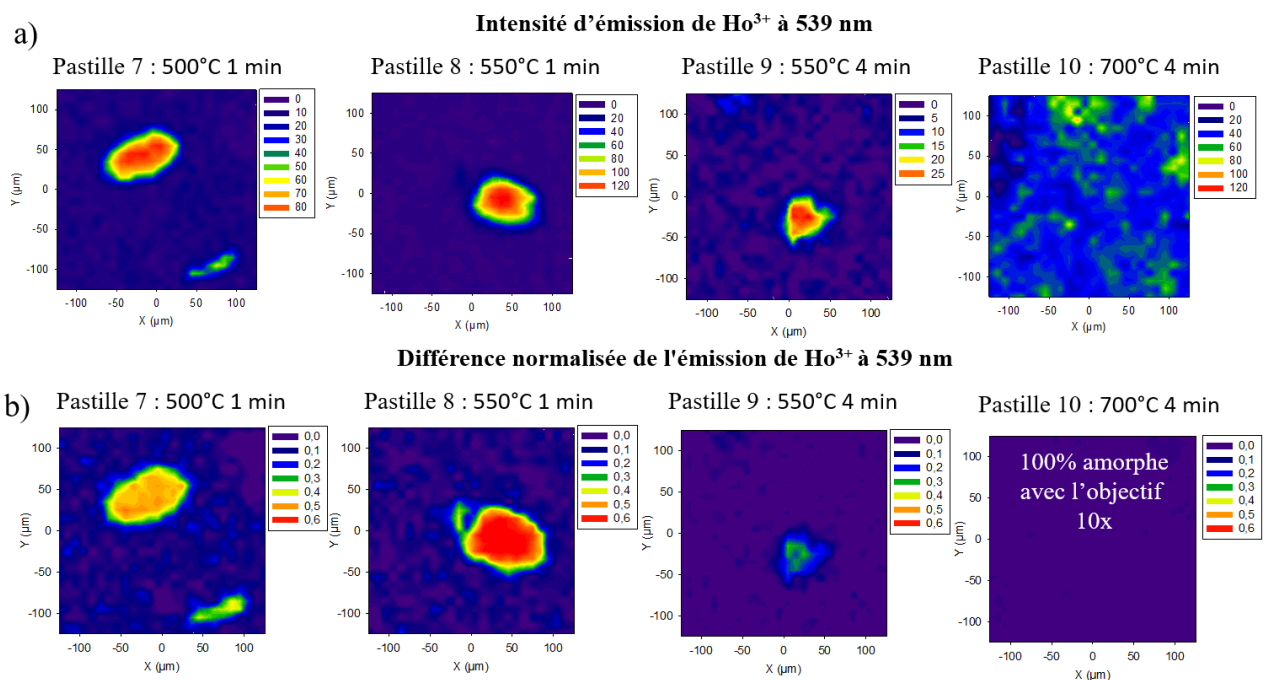


Figure 23. Cartographies des matériaux TZN obtenus par SPS entre 500°C et 700°C sans pression, avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Ho^{3+} . L'échelle d'intensité a été adaptée pour chaque cartographie (a). Cartographies après soustraction du spectre amorphe révélant l'environnement de Ho^{3+} dans les matériaux. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les cartographies (0 : Ho^{3+} est en environnement amorphe, >0 : Ho^{3+} est en environnement cristallisé) (b). Cartographies obtenues avec un **microscope de grossissement 10x**.

La signature de l' Ho^{3+} en environnement vitreux est détectée pour les pastilles 7, 8, 9 et 10 (500 à 700°C). Une forte dissolution des particules est donc observée pour ces pastilles. Des agrégats d'environ 100 μm sont observés pour les pastilles 7 et 8 et des agrégats d'environ 50 μm sont

observés pour la pastille 9. La pastille 9 a été synthétisée avec la même température que la pastille 8 (550°C) mais le temps de palier a été augmenté de 1 à 4 minutes par rapport à la pastille 8. Ainsi, comme précédemment avec les matériaux synthétisés par fusion-trempe, l'augmentation du temps de palier en SPS favorise également la réaction entre le verre et les particules.

Pour la pastille 10, synthétisée à 700°C pendant 4 minutes aucun signal de l'holmium en environnement amorphe n'a été détecté avec l'objectif 10x, laissant supposer une dissolution totale des particules. Cependant, ceci est lié à la résolution spatiale de l'objectif 10x qui ne permet pas d'observer les zones où l'holmium est en environnement cristallisé. Une cartographie de cet échantillon, enregistrée avec l'objectif 100x est donc présentée sur la Figure 24.

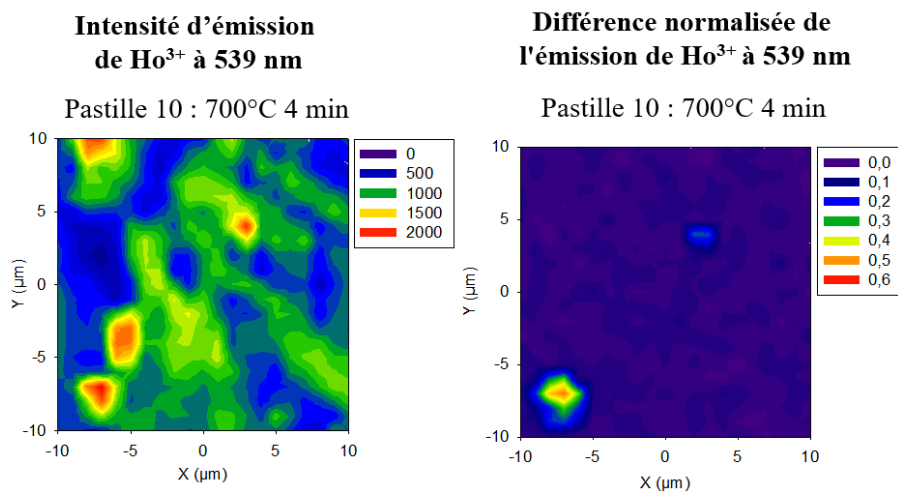


Figure 24. Cartographie de la pastille TZN obtenue à 700°C sans pression, avant traitement des données montrant la distribution spatiale de l'intensité de la luminescence de Ho³⁺ (a). Cartographie après soustraction du spectre amorphe révélant l'environnement de Ho³⁺ dans la pastille (0 : Ho³⁺ est en environnement amorphe, >0 : Ho³⁺ est en environnement cristallisé) (b). Cartographies obtenues avec un **microscope de grossissement 100x**.

Ainsi, des agrégats d'environ 5 μm (situés à X=-5 ;Y=-5 et X=2 ;Y=4), sont observés pour la pastille 10 (Figure 24 ; objectif 100x) synthétisée avec la température plus élevée, 700°C, pendant 4 minutes. Par conséquent, la dissolution des particules est accentuée par l'augmentation de la température et/ou du temps de synthèse. Notons cependant que par cette approche, nous avons obtenu une vitrocéramique de TZN incluant des particules microniques (Figure 24) et donc probablement nanométriques (non détectées à l'échelle du grossissement employé) dont on peut espérer que la répartition dans le volume de la pièce soit homogène.

4. Discussion des résultats et conclusion

Les microparticules luminescentes de niobate d'yttrium dopée à l'holmium, $\text{YNbO}_4: \text{Ho}^{3+}$, ont été incorporées avec succès dans des verres tellurites à partir du mélange de particules et de poudre de verre par synthèse conventionnelle de fusion-trempe à 700°C pour le verre appartenant au système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN) et 800°C pour le verre appartenant au système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ (TZ) et par frittage SPS à des températures allant de 285°C à 700°C pour le verre TZN uniquement.

Les cartographies de luminescence révèlent une dissolution rapide des particules dans les verres indiquant une forte réaction entre les particules cristallisées et le verre fondu. La matrice TZ semble réagir encore plus fortement avec les particules. Nous ne pouvons pas affirmer que l'ajout de sodium dans la matrice TZN limite la dissolution des particules mais la réactivité moins forte de la matrice TZN semble être principalement liée à la température de synthèse du matériau composite qui est abaissée de 100 degrés par rapport à la matrice TZ. Alors qu'une forte agglomération des particules est observée avec la méthode traditionnelle de fusion-trempe, la dispersion des particules semble être améliorée avec les matériaux élaborés par frittage SPS. Des techniques d'homogénéisation telles que l'agitation mécanique pendant la fusion pourraient améliorer la dispersion des particules avant la trempe.

Pour les matériaux préparés par fusion-trempe, la balance la plus favorable entre la survie des particules et la transmission a été obtenue pour la vitrocéramique préparée à partir de la matrice TZN et avec un palier de 4 minutes à 700°C . Elle présente une transmission à 2500 nm de 59 % et une bonne survie des particules avec des agrégats de l'ordre de 50-100 μm observés sur les cartographies de luminescence. Concernant les pastilles formées par frittage SPS, les balances les plus favorables entre la survie des particules et la transmission ont été obtenues pour les pastilles 7 et 8 synthétisées à 500 et 550°C respectivement pendant 1 minute avec des transmissions à 2500 nm de 55% et 65% respectivement et une conservation d'agrégats de particules de l'ordre de 100 microns. La méthode SPS présente ici l'avantage de stabiliser à de basses températures des vitrocéramiques dont les répartitions en particules semblent homogènes.

De la même façon que pour les matrices phosphates étudiées au chapitre précédent, la nature chimique des matrices tellurites et leur réactivité et affinité avec la nature des particules de niobate d'yttrium ne peuvent être entièrement contrebalancées par les méthodes appliquées. La

dissolution des particules est de nouveau accentuée par l'augmentation de la température et/ou du temps de synthèse appliqué. Cependant, les températures appliquées étaient plus basses pour les tellurites que pour les matériaux préparés à partir de la matrice phosphate qui était de 900°C par fusion-trempe, contre 700°C pour la matrice TZN et 800°C pour la matrice TZ par fusion-trempe également.

Les résultats de la méthode par fusion-trempe pour la matrice TZN et la matrice phosphate étudiée au chapitre précédant sont similaires : des agrégats de particules de l'ordre de 50-100 μm sont observés avec des transmissions l'ordre de 60% à 2500 nm pour les deux meilleurs résultats.

En revanche, une nette amélioration est observée concernant les résultats de la méthode par SPS. Le meilleur résultat avec la matrice phosphate a été obtenu pour la pastille synthétisée à 600°C qui présente des agrégats de l'ordre de 50-100 μm mais avec une transmission de 15% seulement. Avec la matrice TZN, on a pu obtenir pour la même taille d'agrégats, des matériaux homogènes dans lesquels les agrégats de particules sont bien dispersés avec des transmissions de 55 à 65% à 2500 nm pour les pastilles synthétisées à 500 et 550°C respectivement.

5. Références

- [1] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices., (1994).
- [2] J.H.V. Price, T.M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, V. Finazzi, J.Y.Y. Leong, P. Petropoulos, J.C. Flanagan, G. Brambilla, X. Feng, D.J. Richardson, Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 μm - 5 μm , in: A.J.W. Brown, J. Nilsson, D.J. Harter, A. Tünnermann (Eds.), San Jose, CA, 2006: p. 61020A. <https://doi.org/10.1117/12.660942>.
- [3] D. Linda, M. Colas, J.-R. Duclere, A. Kabadou, M. Louki, A. Mirgorodski, O. Masson, P. Thomas, New silver thallium tellurite glasses for non-linear optical and photoluminescent applications, in: 3rd International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC03), 2008.
- [4] M.R. Zaki, D. Hamani, M. Dutreilh-Colas, J.-R. Duclère, J. de Clermont-Gallerande, T. Hayakawa, O. Masson, P. Thomas, Structural investigation of new tellurite glasses belonging to the $\text{TeO}_2\text{-NbO}_{2.5}\text{-WO}_3$ system, and a study of their linear and nonlinear optical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 512 (2019) 161–173. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.027>.
- [5] E. Snitzer, E.M. Vogel, J.S. Wang, Tellurite glass and fiber amplifier, (1993).
- [6] R.H. El-Mallawany, Tellurite glasses Hand book – Physical properties and data, CRC press LLC., 2002.
- [7] J.S. Wang, E. Snitzer, E.M. Vogel, G.H. Sigel, 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm^{3+} and Tm^{3+} - Ho^{3+} -codoped tellurite glasses, *Journal of Luminescence*. 60–61 (1994) 145–149. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90116-3).
- [8] R. El-Mallawany, Tellurite glasses Part 1. Elastic properties, *Materials Chemistry and Physics*. 53 (1998) 93–120. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)02041-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)02041-5).
- [9] C. Yu, J. Zhang, L. Wen, Z. Jiang, New transparent Er^{3+} -doped oxyfluoride tellurite glass ceramic with improved near infrared and up-conversion fluorescence properties, *Materials Letters*. 61 (2007) 3644–3646. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.12.006>.
- [10] W. Stambouli, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Férid, Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics, *Journal of Luminescence*. 138 (2013) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.01.019>.

- [11] I. Jlassi, H. Elhouichet, S. Hraiech, M. Ferid, Effect of heat treatment on the structural and optical properties of tellurite glasses doped erbium, *Journal of Luminescence*. 132 (2012) 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.013>.
- [12] M. Walas, T. Lewandowski, A. Synak, M. Łapiński, W. Sadowski, B. Kościelska, Eu³⁺ doped tellurite glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals: Preparation, structure and luminescence properties, *Journal of Alloys and Compounds*. 696 (2017) 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.301>.
- [13] J.-P. Laval, J.-R. Duclère, V. Couderc, M. Allix, C. Genevois, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, P.-E. Coulon, S. Chenu, M. Colas, J. Cornette, P. Thomas, G. Delaizir, Highly Transparent Fluorotellurite Glass-Ceramics: Structural Investigations and Luminescence Properties, *Inorg. Chem*. 58 (2019) 16387–16401. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01955>.
- [14] S. Rosmawati, H.A.A. Sidek, A.T. Zainal, H. Mohd Zobir, IR and UV Spectral Studies of Zinc Tellurite Glasses, *J. App. Sciences*. (2007) 3051–3056.
- [15] I. Shaltout, Y. Tang, R. Braunstein, A.M. Abu-Elazm, Structural Studies of Tungstate-Tellurite Glasses by Raman Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry., *J. Phys. Chem. Solids*. (1995).
- [16] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization, (1999) 8.
- [17] A. Santic, A. Mogu-Milankovic, K. Furic, M. Rajic-Linaric, C.S. Ray, D.E. Day, Structural Properties and Crystallization of Sodium Tellurite Glasses., *Croat. Chem. Acta*. (2008) 559–567.
- [18] B. Oz, I. Kabalci, M.L. Ovecoglu, G. Ozen, Thermal properties and crystallization behavior of some TeO₂-K₂O glasses., *J. Eur. Ceram. Soc*. (2007) 1823–1827.
- [19] I. Savelii, *Fibres Optiques à Cœur Suspendu en Verre d'Oxyde de Tellure et Génération d'Effets Non Linéaires dans l'Infrarouge au-delà de 2 microns.*, Université de Bourgogne, 2012.
- [20] F. Pietrucci, S. Caravati, M. Bernasconi, TeO₂ glass properties from first principles, *Phys. Rev. B*. 78 (2008) 064203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.064203>.
- [21] E.R. Barney, A.C. Hannon, D. Holland, N. Umesaki, M. Tatsumisago, R.G. Orman, S. Feller, Terminal Oxygens in Amorphous TeO₂, *J. Phys. Chem. Lett*. 4 (2013) 2312–2316. <https://doi.org/10.1021/jz4010637>.

- [22] H. Niida, T. Uchino, J. Jin, S.-H. Kim, T. Fukunaga, T. Yoko, Structure of alkali tellurite glasses from neutron diffraction and molecular orbital calculations, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 459. <https://doi.org/10.1063/1.1328417>.
- [23] D. Hamani, A. Plat, M. Colas, J. Cornette, O. Masson, A.P. Mirgorodsky, P. Thomas, Origin of the strong optical nonlinearity of tellurium oxide-based compounds: The specific case of BaTe₂O₆, *Journal of Alloys and Compounds.* 661 (2016) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.160>.
- [24] O. Noguera, Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure, (n.d.) 224.
- [25] M.D. O'Donnell, K. Richardson, R. Stolen, C. Rivero, T. Cardinal, M. Couzi, D. Furniss, A.B. Seddon, Raman gain of selected tellurite glasses for IR fibre lasers calculated from spontaneous scattering spectra, *Optical Materials.* 30 (2008) 946–951. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.05.010>.
- [26] J. de Clermont-Gallerande, S. Saito, M. Colas, P. Thomas, T. Hayakawa, New understanding of TeO₂–ZnO–Na₂O ternary glass system, *Journal of Alloys and Compounds.* 854 (2021) 157072. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157072>.
- [27] G. Guery, T. Cardinal, A. Fargues, V. Rodriguez, M. Dussauze, D. Cavagnat, P. Thomas, J. Cornette, P. Wachtel, J.D. Musgraves, K. Richardson, Influence of Hydroxyl Group on IR Transparency of Tellurite-Based Glasses, *Int J Appl Glass Sci.* 5 (2014) 178–184. <https://doi.org/10.1111/ijag.12044>.
- [28] S. Guene-Girard, J. Courtois, M. Dussauze, J.-M. Heintz, A. Fargues, J. Roger, M. Nalin, T. Cardinal, V. Jubera, Comparison of structural and spectroscopic properties of Ho³⁺-doped niobate compounds, *Materials Research Bulletin.* 143 (2021) 111451. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111451>.
- [29] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, Optical transitions and upconversion properties of Ho³⁺ doped ZnO–TeO₂ glass, *Journal of Applied Physics.* 93 (2003) 9460–9465. <https://doi.org/10.1063/1.1577817>.
- [30] C.M. Trindade, R.T. Alves, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in Ho³⁺ and Pr³⁺ doped TeO₂:ZnO glass, *Optical Materials.* 99 (2020) 109574. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109574>.

Chapitre 5

Intégration des particules dans les verres de chalcogénures

Sommaire du chapitre

1. Les verres de chalcogénure	175
1.1. Intérêt des verres de chalcogénure.....	175
1.2. Choix des compositions.....	177
1.3. Synthèse des verres de sulfure.....	178
1.4. Description structurale des verres de sulfure.	179
1.5. Transmission des verres synthétisés	181
2. Incorporation de particules $\text{YNbO}_4\text{:Ho}^{3+}$ dans la matrice Ge-Sb-S-Na	183
2.1. Influence du temps de synthèse	183
2.1.1. Synthèse des vitrocéramiques	183
2.1.2. Images optiques	186
2.1.3. Diffraction des rayons X	186
2.1.4. Cartographies de microluminescence.....	187
2.2. Influence de la température.....	191
2.2.1. Synthèse des vitrocéramiques	191
2.2.2. Images optiques	193
2.2.3. Diffraction des rayons X (bas des échantillons).....	194
2.2.4. Masses volumiques	195
2.2.5. Transmission.....	196
2.2.6. Propriétés de luminescence	196
2.3. Mélange manuel à haute température.....	197
2.3.1. Synthèse des vitrocéramiques	197
2.3.2. Images optiques	198
2.3.3. Transmission.....	199
3. Incorporation de particules $\text{YNbO}_4\text{:Ho}^{3+}$ dans la matrice Ge-As-S.....	200
3.1. Mélange à basse température	200
3.1.1. Images optiques	201
3.1.2. Diffraction des rayons X	202
3.2. Mélange manuel à haute température.....	202
3.2.1. Images optiques	203
3.2.2. Transmission.....	204
3.2.3. Cartographie de micro luminescence et micro Raman	205
4. Comparaison de la photoluminescence de l'holmium dans les vitrocéramiques issues des deux matrices de sulfure.	206
5. Discussion et conclusion	209
6. Références	211

Chapitre 5 – Incorporation des particules dans les matrices de Chalcogénures

1. Les verres de chalcogénure

Suite aux résultats de l'incorporation des particules de niobate d'yttrium dans les matrices phosphates et tellurites, nous nous sommes intéressés à la composition chimique de la matrice hôte qui est un autre paramètre important à prendre en considération pour assurer la survie des particules dans le verre en plus de la température et du temps de synthèse. En effet, il semble que les verres oxydes, que ce soit les phosphates ou les tellurites vus précédemment, ont une affinité chimique avec les particules YNbO_4 qui a pour conséquence leur dissolution rapide.

Dans l'optique d'élaborer des vitrocéramiques pour le domaine infrarouge, nous nous sommes donc intéressés à des verres non-oxydes transparents dans l'infrarouge. Ce chapitre présente l'incorporation des particules de niobate d'yttrium dans des verres de chalcogénure. Le choix de l'ion dopant s'est porté sur l'holmium, comme pour les matrices à base de tellure, de façon à étudier les propriétés d'émission dans le domaine infrarouge.

1.1. Intérêt des verres de chalcogénure

Les verres chalcogénures constituent une classe de verre composés d'au moins un élément chalcogène à savoir le soufre S, le sélénium Se, ou le tellure Te [1],[2]. Ces éléments sont souvent associés à des métalloïdes tels que le gallium, le germanium, l'arsenic ou l'antimoine. L'oxygène, bien qu'étant un élément chalcogène, ne fait pas partie de la famille classique des verres de chalcogénures et forme une classe de verre à part entière, les verres d'oxydes, qui ont des propriétés chimiques qui leur sont propres. Les verres de chalcogénures sont les homologues des verres d'oxydes dans lesquels l'ion oxygène est remplacé par un ion chalcogène (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) et les métalloïdes jouent le rôle de cation. Dans les verres chalcogénures les liaisons chimiques entre les atomes sont essentiellement covalentes pour les verres à base de soufre et de sélénium, et métalliques pour les verres à base de tellure.

En ce qui concerne les propriétés optiques, en comparaison avec les verres d'oxydes qui sont transparents dans le domaine du visible et du proche infrarouge, les verres de chalcogénures peuvent être transparents du visible jusque dans le lointain infrarouge à 25 μm , en fonction de leur composition. Comme évoqué précédemment, aux courtes longueurs d'onde, la

transmission est limitée par l'absorption optique due aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction du verre. Aux grandes longueurs d'onde, la transparence est limitée par la coupure multiphonons due aux vibrations des liaisons chimiques constituant le matériau. Les chalcogènes étant des éléments plus lourds que l'oxygène, leurs vibrations se situent à des énergies plus basses, donc à des plus grandes longueurs d'ondes que les vibrations impliquant les atomes d'oxygène plus légers. La fenêtre de transmission est d'autant plus déplacée vers les grandes longueurs d'ondes que le chalcogène est lourd. Ainsi la coupure multi-phonon sera de 11 μm pour un sulfure, de 18 μm pour un sélénure et de 25 μm pour un tellure.

Leur propriété de transparence dans l'infrarouge a rendu ces matériaux très attractifs pour le développement de composants pour l'optique. Des lentilles en chalcogénure sont par exemple intégrées dans des caméras pour l'imagerie infrarouge. Les fibres et les guides d'ondes intégrés sont adaptés à la détection optique des molécules chimiques et biologiques [3],[4]. Des fibres monomodes en chalcogénure sont par exemple développées pour la détection de molécules telles que l'eau, l'ozone et le dioxyde de carbone pouvant attester de la présence d'une vie biologique sur des exoplanètes telluriques semblables à la Terre [4]. Le projet DARWIN de l'Agence spatiale européenne (ESA) et le "Terrestrial Planet Finder" de l'agence NASA sont par exemple deux programmes de recherche dont l'objectif est de trouver des exoplanètes présentant les mêmes conditions que la Terre et capables d'accueillir la vie.

Les lasers infrarouges présentent un intérêt pour des applications comme les LIDAR et les contre-mesures militaires. Les verres de chalcogénure possèdent en effet un fort potentiel pour des applications en tant que sources infrarouges. Grâce à leur basse énergie de phonons ($\sim 200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$), par comparaison aux verres d'oxydes ($800\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$) ou de fluorures ($\sim 500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) [5], les verres de chalcogénures sont de bons candidats pour le dopage par des ions terre rare. Ces basses énergies de phonons permettent une amélioration de la luminescence des ions de terres rares intégrés dans ces matrices en limitant les désexcitations non-radiatives. Les applications dans le domaine de la photonique se sont ainsi développées avec l'ajout des terres rares comme ions dopants. Zhang *et al.* [6] ont par exemple développé des verres de chalcogénures Ga-Sb-S dopés Dy^{3+} pour les lasers dans l'infrarouge moyen. J. Ari *et al.* [7] ont synthétisé des fibres réalisées à partir des systèmes vitreux Ga-Ge-Sb-Se-S dopés aux ions Pr^{3+} et Dy^{3+} avec une luminescence dans l'infrarouge moyen correspondant à la bande d'absorption du CO_2 à 4,3 μm . Ces fibres peuvent ainsi être utilisées dans un capteur environnemental pour le stockage souterrain du CO_2 et fonctionnent de la haute à la basse concentration, jusqu'au

niveau des ppm. Enfin, l'élaboration de vitrocéramiques luminescentes s'est également développée. Des vitrocéramiques dans le système Ga-Ge-Sb-S-CsCl dopées par des ions Nd^{3+} ont été obtenues, avec des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares améliorées du fait de leur incorporation dans des nanocristaux [8]. Hubert *et al.* [9] ont quant à eux élaboré des vitrocéramiques préparées à partir d'un verre de sélénure appartenant au système $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ dopé à l'erbium pour la production de nouvelles sources laser dans la région de l'infrarouge moyen. Des intensités de luminescence jusqu'à 7 fois supérieures ont été obtenues dans les vitrocéramiques par rapport au verre initial.

1.2.Choix des compositions

Les verres d'intérêt pour l'incorporation des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ doivent être transparents dans l'infrarouge pour permettre l'émission de l'holmium recherchée dans le domaine infrarouge mais ils doivent également être transparents dans le visible afin d'élargir la gamme spectrale d'excitation et avoir accès aux longueurs d'onde d'absorption des ions Ho^{3+} dans le visible en plus des longueurs d'ondes infrarouges à 1,2 et 1,9 μm .

Ainsi, nous nous sommes intéressés à des verres de sulfure associés avec du germanium. Les verres de GeS_2 sont connus pour être de couleur jaune, cependant, ces verres sont très difficiles à obtenir et présentent une tendance à la cristallisation. Des systèmes ternaires ont ainsi été explorés au sein du groupe de recherche sur des compositions contenant du soufre et du germanium, associés avec de l'antimoine ou de l'arsenic.

Le système ternaire Ge-Sb-S a été beaucoup étudié au sein du groupe de recherche notamment pour ses propriétés d'optique non linéaire obtenues grâce au procédé de poling thermique [10],[11]. Antoine Lepicard, a étudié différentes compositions appartenant à ce système en faisant varier le rapport Ge/S [12]. À partir de ses résultats, nous avons choisi la composition $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopée avec 1 mol% de Na_2S . Elle présente une température de transition vitreuse T_g de 314°C , intermédiaire entre les T_g des verres phosphate (350°C) et tellurite TZN (285°C) présentés précédemment. L'ajout de sodium permet d'abaisser la T_g qui est à l'origine de 355°C . La présence d'antimoine dans la composition permet d'améliorer la stabilité du verre. La fenêtre de transmission de cette composition s'étend de 550 nm à 11,5 μm .

Matthieu Chazot a quant à lui étudié différentes compositions appartenant au système Ge-As-S [13] nous avons sélectionné la matrice $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$. Cette composition présente une température de transition vitreuse T_g de 353°C . Sa fenêtre de transmission s'étend de 525 nm à

11,5 μm . Elle a également été sélectionnée car elle est adaptée pour réaliser des fibres optiques [13].

Les deux compositions sélectionnées possèdent ainsi des concentrations molaires en Germanium et en Soufre identiques. Le troisième élément, antimoine ou arsenic, est également ajouté avec une concentration identique de 10 % molaire. Il sera ainsi possible de comparer leur structure ainsi que leurs propriétés optiques.

Après incorporation des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$, les vitrocéramiques obtenues pourraient ainsi être utilisées pour réaliser du poling thermique ou des fibres optiques luminescentes.

1.3. Synthèse des verres de sulfure

En raison de la nature des éléments qui composent les verres chalcogénures, il n'est pas possible de réaliser les synthèses dans des creusets en platine ou en or comme pour les verres oxydes présentés dans les chapitres précédents. Premièrement car le soufre (S) s'évapore à 444 °C et l'arsenic (As) se sublime à 613 °C. La sublimation est le passage de l'état solide à l'état gazeux sans passage par l'état liquide. L'arsenic n'a pas de point de fusion à pression atmosphérique. Il est donc difficile de former un liquide dans des conditions standards. Deuxièmement, une synthèse en creuset induirait une oxydation des éléments. La synthèse doit donc s'effectuer dans des systèmes fermés. Pour cela, la silice constitue un matériau de choix pour la synthèse des verres chalcogénures, grâce à sa très haute température de fusion (~ 1710 °C) et sa capacité à être modelée pour obtenir des ampoules de synthèse.

Seule la composition $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ a été réalisée au laboratoire. La composition $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ a quant à elle été synthétisée au CREOL (College of Optics and Photonics) à Orlando en Floride dans le cadre d'une collaboration avec Dr. Matthieu Chazot et Pr. Kathleen Richardson.

La première étape consiste à introduire les éléments, sous forme native, dans l'ampoule de silice. Cette étape se fait dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'azote, afin d'éviter toute contamination d'hydrogène, d'eau ou d'oxygène provenant de l'air extérieur pour obtenir un verre pur. L'ampoule de synthèse est ensuite scellée sous vide (10^{-2} mbar) avec une torche oxygène/méthane.

L'ampoule contenant les précurseurs est ensuite introduite dans un four tubulaire à bascule à température ambiante. Une rampe de 1°C/min est appliquée pour que l'augmentation de la température dans le four soit graduelle afin d'éviter que la pression n'augmente trop vite dans l'ampoule de synthèse et qu'elle se brise à cause du soufre présent en grande quantité et

également pour permettre une meilleure réaction des éléments. L'homogénéisation du mélange se fait ensuite pendant 12h à 850°C. Le four bascule avec un angle de 90°C avec 6 bascules/min.

Une fois l'homogénéisation terminée, le four est placé à la verticale et la température est abaissée jusqu'à la température de trempe du verre (750°C). L'ampoule est ensuite récupérée et trempée rapidement dans l'eau pour la trempe thermique.

Puis, le verre est placé dans un four de recuit à une température 10°C en-dessous de la T_g pendant 6h, afin d'atténuer les contraintes mécaniques liées à la trempe. Le verre recuit est ensuite sorti de l'ampoule, découpé et poli selon les besoins expérimentaux. La découpe des verres est effectuée avec une scie diamantée. Le polissage des échantillons s'effectue quant à lui avec une polisseuse utilisant différents disques abrasifs en carbure de silicium ayant des granulométries différentes (grit 400 à 4000). Les verres obtenus sont présentés sur la Figure 1.

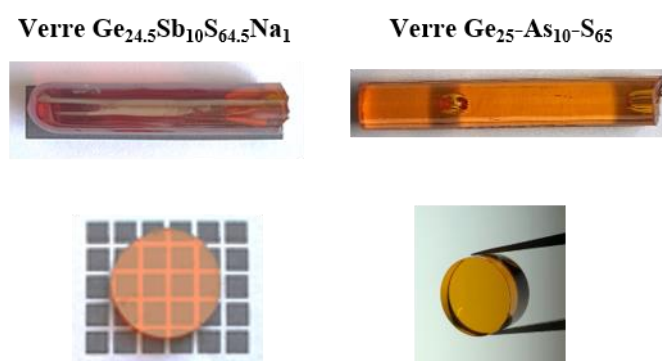


Figure 1. Photos des verres synthétisés : barreaux de verres obtenus à la suite de la synthèse et disques découpés et polis pour les caractérisations.

A noter que le protocole présenté ici n'est pas constitué de procédés de purification additionnels. De plus, entre le moment où l'ampoule est sortie de la boîte à gants et celui où elle est placée sous vide, il est envisageable que les réactifs soient en contact avec de l'air pour une courte durée. Le protocole choisi ici n'est donc pas optimal d'un point de vue de la purification.

1.4. Description structurale des verres de sulfure.

La structure des deux verres a été étudiée par plusieurs auteurs [11],[12],[13], [14]. Ces études ont montré que dans les deux verres de chalcogénures sélectionnés, le germanium est relié à 4 atomes de soufre formant un tétraèdre dans lequel il occupe le centre. L'antimoine et l'arsenic sont quant à eux reliés à trois atomes de soufre formant eux aussi des tétraèdres mais dans lesquels ils occupent un des sommets. L'antimoine et l'arsenic se retrouvent ainsi au sommet

d'une pyramide à base triangulaire [13]. D'après Lucovsky *et al.*[14], les différents polyèdres sont connectés par des atomes S pontants.

Lorsqu'ils sont seuls, les chalcogènes tels que le soufre, le sélénium ou le tellure, peuvent former de longues chaînes ou des anneaux formant un système uni- ou bidimensionnel. Les métalloïdes comme le germanium, l'antimoine et l'arsenic vont quant à eux avoir tendance à réticuler le réseau en présence de chalcogènes. L'antimoine et l'arsenic étant reliés à trois atomes, ils vont former des feuillettes avec une réticulation en deux dimensions. Le germanium quant à lui va réticuler la matrice dans les trois dimensions.

Afin de vérifier la structure des verres $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ et $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{65}$ synthétisés dans le cadre de ce travail, les spectres Raman des deux verres ont été enregistrés avec une source laser à 785 nm et sont présentés sur la Figure 2.

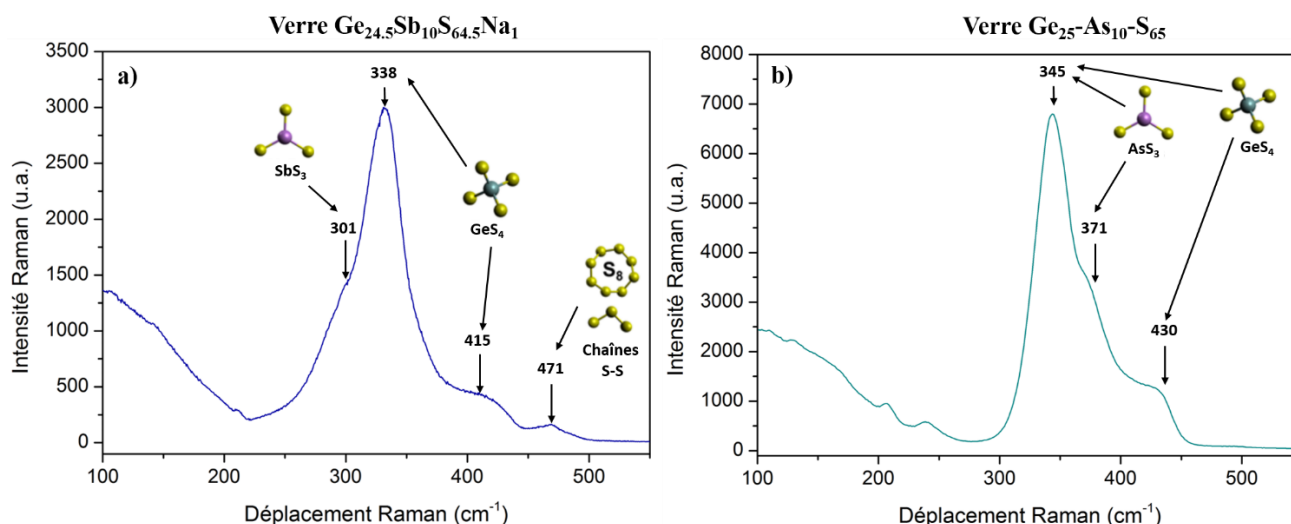


Figure 2. Spectres Raman des verres sulfures obtenus : (a) $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ et (b) $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{65}$.

Pour les deux verres, la principale bande vibrationnelle qui se situe autour de 340 cm^{-1} et la bande autour de 420 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'étirement des liaisons symétriques Ge-S dans les tétraèdres GeS_4 qui partagent leur sommet (deux tétraèdres reliés par un pont de soufre $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$). En effet, les tétraèdres peuvent être connectés de deux façons différentes : soit par les sommets, soit par les arrêtes, comme représenté sur la Figure 3. Plus la quantité de connexions par les sommets est grande, plus l'intensité de la bande autour de 420 cm^{-1} augmente [15]. Cette bande étant plus intense dans le verre contenant de l'arsenic, cela signifie que dans ce verre, il y a plus de tétraèdres GeS_4 par les sommets que dans le verre contenant de l'antimoine.

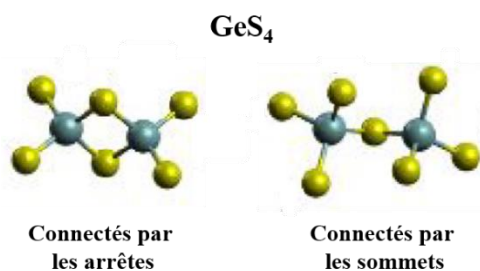


Figure 3. Les deux types de connexion des tétraèdres GeS₄ dans les verres étudiés [11].

Pour le verre contenant de l'antimoine, un petit épaulement est observé au niveau de la bande principale, autour de 301 cm⁻¹, et est associé aux modes d'étirement des liaisons Sb-S dans les pyramides SbS₃. Pour le verre contenant de l'arsenic, cet épaulement au niveau de la bande principale se situe à 371 cm⁻¹ et est associé aux pyramides trigonales AsS₃. Le déplacement de l'épaulement de 301 à 371 cm⁻¹ est lié au numéro atomique de l'arsenic ($Z=32$) qui est plus petit que celui de l'antimoine ($Z=51$). L'arsenic étant plus léger, ses vibrations sont situées à plus haute fréquence que les vibrations de l'antimoine. Il est assez difficile de clairement distinguer la bande vibrationnelle associée aux tétraèdres GeS₄ et la bande vibrationnelle associée aux pyramides trigonales SbS₃ ou AsS₃ puisqu'elles se produisent à la même fréquence [16]. On peut cependant confirmer l'environnement tétraédrique du germanium et l'environnement pyramidal de l'antimoine et de l'arsenic dans les verres synthétisés.

La bande autour de 471 cm⁻¹ est quant à elle liée aux liaisons S-S. Elle est observée uniquement pour le verre contenant de l'antimoine et indique donc une légère sur-stoechiométrie pour ce verre. Le verre contenant de l'arsenic est quant à lui soit stoechiométrique soit légèrement sous-stoechiométrique puisqu'il ne présente pas de bande vibrationnelle autour de 471 cm⁻¹. La sous-stoechiométrie du verre entraînerait la formation de liaisons métalliques Ge-Ge ou Ge-As qui seraient associées à des bandes vibrationnelles autour de 200 cm⁻¹ [12]. Sur le spectre Raman du verre contenant de l'arsenic, il est possible d'observer de petites bandes entre 200 et 250 cm⁻¹. Cependant elles sont de faible intensité ; on peut donc considérer que le verre obtenu est plutôt stoechiométrique.

On a donc des structures similaires pour les deux verres préparés.

1.5. Transmission des verres synthétisés

Les propriétés optiques des verres ont été étudiées par spectroscopie de transmission visible et infrarouge. Comme le montre la Figure 4(a) ci-dessous, les deux verres synthétisés ont des

fenêtres de transparences similaires sont transparents de 525 à 11500 nm pour le verre contenant de l'arsenic, et de 555 nm à 11400 nm pour le verre contenant de l'antimoine.

Les spectres montrent plusieurs absorptions dans l'IR qui sont liées à des impuretés communes dans les verres de chalcogénure préparés sans purification supplémentaire. La bande autour de 4000 nm (2500 cm^{-1}) peut être attribuée aux modes vibrationnels d'étirement S-H. Une bande plus petite est observée autour de 4240 nm (2359 cm^{-1}) et pourrait être liée à H_2S . La petite bande à 4920 nm (2032 cm^{-1}) est attribuée aux groupements Ge-H. Les bandes aux alentours de 2900 nm ($3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) et 6250 nm (1600 cm^{-1}) sont liées à la présence de modes vibrationnels OH dénotant la présence d'eau ou d'hydroxyle dans le verre. La bande entre 7610 et 7870 nm ($1270\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$) est quant à elle attribuée aux complexes S-O et la bande à 9075 nm (1110 cm^{-1}) aux liaisons As-O [13],[12].

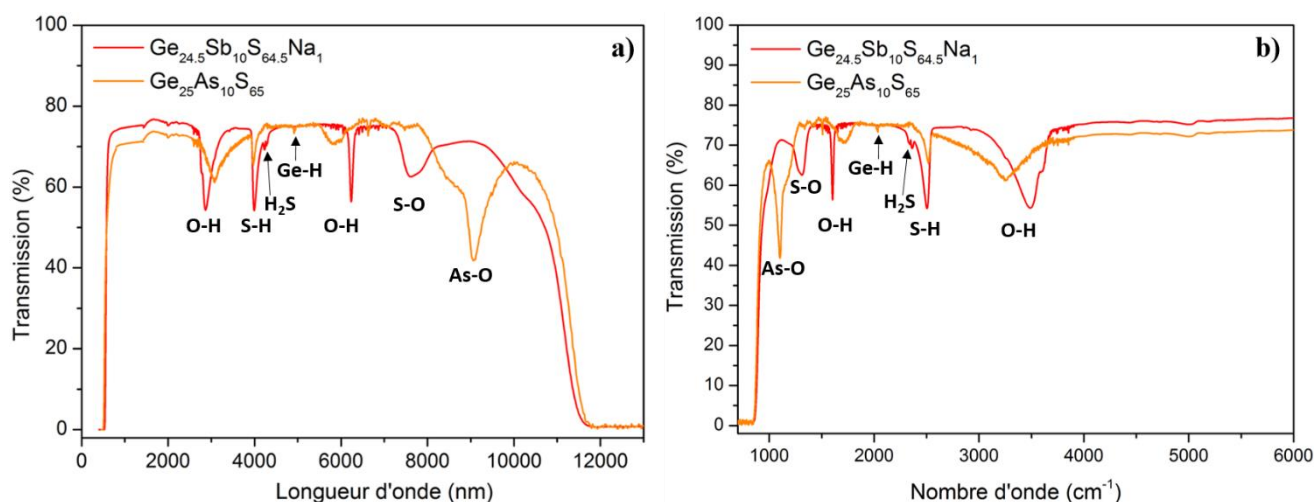


Figure 4. Spectres de transmission des deux matrices vitreuses de chalcogénures en longueur d'onde (a) et en nombre d'onde jusqu'à 6000 cm^{-1} (b).

La transparence aux courtes longueurs d'onde est également un paramètre essentiel à prendre en compte pour pouvoir exciter l'ion holmium. La Figure 5 montre les spectres d'émission des deux verres dans le visible jusqu'à 800 nm ainsi que le spectre d'excitation de l'holmium dans les particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$. Contrairement aux verres tellurites étudiés au chapitre précédent qui possédaient une fenêtre de transmission permettant d'exciter l'holmium pratiquement au niveau de toutes ses longueurs d'ondes d'excitation et notamment au niveau de la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6, ^5\text{F}_1$ la plus intense (à 450 nm), l'absorption des verres de chalcogénure dans le visible limite les possibilités d'excitation de l'holmium.

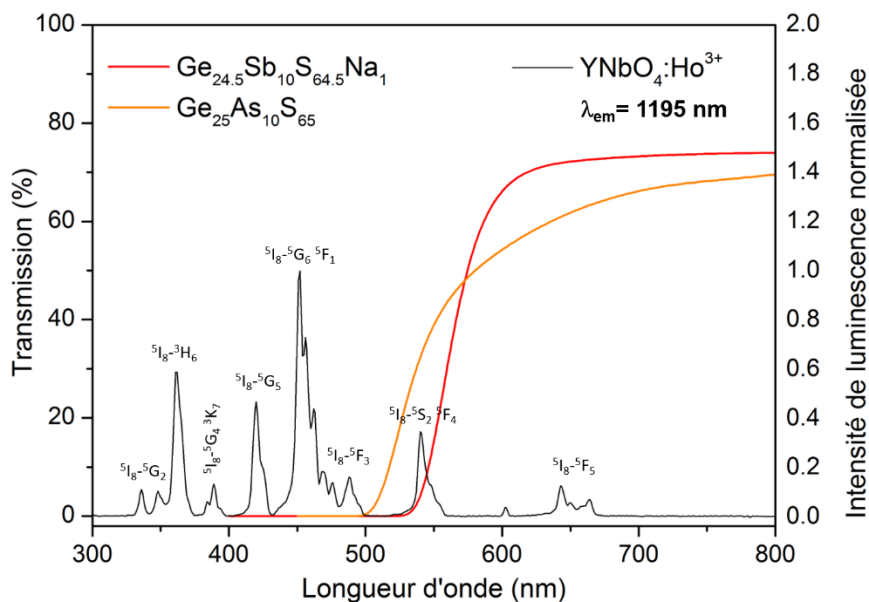


Figure 5. Spectres de transmission des deux matrices vitreuses de chalcogénures dans le visible et spectre d'excitation des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$.

La fenêtre de transparence du verre contenant de l'arsenic permet d'exciter l'holmium au niveau de deux transitions : la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ à 541 nm et la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ aux alentours de 650 nm. L'absorption à 541 nm étant plus efficace, la luminescence de l'holmium à 1195 nm sera optimisée avec cette longueur d'excitation. En revanche, le verre contenant de l'antimoine absorbe au niveau de cette transition de l'holmium $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ à 541 nm. Il est donc possible que la matrice contenant de l'arsenic soit plus optimale pour exciter l'holmium et ainsi maximiser son émission infrarouge à 1195 nm et 2000 nm. Les vitrocéramiques obtenues à partir des deux verres seront comparées en photoluminescence à la fin du chapitre.

2. Incorporation de particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ dans la matrice Ge-Sb-S-Na

Trois paramètres ont été étudiés pour l'incorporation des particules dans la matrice Ge-Sb-S-Na : le temps de synthèse, la température et le procédé de mélange.

2.1. Influence du temps de synthèse

2.1.1. Synthèse des vitrocéramiques

De la même façon que pour les matrices précédentes, la synthèse des vitrocéramiques se fait à partir d'un mélange de verre broyé avec une concentration de 2 % massique de particules cristallisées $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2% mol en Ho^{3+}) traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h. Le mélange est inséré dans un tube en silice en boîte à gants et le tube est scellé sous vide. Un exemple de tube obtenu est présenté sur la Figure 6.



Figure 6. Tube de synthèse en silice contenant le mélange de verre broyé et de particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$. Afin de déterminer la température minimale possible pour la synthèse des vitrocéramiques, un premier test a été réalisé en insérant le tube contenant le verre et les particules dans un four traditionnel en augmentant la température jusqu'à la fusion du verre. La température minimale pour pouvoir mélanger facilement le verre fondu et les particules a été déterminée comme étant 775°C .

Suite aux précédents résultats sur l'incorporation des particules dans les matrices phosphates et tellurites qui ont montré une rapide dissolution des particules en moins de 6 minutes nous sommes dans un premier temps partis sur une optique de réaliser de nouveau des paliers de températures courts dans le cas d'une éventuelle dissolution des particules. Cependant, il n'était pas possible de faire des paliers aussi courts que pour les précédentes matrices (2, 4 et 6 minutes). Le palier minimal pour permettre au verre de fondre avec les particules à 775°C est de 5 minutes. En raison des paliers relativement courts et de la nécessité de réaliser la trempe rapidement après le palier, les tubes n'ont pas été insérés dans un four tubulaire à bascule qui nécessite plus de temps. Deux matériaux ont donc été élaborés en utilisant un four traditionnel à 775°C pendant 5 et 10 minutes pour la fusion. Le tube a été mélangé doucement avec une pince juste avant de le tremper dans l'eau et de recuire le verre à 304°C ($T_g - 10^\circ\text{C}$) pendant 3h. Les deux matériaux obtenus, découpés et polis sont présentés sur la Figure 7.



Figure 7. Matériaux obtenus après la synthèse à 775°C dans un four traditionnel.

L'opacité des matériaux obtenus laissant présager la survie des particules dans le verre, nous avons décidé de réaliser des paliers plus longs et d'utiliser le four à bascule afin de favoriser le mélange homogène des particules dans le verre et ainsi obtenir une meilleure dispersion et augmenter la transparence des matériaux.

Deux nouveaux tubes ont ainsi été placés dans le four tubulaire à bascule à 775°C et laissés pendant 30 minutes et 60 minutes respectivement. Puis les tubes ont été trempés dans l'eau sans

homogénéisation supplémentaire autre que celle induite par le four à bascule, puis recuits à 304°C pendant 3h. Une photo du matériau obtenu après un palier de 60 minutes à 775°C est montré sur la Figure 8



Figure 8. Photo du matériau synthétisé à 775°C pendant 1h dans le four à bascule.

On observe une inhomogénéité dans le matériau obtenu avec une zone claire au niveau du haut du tube et une zone sombre dans le bas du tube. Le même résultat a été observé avec le palier de 30 minutes mais non illustré ici.

Tous les matériaux ont ensuite été découpés et polis pour les caractérisations (Figure 9). Pour l'échantillon avec un palier de 60 minutes, deux échantillons ont été préparés pour comparaison : un disque a été découpé dans la partie haute du tube et un disque dans la partie basse du tube (zone sombre).

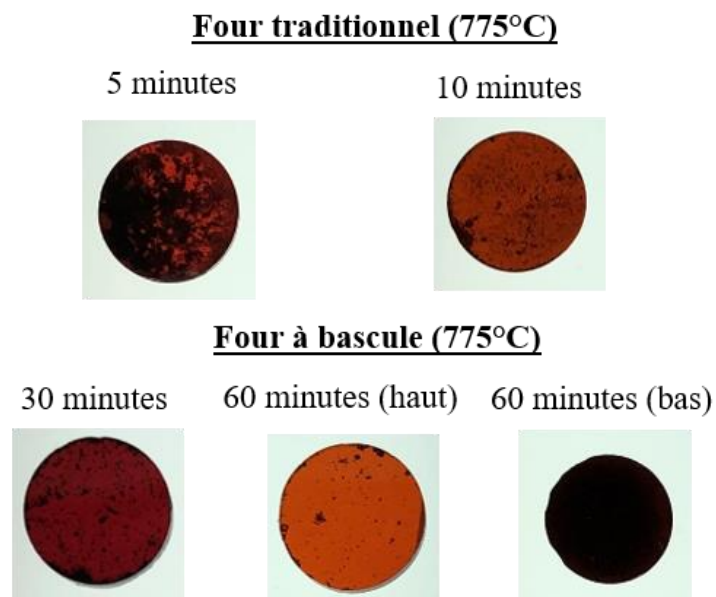


Figure 9. Echantillons obtenus à 775°C pendant différents paliers après découpage et polissage.

2.1.2. Images optiques

Les images prises au microscope optique en transmission des matériaux obtenus sont présentées sur la Figure 10. On observe de fortes inhomogénéités dans les matériaux, en particulier pour les matériaux synthésés pendant 5 et 10 minutes. Pour le palier de 30 minutes, l'échantillon révèle des zones sombres entre de 50 et 150 μm . Pour le palier de 60 minutes, comme attendu, il y a une très grande différence entre le haut de tube plutôt transparent qui révèle des zones sombres d'environ 50 μm et le bas du tube qui est presque totalement opaque.

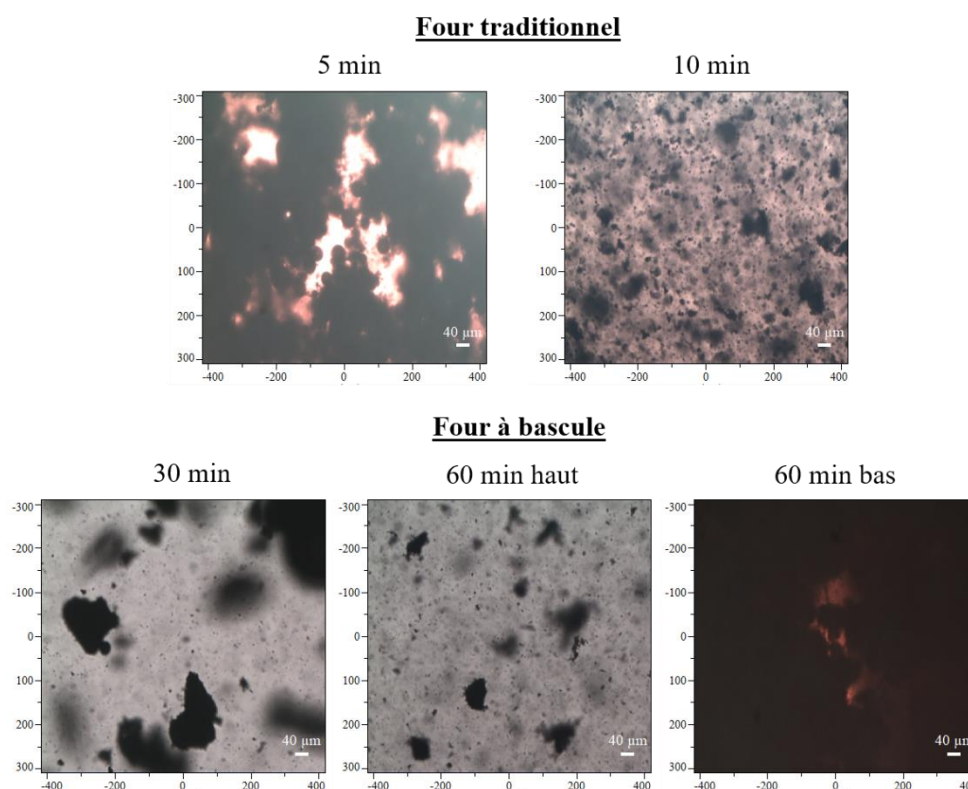


Figure 10. Images optiques (objectif 10x) des matériaux obtenus à 775°C avec un palier de 5 à 60 minutes. Pour l'échantillon mélangé pendant 60 minutes, une image du haut du tube et une image du bas du tube sont représentées.

2.1.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour vérifier la nature vitreuse des matériaux, la présence des particules $\text{YNbO}_4 \cdot \text{Ho}^{3+}$ et l'existence potentielle d'une phase cristalline supplémentaire. Les diffractogrammes des matériaux obtenus sont rassemblés sur la Figure 11. Les matériaux sont principalement amorphes. Une faible signature de la phase YNbO_4 monoclinique est détectée pour les paliers les plus courts (5 et 10 minutes). Pour les paliers les plus longs (30 et 60 minutes), les particules ne sont pas détectées. En revanche dans la partie basse du tube pour le palier de 60 minutes, la phase YNbO_4 monoclinique est clairement

détectée confirmant la sédimentation des particules pour les matériaux synthétisés dans le four à bascule. On ne peut donc pas écarter à ce stade la présence de particules de taille réduite en faible concentration dans la zone haute du tube qui ne seraient pas détectées en raison de la limite de la sensibilité de la DRX avec une concentration de 2% massique de particules dans le verre. Aucune autre phase cristalline n'a été détectée, le procédé n'a pas induit de cristallisation de la matrice vitreuse.

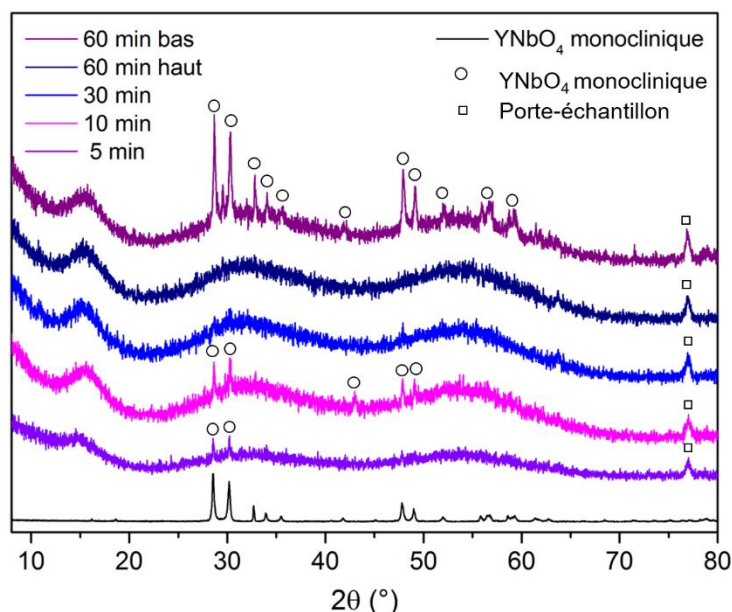


Figure 11. Diffractogrammes des matériaux synthétisés à 775°C de 5 à 60 minutes comparés au diffractogramme des rayons X des particules YNbO₄ (JCPDS 00-023-1486).

2.1.4. Cartographies de microluminescence

La spectroscopie de microluminescence a de nouveau été utilisée pour déterminer l'environnement local de l'holmium (cristallisé ou amorphe) et leur distribution spatiale dans le matériau. En utilisant une excitation laser à 660 nm, il est possible d'obtenir des cartographies de luminescence de Ho³⁺ dans la gamme infrarouge 1150-1250 nm qui correspond à la transition $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$.

Les cartographies de luminescence des matériaux synthétisés à 775°C obtenues avec un objectif 10x (taille du spot : 32,3 μm) sont réunies sur la Figure 12. Chaque cartographie a été enregistrée sur une zone d'environ 340x260 μm avec un incrément de 10 μm entre pixel et compte environ 880 spectres.

L'échantillon avec un palier de 30 minutes présente des intensités de luminescence plus faible, ceci est dû au fait que l'échantillon analysé a été coupé dans la partie haute du tube. Cette zone devait être moins riche en particules.

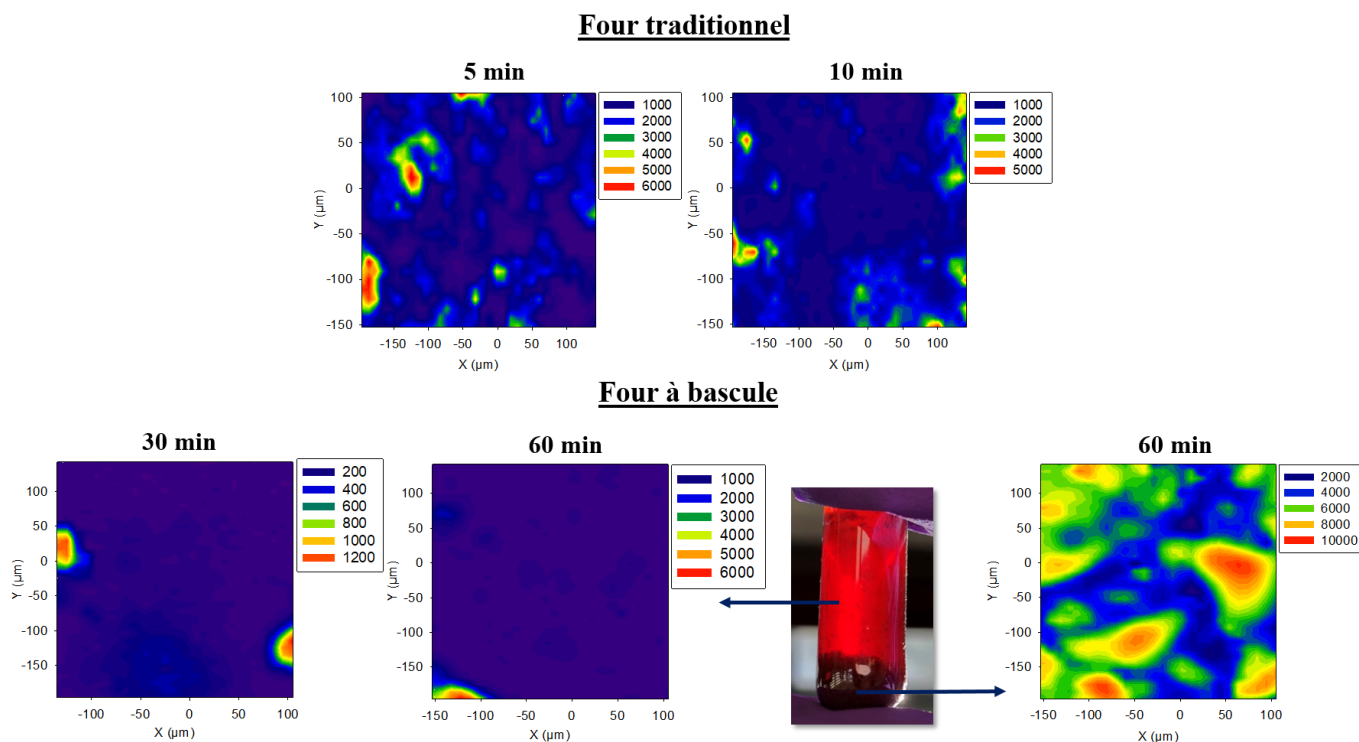


Figure 12. Cartographies des matériaux synthétisés à 775°C obtenues avec l'objectif 10x.

Pour l'échantillon préparé avec un palier de 1h à 775°C, deux cartographies ont été réalisées à partir de deux échantillons différents du matériau obtenu : un échantillon du haut du tube et un échantillon du bas du tube. Les cartographies obtenues révèlent une intensité de luminescence de l'holmium dans le bas du tube 1,7 fois plus intense que l'intensité de luminescence du haut du tube avec des maxima d'émission de 10 000 u.a. pour le bas du tube et 6 000 u.a. pour le haut du tube, ainsi que des intensités d'émission plus intenses en moyenne sur la zone sondée du bas du tube. Ceci confirme la sédimentation des particules au fond du tube pour les matériaux élaborés dans le four à bascule.

Pour tous les matériaux obtenus, chaque pixel des cartographies est associé à un spectre de l'holmium en environnement cristallisé avec différentes intensités, aucun spectre amorphe n'a été détecté. La Figure 13 réunit, à titre d'exemple, différents spectres d'émission de l'holmium, avec différentes intensités, issus de la cartographie du matériau avec un palier de 60 minutes à 775°C (haut du tube). Ces spectres sont superposés au spectre d'émission des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ et du verre dopé à l'holmium qui a également été synthétisé pour comparaison. A noter que ces deux spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Fluorolog3 tandis que les spectres issus des cartographies ont été enregistrés sur un spectromètre LabRAM HR-800. La différence de résolution spectrale sur le spectromètre Fluorolog3 a pour effet un léger

élargissement du signal des particules (en pointillé rose) ainsi qu'une moins bonne définition des pics d'émission.

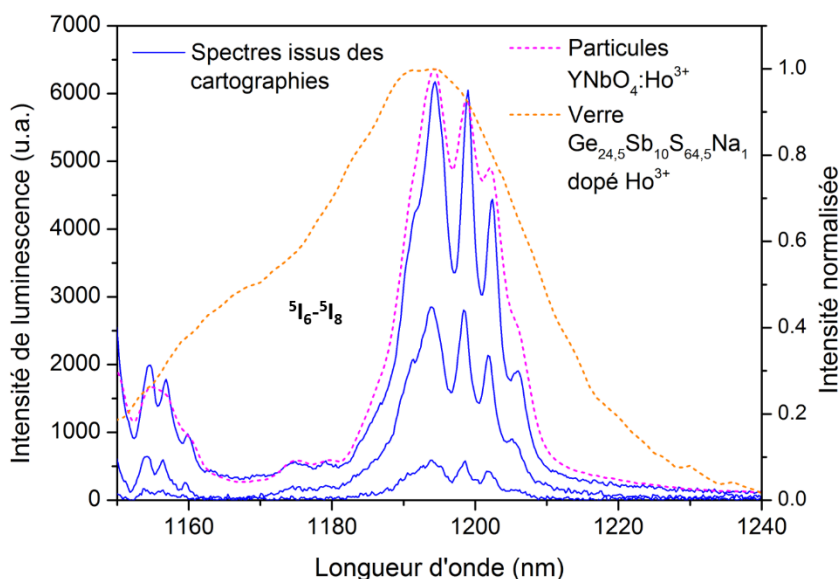


Figure 13. Différents spectres d'émission de l'holmium issus de la cartographie du matériau avec un palier de 60 minutes à 775°C superposés au spectre d'émission des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ et du verre dopé à l'holmium ($\lambda_{\text{exc}}=445$ nm).

Aucun spectre d'émission de l'holmium en environnement amorphe n'a été détecté jusqu'à 1h à 775°C, laissant supposer qu'il n'y a pas eu de dissolution des particules. Cependant, aucun spectre sans réponse des particules n'a non plus été détecté, ce qui laisserait supposer que les particules sont présentes sur toutes les zones sondées à différentes concentrations.

Ainsi pour améliorer la réponse spatiale et confirmer qu'il n'y a pas eu de dissolution des particules (pas d'émission de l'holmium en environnement amorphe), nous avons changé d'échelle et de nouvelles cartographies ont été réalisées avec l'objectif 100x (taille du spot : 8,9 μm), ces cartographies sont réunies sur la Figure 14. Chaque cartographie a été enregistrée sur une zone de 20 μm^2 avec un incrément de 2 μm entre pixel et compte 441 spectres.

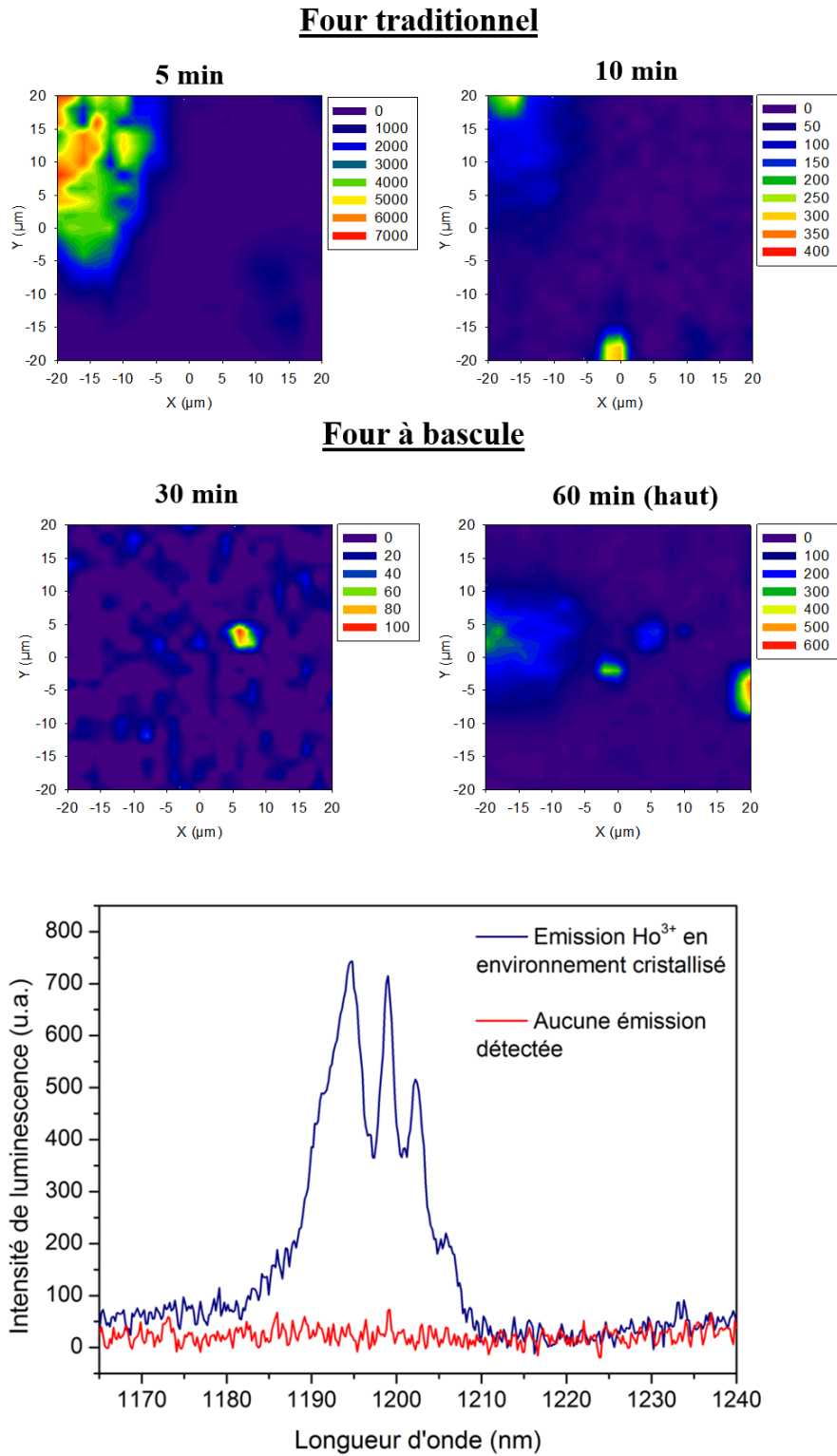


Figure 14. Cartographies des matériaux synthétisés à 775°C obtenues avec l'objectif 100x et spectres issus de la cartographie du matériau avec un palier de 60 minutes à 775°C.

Avec l'objectif 100x, chaque pixel des cartographies est associé soit à un spectre de l'holmium en environnement cristallisé soit à un spectre qui ne présente aucune émission. Aucun spectre de l'holmium en environnement amorphe n'a été détecté. Un exemple des spectres obtenus pour l'échantillon élaboré pendant 60 minutes est présenté sur la [Figure 14](#). Ainsi, la présence de spectres avec aucune émission de l'holmium couplée à des spectres présentant uniquement l'holmium en environnement cristallisé indique qu'aucune dissolution des particules n'est détectée même après que le mélange ait passé 60 minutes à 775°C.

Le traitement spectral, basé sur des spectres normalisés, réalisé sur les matériaux phosphates et tellurites consistant à soustraire un spectre d'émission de l'holmium en environnement amorphe pour obtenir une cartographie révélant l'environnement de la terre rare n'a pas été appliqué pour les verres chalcogénures puisqu'aucun spectre amorphe n'a été détecté. Cependant, ce traitement n'est pas nécessaire ici car grâce à la meilleure résolution spatiale des cartographies obtenues avec l'objectif 100x, il est possible de distinguer les particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ et le verre avec la différence spectrale : spectre d'émission pour les particules et aucune réponse pour le verre, comme illustré sur la [Figure 14](#). On peut ainsi observer des particules de l'ordre de 5 à 15 μm sur les cartographies.

Les particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ ont donc été incorporées avec succès au verre $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$, aucune dissolution n'a été détectée même après 1 heure de mélange à 775°C. Il semblerait donc que cette matrice chalcogénure soit plus adaptée pour l'intégration des particules de niobate d'yttrium. Cependant, la technique de synthèse dans le four à bascule présente le désavantage de devoir laisser le four à la verticale pendant plusieurs secondes (~50 secondes) pour pouvoir sortir le tube et tremper le verre, ce qui a pour conséquence la sédimentation des particules les plus grosses au fond du tube de synthèse.

2.2. Influence de la température

Dans le but d'éviter la sédimentation des particules au fond du tube et d'améliorer leur dispersion dans le verre, nous avons élaboré de nouveaux matériaux en abaissant la température avant la trempe afin d'augmenter la viscosité du verre. Trois températures ont été appliquées : 750°C, 700°C et 650°C.

2.2.1. Synthèse des vitrocéramiques

La préparation des tubes de synthèse est la même que précédemment : le mélange de verre broyé avec une concentration de 2 % massique de particules cristallisées $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2% mol

en Ho^{3+}) traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h est inséré dans un tube en silice en boîte à gants et le tube est scellé sous vide. Le tube contenant le mélange est ensuite placé dans le four tubulaire à bascule pour la synthèse. Le cycle thermique appliqué pour les trois matériaux avec trois températures de trempe différentes est représenté sur la Figure 15.

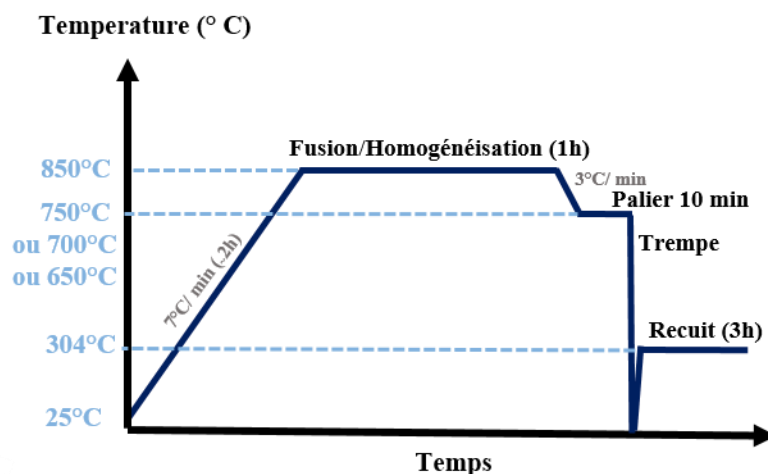


Figure 15. Cycle thermique appliqué pour la synthèse des matériaux.

Le verre est d'abord porté à fusion jusqu'à 850°C et laissé cette température pendant 1h pour homogénéiser le mélange. Puis la température est abaissée à 750°C , 700°C ou 650°C pour augmenter la viscosité du verre pendant le mélange. Une fois la température cible atteinte, un palier de 10 minutes est appliqué pendant lequel le four est toujours en bascule. Le four est ensuite positionné la verticale et le tube est sorti le plus rapidement possible pour être trempé afin de limiter la sédimentation des particules au fond du tube. Le temps pendant lequel le tube était à la verticale avant d'être trempé a été chronométré : 49 secondes pour 750°C , 53 secondes pour 700°C et 39 secondes pour 650°C . Des photos des matériaux obtenus sont présentés sur la Figure 16. Deux photos de chaque matériau ont été prises avec deux luminosités différentes.

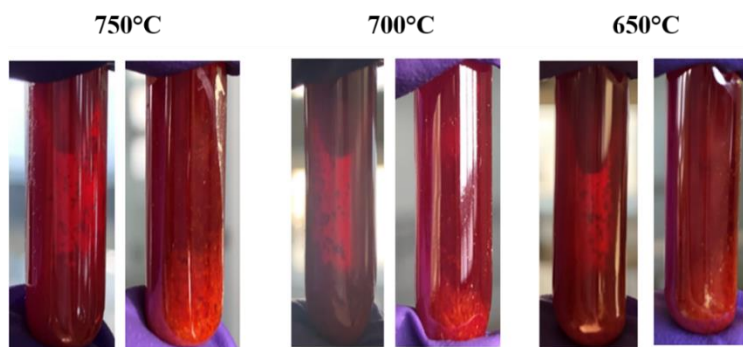


Figure 16. Photos des matériaux synthétisés de 750°C à 650°C .

Malgré la diminution de la température, les photos révèlent de nouveau une sédimentation des particules au fond du tube. Cependant, en comparaison avec la photo de la synthèse précédente (775°C/1h), il semble ici que la sédimentation soit moins forte ; des agrégats de particules sont clairement visibles dans les parties hautes des tubes. Ce qui n'était pas observé sur la photo de la synthèse précédente (Figure 8).

Les barreaux obtenus après le recuit ont été découpés. Deux échantillons de chaque matériau ont été polis pour les caractérisations : un disque dans la partie haute et un disque dans la partie basse pour les comparer (Figure 17).

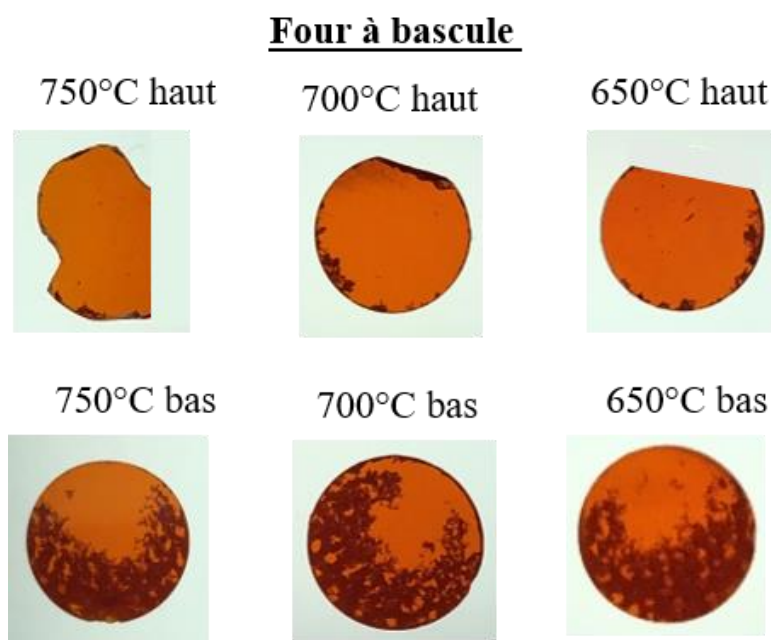


Figure 17. Photos des échantillons synthétisés de 750°C à 650°C issus du haut et du bas du matériau. Les photos des échantillons montrent que les particules sont majoritairement présentes dans la partie basse des disques. Ceci est dû à la position du four juste avant la trempe qui était incliné d'un côté pour sortir le tube. Les particules se sont donc déposées de ce côté. Ainsi, la bascule en continue ne permet pas d'éviter la sédimentation des particules dans le fond du tube et sur le côté penché.

2.2.2. Images optiques

Les images prises au microscope optique en transmission des matériaux obtenus sont présentées sur la Figure 18. Dans les parties hautes des barreaux, on peut observer des petits agrégats de particules ainsi que quelques agrégats de l'ordre de 50-100 μm . Dans les parties basses des barreaux, on observe de nombreux agrégats allant jusqu'à 200 μm .

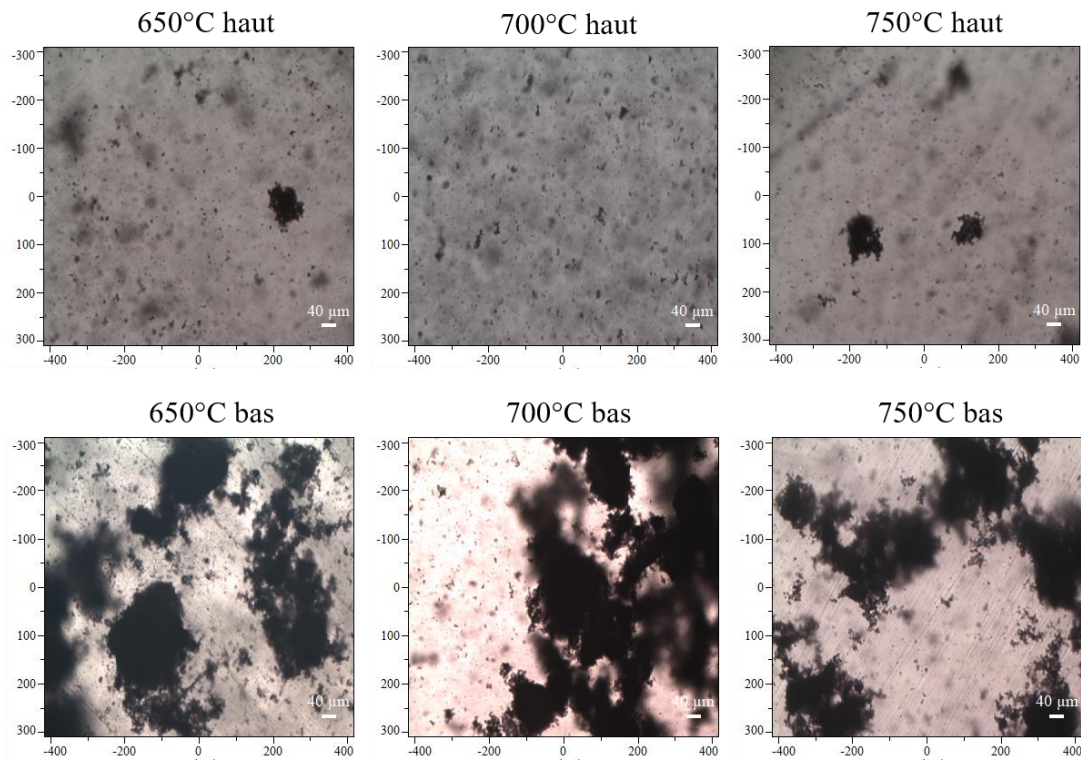
Four à bascule

Figure 18. Images optiques (objectif 10x) des matériaux synthétisés de 750°C à 650°C, dans le haut et dans le bas des tubes.

2.2.3. Diffraction des rayons X (bas des échantillons)

La diffraction des rayons X a été réalisée pour vérifier la nature vitreuse des matériaux, la présence des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ et l'existence potentielle d'une phase cristalline supplémentaire. Les diffractogrammes des échantillons sont rassemblés sur la Figure 19. Les matériaux sont amorphes et la phase YNbO_4 monoclinique est clairement détectée pour les trois matériaux. Aucune autre phase cristalline n'a été détectée, le procédé n'a pas induit de cristallisation de la matrice vitreuse.

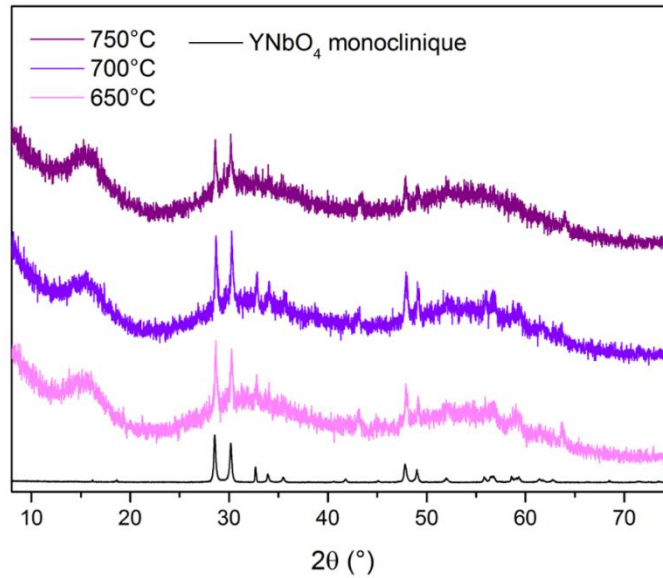


Figure 19. Diffractogrammes des matériaux synthétisés entre 750°C et 650°C (parties basses des barreaux).

2.2.4. Masses volumiques

Les masses volumiques des matériaux obtenus ont été mesurées et sont rassemblées sur la Figure 20. Les échantillons découpés dans les parties hautes des tubes présentent des masses volumiques similaires à celles du verre non dopé et du verre dopé à l'holmium (0,25% molaire), de l'ordre de 3,12 g/cm³. Une légère augmentation de la masse volumique est observée pour les échantillons découpés dans les parties basses des tubes (3,17 g/cm³) en raison de la concentration en particules plus importante. La densité des particules YNbO₄ monoclinique étant de 5,32 g/cm³ [17].

Verres Ge_{24,5}Sb₁₀S_{64,5}Na₁	Masse volumique (g/cm³) ±0.01
Non dopé	3,11
Dopé holmium (0,25 %mol)	3,11
Vitrocéramiques (température de synthèse)	
Parties hautes des tubes	
650°C	3,13
700°C	3,13
750°C	3,13
Parties basses des tubes	
650°C	3,18
700°C	3,17
750°C	3,17

Figure 20. Masses volumiques des matériaux obtenus et des verres non dopé et dopé holmium.

2.2.5. Transmission

Les spectres de transmission des matériaux sont présentés sur la Figure 21 et indiquent que la fenêtre de transmission s'étend de 525 nm à 12000 nm pour tous les échantillons. Les absorptions observées dans l'infrarouge sont les mêmes que celles identifiées précédemment pour le verre non dopé, elles sont liées à des impuretés : S-H (4000 nm), H₂S (4240 nm), OH (2900 nm et 6250 nm), S-O (7610 et 7870 nm).

Comme attendu, les transmissions sont nettement meilleures dans les parties hautes de barreaux avec des valeurs de 52% pour 650°C, 66% pour 700°C et 67% pour 750°C à 5000 nm pour les parties hautes et des valeurs de 31% pour 650°C, 29% pour 700°C et 42% pour 750°C en raison de la concentration plus importante de particules dans ces derniers échantillons.

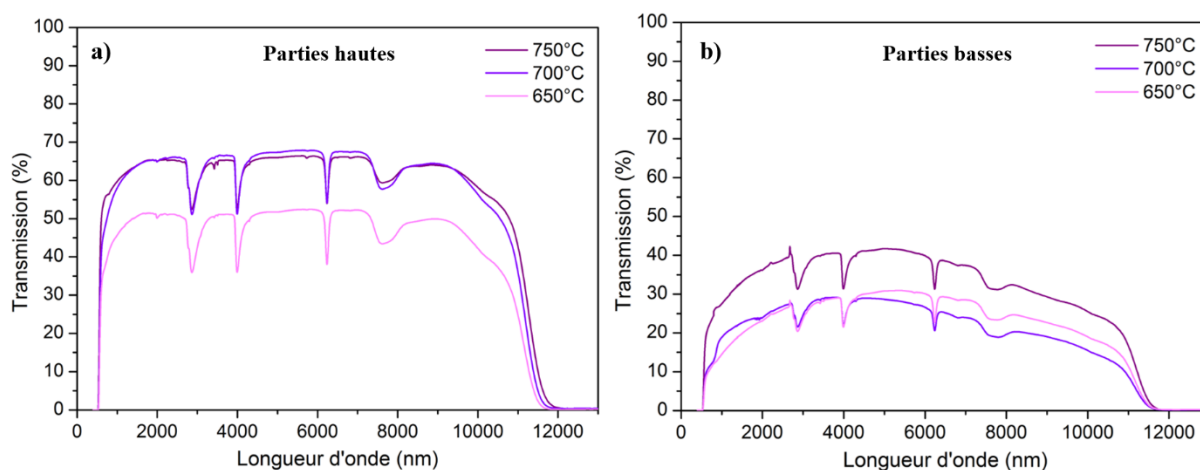


Figure 21. Transmission des matériaux synthétisés entre 750°C et 650°C (parties basses des barreaux).

2.2.6. Propriétés de luminescence

Pour ces matériaux, les cartographies de micro luminescence n'ont pas été réalisées en raison d'une panne du détecteur IR du spectrophotomètre. Cependant des spectres de photoluminescence à l'échelle macrométrique ont été enregistrés afin de connaître l'environnement de l'holmium (cristallisé ou amorphe) et sont présentés sur la Figure 22.

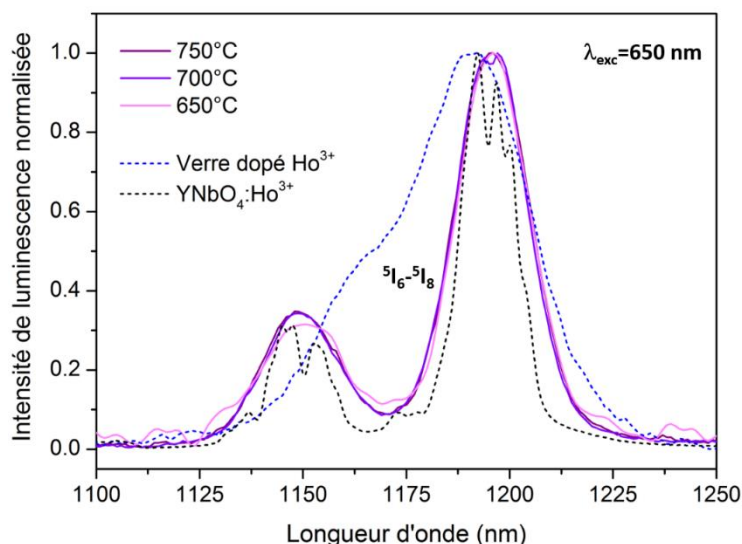


Figure 22. Spectres de luminescence des matériaux (partie basse) superposés aux spectres de luminescence des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ et du verre $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ dopé à l'holmium.

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme infrarouge 1100-1250 nm qui correspond à la transition $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$, sous excitation à 650 nm. En raison de la faible quantité de particules dans les échantillons issus des parties hautes des barreaux, il était difficile de détecter l'émission de l'holmium. Ainsi, seuls les spectres de luminescence des échantillons issus des parties basses des barreaux sont présentés. De plus, la résolution spectrale n'est pas la même pour les spectres des vitrocéramiques et pour le spectre des particules. Pour l'enregistrement des spectres de luminescence des vitrocéramiques, les fentes d'entrée et de sortie ont été plus ouvertes afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Ainsi, malgré la réponse spectrale moins fine que celle de l'holmium dans les particules, les trois spectres de luminescence des matériaux indiquent que l'holmium est bien en environnement cristallisé dans les matériaux préparés, en comparaison avec les réponses spectrales de l'holmium en environnement cristallisé dans les particules et en environnement amorphe dans le verre.

2.3.Mélange manuel à haute température

L'augmentation de la viscosité du verre n'ayant pas permis d'éviter la sédimentation des particules, nous avons mis au point une autre technique de mélange dans le but d'améliorer la dispersion des particules. Nous avons décidé de diminuer la viscosité du verre en augmentant la température et de réaliser un mélange manuel plus rapide juste avant la trempe.

2.3.1. Synthèse des vitrocéramiques

La préparation des tubes de synthèse est la même que précédemment : le mélange de verre broyé avec une concentration de 2 % massique de particules cristallisées $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2% mol

en Ho^{3+}) traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h est inséré dans un tube en silice en boîte à gants et le tube est scellé sous vide. Puis le tube est introduit dans un four traditionnel et la température est élevée jusqu'à 900°C . Une fois la température cible atteinte, le tube est récupéré à l'aide d'une pince, le mélange est homogénéisé manuellement avec 6 rotations de 180° et est trempé rapidement dans l'eau dans le but de figer le système au moment du mélange.

Deux échantillons ont été récupérés, un dans le haut du tube et un dans le bas du tube (Figure 23). Les deux échantillons présentent le même aspect visuel.

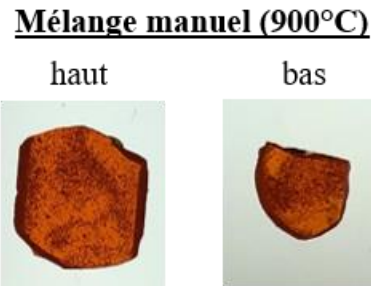


Figure 23. Photos des deux échantillons, haut et bas du barreau, obtenus avec le mélange manuel.

2.3.2. Images optiques

Les images prises au microscope optique en transmission des deux échantillons du matériau synthétisé sont présentées sur la Figure 14.

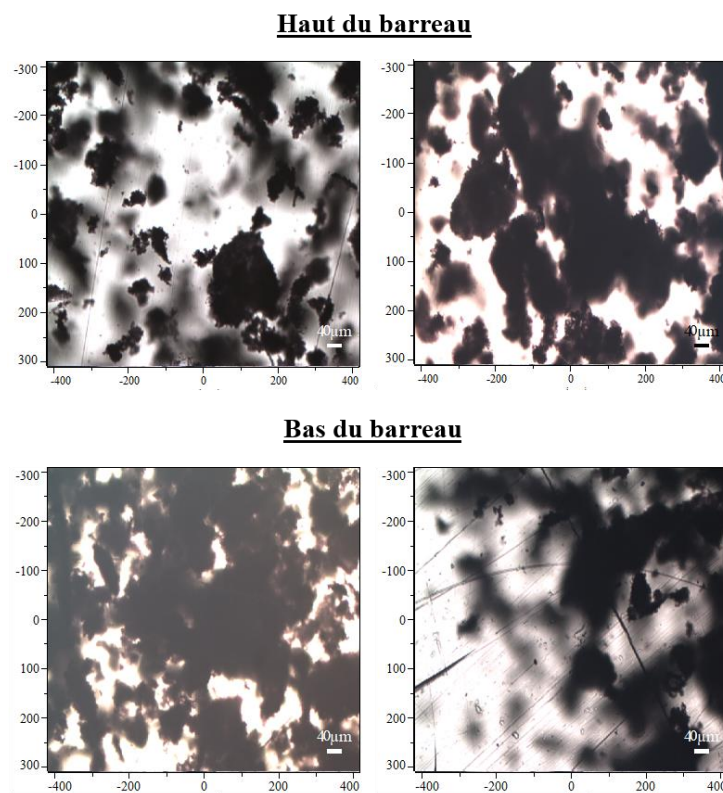


Figure 24. Images optiques (objectif 10x) des échantillons issus du tube mélangé manuellement à 900°C .

Pour la partie haute comme pour la partie basse du barreau, on peut observer des agrégats allant jusqu'à 20 μm . Contrairement à la méthode de mélange dans le four à bascule qui induisait une sédimentation des particules dans le bas du barreau, ici les agrégats de particules semblent être répartis de façon plus homogène dans le haut et dans le bas du barreau.

2.3.3. Transmission

Les spectres de transmission des échantillons sont présentés sur la Figure 25. Trois zones différentes ont été analysées en transmission pour les deux échantillons. Pour l'échantillon issu du haut du barreau, les trois zones présentent des transmissions de 54%, 50% et 39% à 2000 cm^{-1} . Concernant l'échantillon issu du bas du barreau, les trois zones présentent des transmissions de 45%, 35% et 30% à 2000 cm^{-1} .

Ainsi, malgré un écart de transmission réduit entre l'échantillon du haut et l'échantillon du bas du barreau avec cette méthode de mélange manuel en comparaison avec la méthode de mélange avec le four à bascule, les différences obtenues sur les trois zones d'un même échantillon indiquent que la dispersion des particules dans le verre n'est pas optimale.

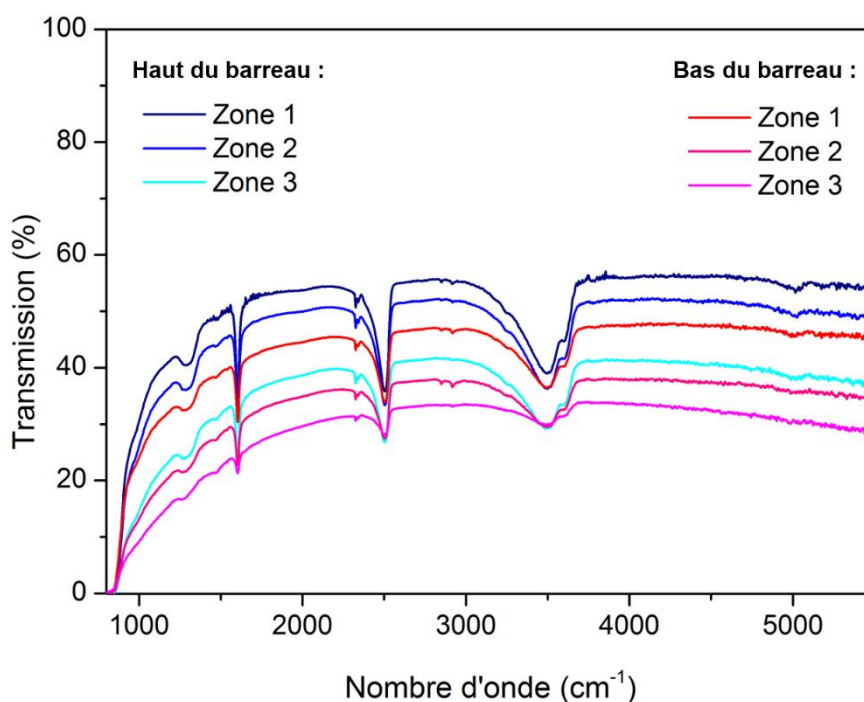


Figure 25. Transmissions des deux échantillons (haut et bas) issus du tube mélangé manuellement à 900°C.

3. Incorporation de particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ dans la matrice Ge-As-S

Dans le but d'optimiser l'émission des vitrocéramiques, nous nous sommes intéressés à la matrice $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$, comme expliqué au début de ce chapitre, pour sa fenêtre de transmission dans le visible débutant à 525 nm, en comparaison à la fenêtre de transmission dans le visible de la matrice $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ qui débute à 550 nm, afin de pouvoir exciter l'holmium au niveau de la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ à 541 nm qui est plus intense que la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ à 650 nm qui était utilisée jusqu'à présent pour la matrice $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$.

3.1. Mélange à basse température

Dans un premier temps nous avons choisi de faire synthèse dans un four tubulaire à bascule à haute température (975°C) puis de faire la trempe du mélange à basse température (550°C), pour augmenter au maximum la viscosité du verre et tenter de figer au maximum le mélange pendant l'homogénéisation. La température de 550°C a été choisie en raison du domaine de températures théoriques de fibrage de la matrice qui est 515-550°C [13]. Le cycle thermique de la synthèse est représenté sur la Figure 26.

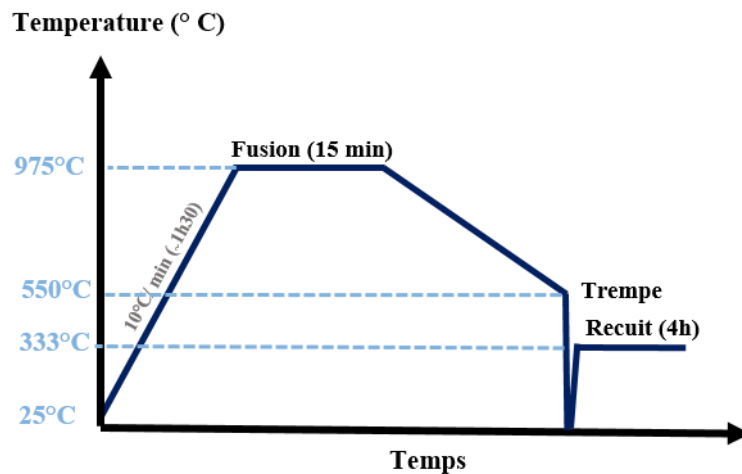


Figure 26. Cycle thermique appliqué pour l'incorporation des particules dans le verre $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ à basse température.

Ici, deux vitrocéramiques avec 2% massique en particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ ont été préparées pour vérifier la reproductibilité du procédé. Puis nous avons décidé de faire varier le pourcentage massique en particules afin d'augmenter la transparence des matériaux. Les particules ont ainsi également été introduites avec un pourcentage massique de 1% et 0,5%. Cependant, l'ampoule contenant le mélange avec 1% massique de particules ayant explosé dans le four, le matériau n'a pas été obtenu. Nous avons donc obtenu trois vitrocéramiques préparées avec une trempe à

550°C : As10-2%(a) et As10-2%(b) issus respectivement de la première et deuxième synthèse avec 2% massique en particules et As10-0,5% avec 0,5% massique en particules.

Les trois échantillons découpés et polis sont présentés sur la Figure 27. Les échantillons As10-2%(a) et As10-0,5% sont totalement opaque. L'échantillon As10-2%(b) est quant à lui transparent mais indique une sédimentation des particules au niveau de la paroi inférieure, liée à la position du four avant la trempe.

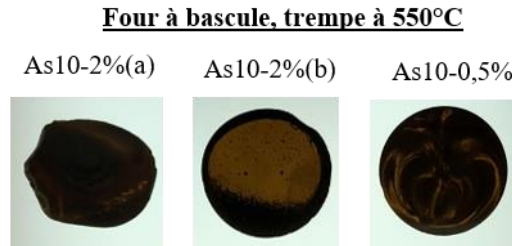


Figure 27. Vitrocéramiques préparées avec le verre $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ et les particules $\text{YNbO}_4\text{:Ho}^{3+}$ dans le four à bascule et trempées à 550°C.

3.1.1. Images optiques

Les images prises au microscope optique des trois échantillons sont présentées sur la Figure 28. Pour la vitrocéramique As10-2%(a) des cristaux de différentes morphologies sont observables. Pour la vitrocéramique As10-2%(b), on peut observer des agrégats de particules de 50 à 200 μm avec l'objectif 10x, et des cristaux en forme d'étoiles avec l'objectif 100x. Enfin pour la vitrocéramique As10-0,5% on peut observer 2 agrégats de particules inférieurs à 50 μm avec l'objectif 10x.

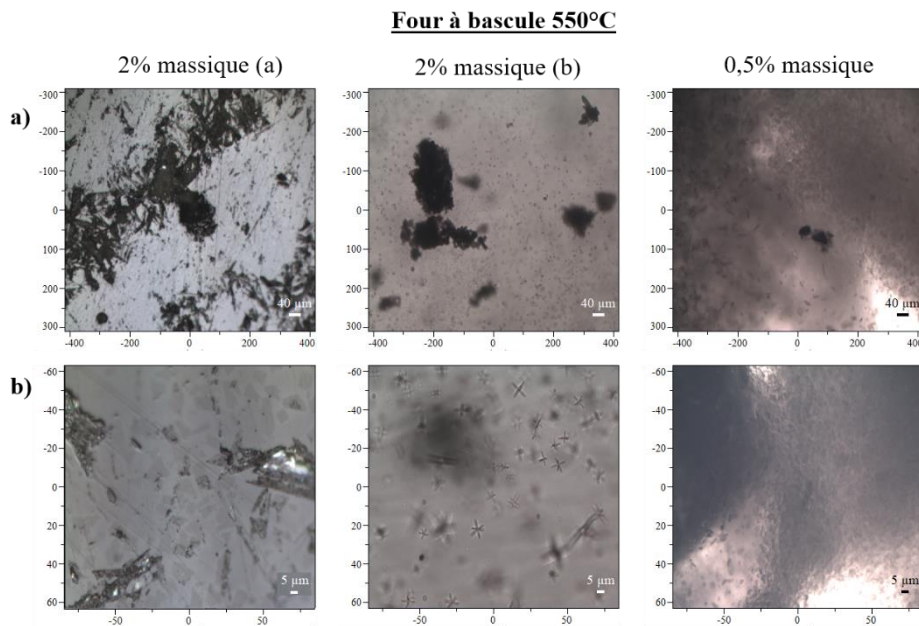


Figure 28. Images optiques des vitrocéramiques préparées avec la trempe à 550°C avec (a) l'objectif 10x et (b) l'objectif 50x.

3.1.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons sont rassemblés sur la Figure 29 et révèlent la présence de la phase YNbO_4 au sein des trois échantillons. La phase GeS_2 est également clairement détectée dans les échantillons As10-2%(a) et As10-0,5%. La phase GeS_2 n'a cependant pas été détectée par cette technique pour la vitrocéramique As10-2%(b). En revanche, on peut supposer que les petits cristaux en étoiles visibles sur cet échantillon avec le grossissement 50x correspondent à la phase GeS_2 . Leur concentration étant trop faible, la DRX n'est ici pas pertinente. Des analyses en TEM pourraient le confirmer dans le cadre d'études ultérieures.

Ainsi, bien que la température de 550°C soit adaptée pour le fibrage de cette composition vitreuse, il s'avère que le refroidissement du mélange en fusion jusqu'à cette température a induit une cristallisation pour deux des trois matériaux obtenus. Il est difficile d'expliquer pourquoi les deux mélanges As10-2%(a) et As10-2%(b), pourtant identiques initialement et ayant subi le même traitement, ne donnent pas le même résultat. La différence de cristallinité étant importante, on peut supposer que la trempe de l'échantillon As10-2%(b) a été plus rapide.

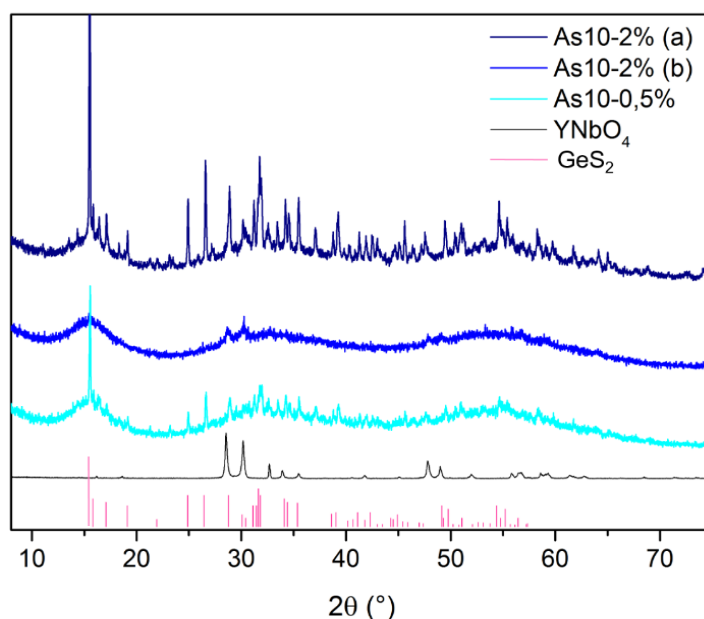


Figure 29. Diffractogrammes des rayons X des vitrocéramiques préparées avec le verre $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ et les particules $\text{YNbO}_4\text{:Ho}^{3+}$ trempées à 550°C et diffractogrammes des phases YNbO_4 monoclinique (JCPDS 00-023-1486) et phase GeS_2 (JCPDS 00-040-0443).

3.2. Mélange manuel à haute température

Dans le but de pouvoir comparer l'efficacité de luminescence des vitrocéramiques préparées à partir du verre $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ et à partir du verre $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$, un nouveau matériau a été élaboré avec un mélange manuel pour cette deuxième composition.

Le tube contenant le mélange de verre broyé avec une concentration de 2 % massique de particules cristallisées $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2% mol en Ho^{3+}) traitées thermiquement à 1300°C pendant 1h est introduit dans un four traditionnel et la température est élevée jusqu'à 975°C . Une fois la température cible atteinte, le tube est récupéré à l'aide d'une pince, le mélange est homogénéisé manuellement avec 6 rotations de 180° et est trempé rapidement dans l'eau dans le but de figer le système au moment du mélange. Le matériau obtenu après le recuit de 4h à 333°C est présenté sur la Figure 30.

Mélange manuel (975°C)



Figure 30. Photo de la vitrocéramique préparée avec le verre $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ et les particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ avec un mélange manuel.

L'échantillon obtenu présente une homogénéité apparente meilleure que les essais précédents.

3.2.1. Images optiques

Les images prises au microscope optique en transmission de la vitrocéramique obtenue après mélange manuel avec l'objectif 10x (Figure 31) montrent des zones des agrégats de particules de l'ordre de 100 à 200 μm , mais également des zones avec très peu d'agrégats qui sont plus petits ($\sim 50 \mu\text{m}$).

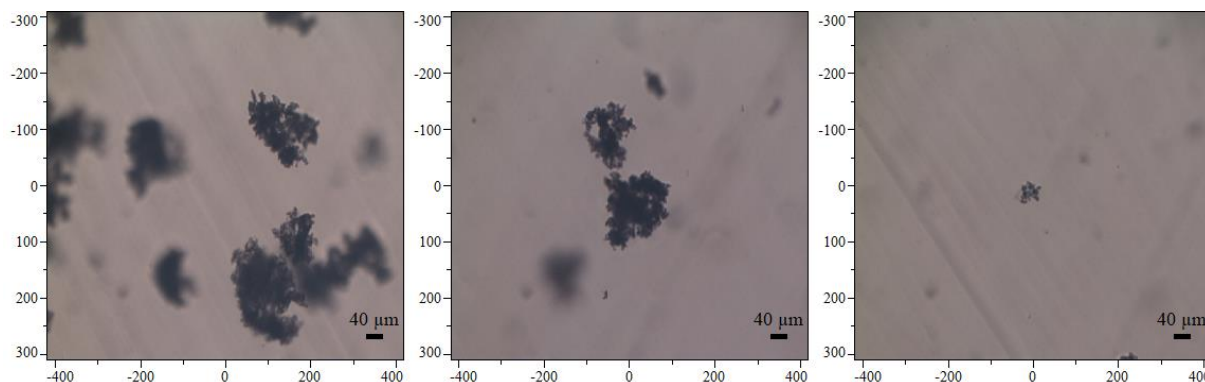


Figure 31. Images optiques prises avec l'objectif 10x de la vitrocéramique obtenue après un mélange manuel avec la matrice vitreuse $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ dans différentes zones.

On observe également une quantité un peu plus importante d'agrégats dans les zones qui étaient au niveau des parois de l'ampoule en silice (Figure 32).

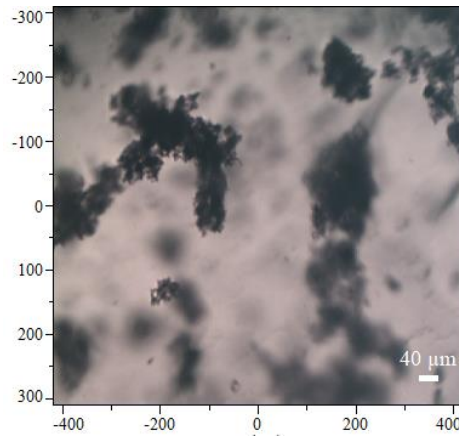


Figure 32. Images optiques prises avec l'objectif 10x de la vitrocéramique obtenue après un mélange manuel avec la matrice vitreuse $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ au niveau des parois du tube.

Avec un plus fort grossissement, on observe également des agrégats plus petits et isolés de l'ordre de $60\ \mu\text{m}$ avec l'objectif 50x et de $30\text{-}40\ \mu\text{m}$ avec l'objectif 100x (Figure 33).

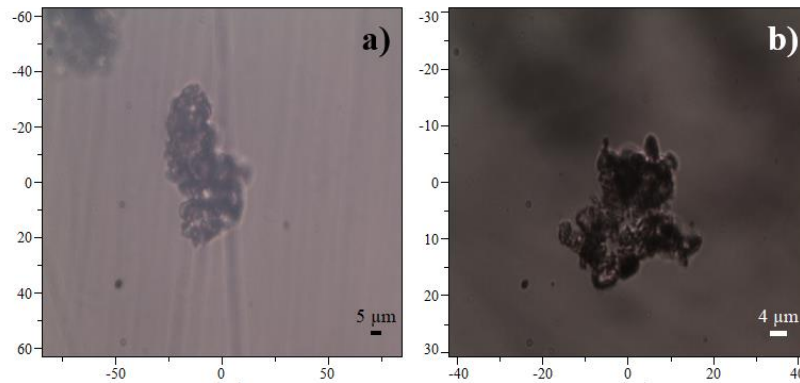


Figure 33. Images optiques obtenues avec les objectifs 50x (a) et 100x (b) de la vitrocéramique obtenue après un mélange manuel avec la matrice vitreuse $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$.

La taille de ces objets est conforme à celle des agrégats de YNbO_4 introduits dans le verre.

3.2.2. Transmission

Le spectre de transmission de la vitrocéramique est présenté sur la Figure 34. L'échantillon présente une transmission de 65 % à $2000\ \text{cm}^{-1}$ ($5000\ \text{nm}$), ce qui correspond à la meilleure valeur obtenue comparativement aux autres vitrocéramiques formées. La transmission du matériau au niveau des parois du tube n'a pas pu être mesurée en raison de la concavité et de l'épaisseur trop fine de la zone.

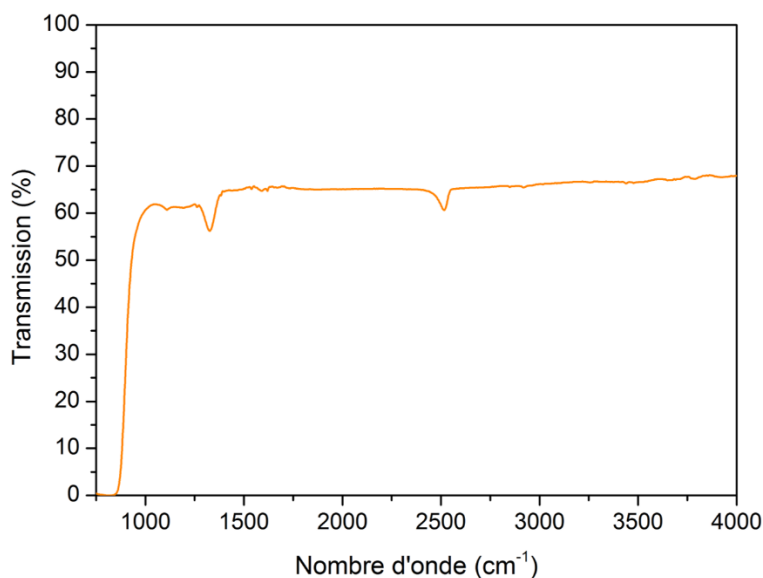


Figure 34. Spectre de transmission de la vitrocéramique obtenue après un mélange manuel avec la matrice vitreuse $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$.

3.2.3. Cartographie de micro luminescence et micro Raman

En raison de la moins forte concentration en particules au sein de l'échantillon analysé (concentration en particules plus forte au niveau des parois), il n'a pas été possible d'enregistrer des cartographies avec l'objectif 10x sur une zone de $250 \mu\text{m}^2$. Les particules n'étaient pas détectées en raison de l'intensité de luminescence assez faible. Cependant, avec l'objectif 100x, il a été possible de repérer des particules isolées de l'ordre de $4 \mu\text{m}$ (Figure 35). A nouveau ici, aucun spectre de l'holmium en environnement amorphe n'a été enregistré. Chaque pixel de la cartographie correspond soit à l'émission de l'holmium en environnement cristallisé soit à aucun signal. Ceci indique qu'aucune dissolution des particules n'a été détectée.

De plus, l'analyse Raman révèle la présence de la bande autour de 800cm^{-1} , caractéristique de la phase YNbO_4 étudiée au chapitre 2, indiquant que les particules ont conservé leur phase cristalline. Les autres bandes Raman de la phase cristalline ne sont pas observées en raison des bandes Raman du verre qui sont plus intenses.

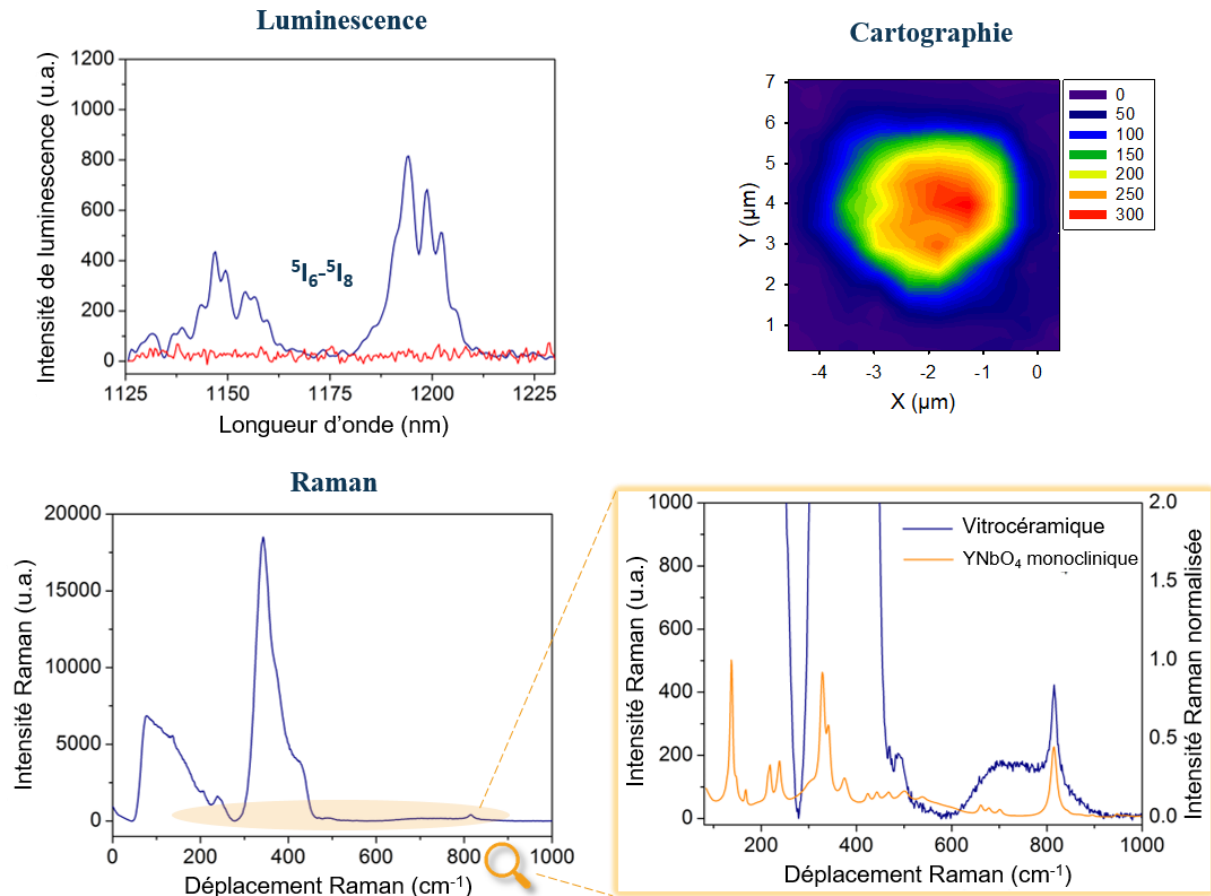


Figure 35. Cartographie d'une particule isolée détectée dans la vitrocéramique avec un spectre de luminescence issu de la cartographie. Spectre Raman de la vitrocéramique superposé au spectre Raman des particules YNbO_4 en phase monoclinique.

4. Comparaison de la photoluminescence de l'holmium dans les vitrocéramiques issues des deux matrices de sulfure.

Les deux échantillons préparés avec un mélange manuel juste avant la trempe ont été broyés pour l'analyse par spectroscopie de luminescence. Cependant, en raison de la dispersion non homogène des particules dans les verres, il n'est pas possible de comparer la luminescence brute des deux échantillons puisque la concentration en l'holmium est inconnue. Des mesures ICP-OES ont donc été effectuées, en collaboration avec Lilian Eloy (IC2MP, Poitiers), afin de connaître la concentration massique en holmium dans les poudres. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Concentration en Ho^{3+} des vitrocéramiques analysées.

Échantillon	Détermination de $[\text{Ho}^{3+}]$ par ICP % _{mass}
$\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{65}$	$0,0016 \pm 4,4 \times 10^{-5}$
$\text{Ge}_{24,5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,5}\text{Na}_1$	$0,0267 \pm 1,44 \times 10^{-4}$

D'après les analyses ICP, la vitrocéramique préparée à partir du verre $\text{Ge}_{24,5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,5}\text{Na}_1$ a une concentration en Ho^{3+} 16,7 fois supérieure que celle préparée à partir du verre $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{65}$. Nous considérerons ce rapport pour comparer les réponses des matériaux en luminescence.

La Figure 36 présente les spectres d'excitation bruts des deux poudres, normalisés à 650 nm. On peut observer que la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ à 541 nm est plus intense que la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ à 650 nm pour la vitrocéramique avec de l'arsenic. En revanche, le rapport d'intensité est inversé pour la vitrocéramique avec de l'antimoine pour laquelle l'intensité de la transition à 650 nm est plus importante que l'intensité de la transition à 541 nm. La diminution de la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ de l'holmium à 541 nm pour cet échantillon est liée à l'absorption du verre dans cette gamme de longueurs d'onde (Figure 5).

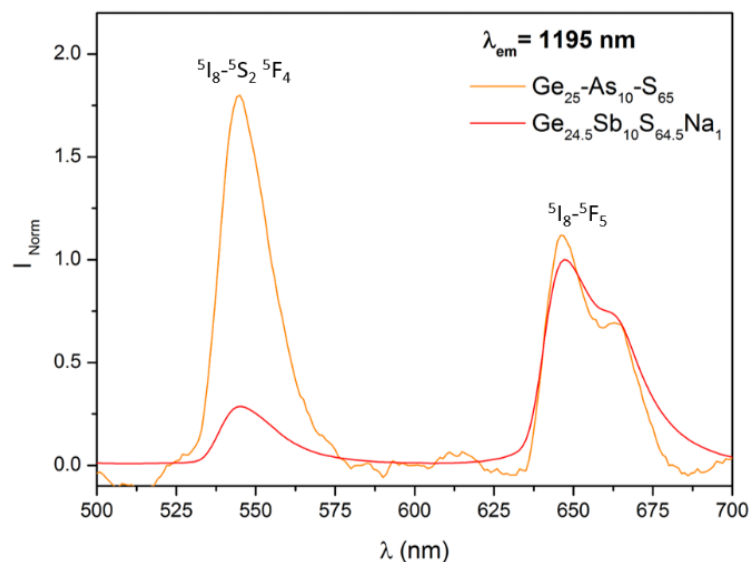


Figure 36. Spectres d'excitation bruts des vitrocéramiques contenant de l'arsenic ou de l'antimoine normalisés à 650 nm.

Les spectres d'émission des deux vitrocéramiques sont présentés sur la Figure 37. Ils indiquent, comme attendu au vu de la différence de concentration en holmium dans les deux échantillons, une intensité d'émission de la transition $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ beaucoup plus intense pour la vitrocéramique

contenant de l'antimoine, et ce pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Pour cette composition, l'émission de l'holmium est optimisée avec une excitation à 650 nm, correspondant à l'excitation la plus intense sur le spectre d'excitation.

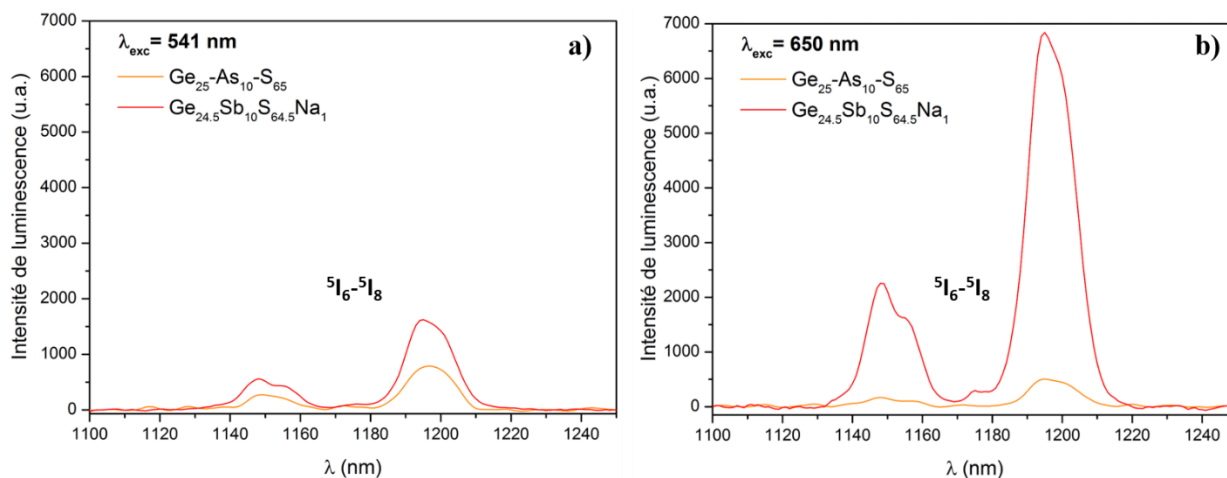


Figure 37. Spectres d'émission bruts des vitrocéramiques contenant de l'arsenic ou de l'antimoine, obtenus avec $\lambda_{exc} = 541$ nm (a) et $\lambda_{exc} = 650$ nm (b).

Les spectres d'émission re-normalisés par rapport à la concentration en holmium sont présentés sur la Figure 38. Les oscillations observées sur le spectre du verre contenant de l'arsenic sont liées à des artefacts de mesure. Avec l'excitation à 541 nm, l'intensité de luminescence à 1195 nm est de 13174 u.a. pour le verre contenant de l'arsenic et 1600 u.a. pour le verre contenant de l'antimoine. Avec l'excitation à 650 nm, à 1195 nm, l'intensité de luminescence est de 8440 u.a. pour le verre contenant de l'arsenic et 6840 u.a. pour le verre contenant de l'antimoine. L'émission est donc plus intense pour la vitrocéramique contenant de l'arsenic pour les deux longueurs d'onde d'excitation et elle est maximale avec l'excitation à 541 nm (Figure 38).

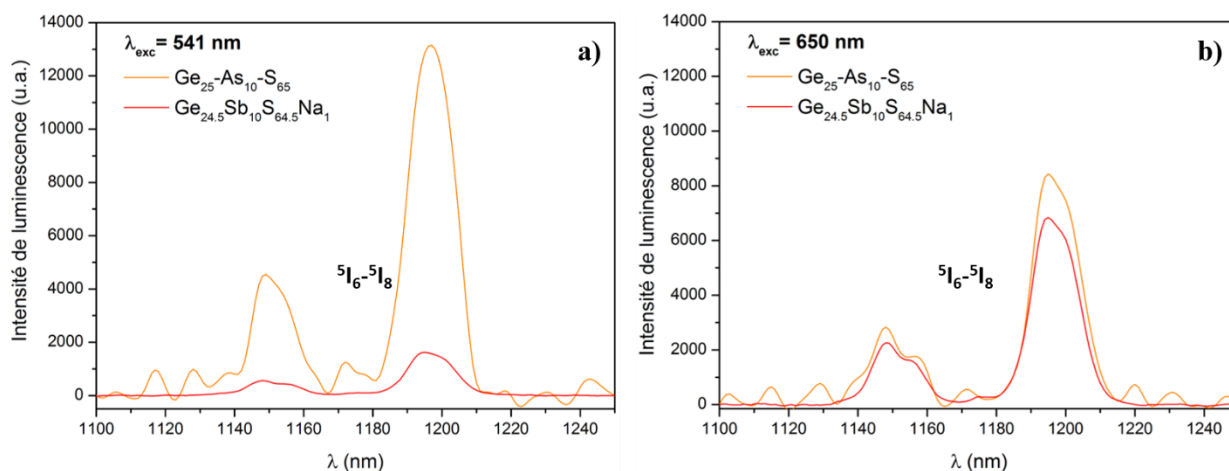


Figure 38. Spectres d'émission des vitrocéramiques contenant de l'arsenic ou de l'antimoine re-normalisés par rapport à concentration en Ho^{3+} , obtenus avec $\lambda_{exc} = 541$ nm (a) et $\lambda_{exc} = 650$ nm (b).

5. Discussion et conclusion

Les microparticules luminescentes de niobate d'yttrium dopées à l'holmium, $\text{YNbO}_4: \text{Ho}^{3+}$, ont été incorporées avec succès dans des verres de chalcogénure à partir du mélange de particules et de poudre de verre par synthèse conventionnelle de fusion-trempe. Les cartographies de luminescence ont montré qu'aucune dissolution n'a été détectée après plusieurs heures de mélange à 900°C pour la matrice $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ et à 975°C pour la matrice $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$. Ces verres de chalcogénures sont donc plus adaptés que les verres phosphates et tellurites étudiés précédemment pour l'incorporation des particules de niobate d'yttrium.

Bien que la technique de synthèse traditionnelle des verres de chalcogénure dans un four à bascule présente l'avantage d'homogénéiser le mélange pendant la fusion, une sédimentation des particules au fond du tube de synthèse a cependant été observée en raison de la position verticale du four avant la trempe du mélange. Afin d'améliorer la dispersion des particules dans les verres, deux nouvelles procédures d'élaboration des vitrocéramiques ont été réalisées. Dans un premier temps, de nouveaux matériaux ont été élaborés en abaissant la température avant la trempe afin d'augmenter la viscosité du verre. Cependant, cette technique n'a pas empêché la sédimentation des particules dans les deux matrices vitreuses. De plus, une cristallisation de la phase GeS_2 a été induite pour la matrice $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$ suite à ce procédé. Dans un second temps, la viscosité du verre a été diminuée en augmentant la température et un mélange manuel plus rapide que celui induit par le four à bascule a été effectué juste avant la trempe. La dispersion des particules a été améliorée avec cette technique. Néanmoins, une concentration plus importante en particules a été relevée au niveau des parois des tubes. Ces travaux doivent être poursuivis afin de trouver une méthode permettant de mieux disperser les particules dans le verre. En revanche, la bonne stabilité de ces dernières permet d'envisager l'incorporation de nanoparticules de YNbO_4 de façon à améliorer la transmission sur l'ensemble du domaine de longueurs d'ondes.

Chao Lu *et al* [18], ont utilisé une voie de synthèse en solution pour élaborer des films de verre de chalcogénures dopés avec des particules d'argent dispersées uniformément. Ils ont dans un premier temps préparé une solution de sulfure d'arsenic (As_2S_3) en broyant des morceaux de As_2S_3 et la poudre fine a été dissoute dans du solvant n-propylamine. Une cible en argent a été placée au fond d'une cellule dans une chambre sous vide qui a ensuite été remplie de la solution de As_2S_3 . Un faisceau laser Nd:YAG a ensuite été focalisé sur la surface de la cible d'argent et une ablation a été effectuée pour obtenir les nanoparticules d'argent. Les films de verre

contenant les nanoparticules ont ensuite été obtenus par spin-coating. Cette voie pourrait être explorée avec nos matériaux ; un passage en solution des verres de sulfure et des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ avant d'obtenir des films de verres pourrait permettre d'obtenir une bonne dispersion des particules.

Les propriétés de luminescence des vitrocéramiques obtenues avec les deux matrices, avec le procédé d'élaboration incluant un mélange manuel à haute température juste avant la trempe, ont été comparées. Contrairement aux verres tellurites étudiés au chapitre précédent qui possédaient une fenêtre de transmission permettant d'exciter l'holmium pratiquement au niveau de toutes ses longueurs d'onde d'excitation et notamment au niveau de la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6, ^5\text{F}_1$ la plus intense (450 nm), l'absorption des verres de chalcogénures dans le visible limite les possibilités d'excitation de l'holmium. Les fenêtres de transparence des verres permettent d'exciter l'holmium au niveau de deux transitions : $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ à 541 nm et $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ aux alentours de 650 nm. L'absorption à 541 nm étant plus efficace, la luminescence de l'holmium est plus intense avec cette longueur d'onde d'excitation. Cependant, le verre contenant de l'antimoine absorbe au niveau de la transition de l'holmium à 541 nm, ce qui réduit l'efficacité de l'émission avec cette longueur d'onde d'excitation. L'émission enregistrée à 1195 nm est 8,2 fois plus intense pour la vitrocéramique contenant de l'arsenic avec l'excitation à 541 nm et 1,2 fois plus intense avec l'excitation à 650 nm.

6. Références

- [1] B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson, Chalcogenide photonics, *Nature Photon.* 5 (2011) 141–148. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.309>.
- [2] M.A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Springer Science&Business Media, 2001.
- [3] K. Michel, B. Bureau, C. Pouvreau, J.C. Sangleboeuf, C. Boussard-Plédel, T. Jouan, T. Rouxel, J.-L. Adam, K. Staubmann, H. Steinner, T. Baumann, A. Katzir, J. Bayona, W. Konz, Development of a chalcogenide glass fiber device for in situ pollutant detection, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 326–327 (2003) 434–438. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00438-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00438-1).
- [4] C. Boussard-Plédel, Chalcogenide waveguides for infrared sensing, in: *Chalcogenide Glasses*, Elsevier, 2014: pp. 381–410. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.381>.
- [5] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices., (1994).
- [6] M. Zhang, A. Yang, Y. Peng, B. Zhang, H. Ren, W. Guo, Y. Yang, C. Zhai, Y. Wang, Z. Yang, D. Tang, Dy³⁺-doped Ga–Sb–S chalcogenide glasses for mid-infrared lasers, *Materials Research Bulletin.* 70 (2015) 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.019>.
- [7] J. Ari, F. Starecki, C. Boussard-Plédel, J.-L. Doualan, L. Quénel, K. Michel, A. Braud, P. Camy, R. Chahal, B. Bureau, Y. Ledemi, Y. Messaddeq, V. Nazabal, Rare-earth-doped chalcogenide glasses for mid-IR gas sensor applications, in: S. Jiang, M.J.F. Digonnet (Eds.), *San Francisco, California, United States*, 2017: p. 101000Q. <https://doi.org/10.1117/12.2251529>.
- [8] V. Seznec, H.L. Ma, X.H. Zhang, V. Nazabal, J.-L. Adam, X. Qiao, X. Fan, Preparation and luminescence of new Nd³⁺ doped chloro-sulphide glass–ceramics, *Optical Materials.* 29 (2006) 371–376.
- [9] M. Hubert, L. Calvez, X.-H. Zhang, P. Lucas, Enhanced luminescence in Er³⁺-doped chalcogenide glass–ceramics based on selenium, *Optical Materials.* 35 (2013) 2527–2530. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.016>.
- [10] A. Lepicard, F. Adamietz, V. Rodriguez, K. Richardson, M. Dussauze, Demonstration of dimensional control and stabilization of second harmonic electro-optical response in chalcogenide glasses, *Opt. Mater. Express.* 8 (2018) 1613. <https://doi.org/10.1364/OME.8.001613>.

- [11] R. Alvarado, L. Karam, R. Dahmani, A. Lopicard, F. Calzavara, A. Piarristeguy, A. Pradel, T. Cardinal, F. Adamietz, E. Fargin, M. Chazot, K. Richardson, L. Vellutini, M. Dussauze, Patterning of the Surface Electrical Potential on Chalcogenide Glasses by a Thermoelectrical Imprinting Process, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 23150–23157. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06507>.
- [12] A. Lopicard, Design of surface chemical reactivity and optical properties in glasses, Université Bordeaux, 2016.
- [13] M. Chazot, Spectroscopie multimodale et optimisation de multimatériaux, Université Bordeaux I, 2018.
- [14] G. LUCOVSKY, R.J. NEMANICH, S.A. SOLIN, R.C. KEEZER, *Solid State Commun.* (1975) 1567.
- [15] M. Chazot, R. Mereau, M. El Amraoui, F. Adamietz, Y. Messaddeq, V. Rodriguez, Multimodal Structural Characterization of Ge–S–I Glasses by Combination of DFT Calculation and IR and Polarized Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 3758–3769. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11187>.
- [16] M. Pisárčik, L. Koudelka, Raman spectra and structure of Ge□As□S glasses in the S-rich region, *Materials Chemistry.* 7 (1982) 499–507. [https://doi.org/10.1016/0390-6035\(82\)90091-8](https://doi.org/10.1016/0390-6035(82)90091-8).
- [17] K. Persson, Materials Data on YNbO4 by Materials Project, (2020). <https://doi.org/10.17188/1263604>.
- [18] C. Lu, J.M.P. Almeida, N. Yao, C. Arnold, Fabrication of uniformly dispersed nanoparticle-doped chalcogenide glass, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 261906. <https://doi.org/10.1063/1.4905283>.

Conclusion générale

Les particules YNbO₄

Les particules de niobate d'yttrium YNbO₄ ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation qui présente l'avantage de pouvoir contrôler la taille des grains en fonction du traitement thermique appliqué à l'issue de la synthèse. Le composé YNbO₄ est polymorphe : la phase monoclinique est stabilisée avec les traitements à hautes températures formant des grains micrométriques (10-15 µm) et un mélange des phases monoclinique et quadratique a été observé avec les traitements à plus basse température avec des grains nanométriques (~8 nm).

Deux ions terre rare ont été sélectionnés en tant que dopant pour les particules. L'euporium a été choisi pour son émission dans le visible. Cet ion peut être utilisé comme sonde structurale en raison de la sensibilité de sa transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ par rapport à l'environnement.

L'holmium a quant à lui été sélectionné afin de pouvoir générer des émissions dans l'infrarouge. L'étude spectroscopique de la phase monoclinique dopée aux ions Ho³⁺ a permis une meilleure connaissance des niveaux d'énergies de l'ion Ho³⁺ ainsi que des phénomènes d'up-conversion et de relaxations croisées pouvant intervenir dans cette phase. Ces informations sur le matériau sont nécessaires en vue de l'application LASER. La concentration optimale d'ions Ho³⁺ à intégrer dans les particules a été déterminée comme étant 2 %mol. Elle représente un bon compromis entre le maximum d'émission à 2 µm obtenu avec une concentration de 3 %mol et la limitation des transferts énergétiques entre les ions Ho³⁺, due à la concentration, détectable au-delà de 1 %mol, avec la diminution des durées de vie.

Dans le cadre de cette étude, des particules de taille micrométrique ont été incorporées dans les matrices vitreuses afin de pouvoir les repérer plus facilement du point de vue des caractérisations spectroscopiques.

Matrices d'oxydes

Matrices phosphates

Un nouvel aspect de la caractérisation des vitrocéramiques composites a été présenté par couplage des spectroscopies de microluminescence et de micro Raman. En effet, l'approche par macroluminescence donne une réponse globale de l'émission de la terre rare dans les matériaux préparés mais ne révèle pas la distribution spatiale des particules dans le verre. Les

cartographies de microluminescence et de microRaman permettent quant à elles de connaître précisément la localisation spatiale des particules luminescentes incorporées dans la matrice vitreuse, l'environnement de la terre rare (cristallisé ou amorphe) et ainsi d'obtenir des informations sur leur survie ou leur dissolution ainsi que leur bonne dispersion ou agrégation à l'échelle micronique.

Les microparticules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ont dans un premier temps été incorporées dans un verre phosphate à partir d'un mélange de particules et de poudre de verre par synthèse conventionnelle de fusion-trempe à 900°C et par frittage (SPS) à des températures allant de 450°C à 850°C .

Les cartographies de luminescence et de Raman ont révélé une dissolution extrêmement rapide des particules dans le verre, indiquant une forte réactivité entre les particules et le verre en fusion. Alors qu'une forte agglomération des particules est observée avec la méthode de fusion-trempe, la dispersion des particules semble être améliorée avec les vitrocéramiques élaborées par SPS.

L'équilibre entre la survie des particules et la transmission est satisfaisant pour l'échantillon trempé après 2 minutes avec une transmission de 66%, une bonne survie des particules et une émission de l'euporium 20 fois plus élevée que dans le verre parent dopé à l'euporium. Ceci confirme que l'environnement cristallin de l' Eu^{3+} conduit à une plus grande efficacité d'émission que l'environnement amorphe, attestant l'intérêt de développer des vitrocéramiques.

Malgré la densification rapide des vitrocéramiques par SPS, il n'a pas été possible d'assurer la survie des particules microniques au-dessus de 700°C , indiquant que la nature chimique de la matrice vitreuse et sa réactivité avec la nature des particules ne peuvent être entièrement contrebalancées par la méthode appliquée.

Les microparticules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ont également été incorporées dans un gel de coacervat avant sa transformation en matériau vitreux. Les cartographies de luminescence ont révélé une dissolution des particules quasi-totale au bout de 15 minutes à 900°C . Les particules semblent cependant mieux dispersées que dans les matériaux synthétisés avec la matrice phosphate précédente. L'étape d'agitation longue pendant la formation du gel de coacervat permet donc une homogénéisation efficace du mélange particules-coacervat. Cependant, la transmission de la vitrocéramique de coacervat dans laquelle les particules sont bien dispersées n'est seulement que de 17%, en partie en raison du temps du traitement thermique trop court pour transformer le gel en verre.

En plus de la forte réactivité chimique entre la composition des particules et les compositions des deux matrices phosphates, ces deux matrices phosphates présentent toutes les deux des indices de réfraction plus faibles (1,5) que celui des particules (1,9-2). Ces matrices de phosphate ne sont pas totalement adéquates pour obtenir des vitrocéramiques transparentes incorporant cette phase cristalline en raison de phénomènes de diffusion, de réflexion qui pourraient être induits par la différence d'indice de réfraction entre les deux phases.

Matrices tellurites

Dans l'objectif d'élaborer des vitrocéramiques pour l'émission dans le domaine infrarouge, les microparticules luminescentes de niobate d'yttrium dopée à l'holmium, $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$ ont été incorporées dans des verres d'oxyde de tellure possédant des fenêtres de transmission allant jusqu'au moyen infrarouge mais également avec des températures de fusion plus basses que les matrices phosphates afin de limiter l'influence de la température sur la dissolution des particules. Les deux matrices tellurites ont également été sélectionnées pour leur indice de réfraction de 2, proche de celui des particules (1,9-2).

Les vitrocéramiques ont été élaborées à partir du mélange de particules et de poudre de verre par synthèse conventionnelle de fusion-trempe à 700°C pour le verre appartenant au système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN) et 800°C pour le verre appartenant au système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ (TZ) et par frittage SPS à des températures allant de 285°C à 700°C pour le verre TZN.

Les cartographies de luminescence ont révélé une disparition rapide des particules dans les verres indiquant à nouveau une forte réaction entre les particules cristallisées et le verre fondu. La matrice TZ semble réagir plus fortement avec les particules probablement en raison d'une plus haute température d'élaboration. De la même façon que pour la matrice phosphate, une forte agglomération des particules est observée avec la méthode traditionnelle de fusion-trempe et la dispersion des particules semble être améliorée avec les matériaux élaborés par frittage SPS.

Conclusion sur les matrices oxydes

Que ce soit pour les matrices phosphates ou pour les matrices tellurites, la dissolution des particules est accentuée par l'augmentation de la température et/ou du temps de synthèse appliqué. Les résultats de la méthode par fusion-trempe pour la matrice TZN et la matrice phosphate sont similaires : des agrégats de particules de l'ordre de 50-100 μm sont observés avec des transmissions de l'ordre de 67% pour les deux meilleurs résultats. En revanche, une

nette amélioration est observée concernant les résultats de la méthode par SPS. Le meilleur résultat avec la matrice phosphate a été obtenu pour la pastille synthétisée à 600°C qui présente des agrégats de l'ordre de 50-100 µm mais avec une transmission de 15% seulement. Avec la matrice TZN, il a été possible d'obtenir pour la même taille d'agrégats, des matériaux homogènes dans lesquels les agrégats de particules sont bien dispersés avec des transmissions de 60 à 68% pour les pastilles synthétisées à 500 et 550°C respectivement. Les cartographies enregistrées sur la pastille 10 TZN (700°C) sont très prometteuses et ce cycle devra être répété de façon à obtenir un objet dont la transmission pourra être mesurée, ce qui n'a pas pu être fait ici (rupture de la pastille).

Matrices chalcogénures

Face à la réactivité entre des matrices phosphates et tellurites avec les particules YNbO_4 , nous nous sommes intéressés à des verres non-oxydes transparents dans l'infrarouge afin d'étudier l'influence de la composition chimique de la matrice vitreuse. Les microparticules YNbO_4 : Ho^{3+} ont donc été incorporées dans deux verres de chalcogénure, $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ et $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{65}$ à partir du mélange de particules et de poudre de verre par synthèse conventionnelle de fusion-trempe. Les cartographies de luminescence ont montré qu'aucune dissolution n'a été détectée après plusieurs heures de mélange à 900°C pour la matrice $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ et à 975°C pour la matrice $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{65}$. Ces verres de chalcogénures sont donc plus adaptés que les verres phosphates et tellurites étudiés pour l'incorporation des particules de niobate d'yttrium. La matrice $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{65}$ est d'autant plus adaptée pour l'émission de l'holmium comparativement avec la matrice $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ puisque l'émission enregistrée à 1195 nm est 8,2 fois plus intense pour la vitrocéramique contenant de l'arsenic avec l'excitation à 541 nm et 1,2 fois plus intense avec l'excitation à 650 nm. Une excitation dans le moyen infrarouge devrait permettre de mieux évaluer les efficacités de ces 2 matrices dans un second temps

Cependant, une sédimentation des particules au fond du tube de synthèse a été observée. Une nouvelle technique consistant à réaliser un mélange manuel juste avant la trempe a permis d'améliorer la dispersion des particules. Néanmoins, une concentration plus importante en particules a été relevée au niveau des parois des tubes. Ces travaux doivent donc être poursuivis afin de trouver une méthode permettant de mieux disperser les particules dans le verre. En revanche, la bonne stabilité de ces dernières permet d'envisager l'incorporation de nanoparticules de YNbO_4 de façon à améliorer la transmission sur l'ensemble du domaine de longueurs d'ondes.

Finalement, les différentes études menées ont confirmé que la nature des phases vitreuses conditionnait la survie des particules ainsi que leur vitesse de disparition au sein du réseau hôte. Les conditions et méthode de synthèse ont permis d'obtenir différents types d'objets allant du massif composites verres-particules au verre en passant par la stabilisation de vitrocéramiques luminescentes. Ceci a pu être vérifié en couplant différentes techniques de caractérisation dont la diffraction des rayons X et les spectroscopies Raman et de luminescence. Ces dernières complémentaires l'une de l'autre permettent une visualisation à l'échelle du micron des particules et de la zone de diffusion des ions terres rares dans les matrices vitreuses, résultant de la réaction de surface entre les particules et la phase vitreuse.

Malgré les difficultés rencontrées pour optimiser la dispersion des particules dans les verres, ces résultats sont très prometteurs pour l'obtention de nouveaux matériaux composites pour émission dans l'infrarouge, en particulier la préparation de vitrocéramiques par voie SPS. Un domaine de transmission étendu requiert toutefois un abaissement de la taille des grains dispersés. Connaissant à présent les compositions chimiques des matrices vitreuses les plus inertes au regard de la nature des particules de YNbO_4 , l'incorporation des particules nanométriques issue des voies de coprécipitation permettra d'atténuer les pertes optiques liées à la diffusion. Par ailleurs, une étude sur la concentration massique des particules dans le verre devra être menée pour optimiser les propriétés optiques de ces vitrocéramiques.

La méthode adéquate de dispersion des particules dans les verres étant trouvée, de nouvelles fibres optiques contenant des particules luminescentes pourront être obtenues avec la matrice $\text{Ge}_{25}\text{-As}_{10}\text{-S}_{65}$, sélectionnée initialement pour sa potentialité à être fibrée. La matrice $\text{Ge}_{24.5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{64.5}\text{Na}_1$ ayant été quant à elle beaucoup étudiée (notamment au sein du groupe) pour la génération de propriétés non linéaires induites par poling thermique, il sera possible de poursuivre ces travaux en appliquant ce procédé aux nouvelles vitrocéramiques. On peut alors imaginer une modification locale et contrôlée des réponses optiques issues des particules et/ou du verre.

Annexes

Techniques de caractérisation

Sommaire des annexes

1. Courbes de densification SPS	223
2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	225
3. Analyse par diffraction des rayons X.....	225
4. Mesures de l'indice de réfraction	227
5. Mesure de la masse volumique	228
6. Micrographies à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB)	228
7. Granulométrie laser	229
8. Mesure de transmission optique	229
9. Généralités sur les ions de terres rares	230
10. La spectroscopie de luminescence	232
a. Généralités	232
b. Mesures de photoluminescence	234
<i>Mesures à température ambiante</i>	<i>234</i>
<i>Mesures à basse température</i>	<i>236</i>
11. Les spectroscopies vibrationnelles	237
a. Généralités sur la spectroscopie Raman	237
b. Mesure des spectres Raman	238
c. Spectroscopie infrarouge : mesure en réflexion diffuse	239
12. Enregistrement des cartographies par microscopie confocale	239
13. Références	241

Annexes – Techniques de caractérisation

Ces annexes décrivent les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail de thèse. Elles présentent les appareils et paramètres utilisés.

1. Courbes de densification SPS

Sur le montage SPS, l'électrode supérieure est fixe et l'électrode inférieure est mobile en z . Un repère est placé au niveau électrode inférieure. L'évolution de l'échantillon peut être suivi grâce au graphique qui réunit deux courbes : la courbe de la température et la courbe du déplacement du montage en z en fonction du temps.

Nous présentons pour exemple les courbes de densification enregistrées pendant le processus SPS pour deux pastilles, la première, issue d'une pastille obtenue à partir des particules et du verre phosphate à 400°C avec l'application de la pression (Figure 1) et la deuxième, issue d'une pastille obtenue à partir des particules et du verre tellurite TZN à 550°C sans pression (Figure 2).

Pastille $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ et verre phosphate 400°C 40MPa

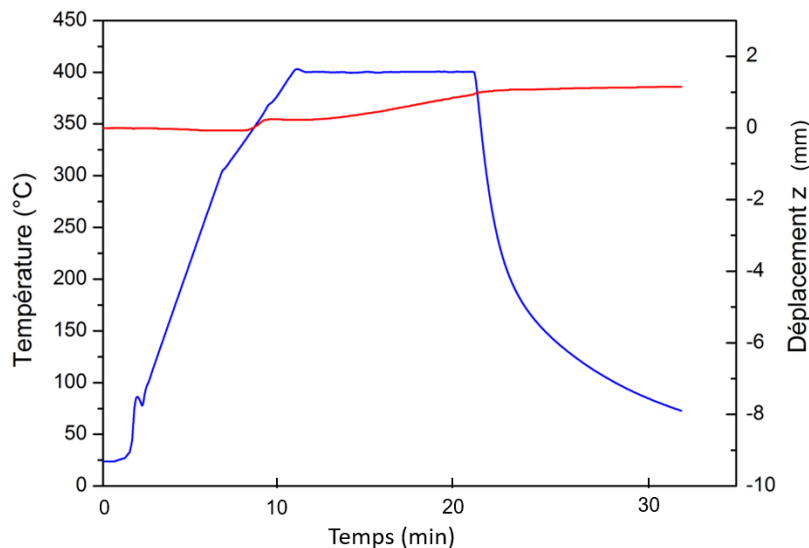


Figure 1. Courbe de densification par SPS de la pastille préparée à partir du verre phosphate et des particules $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Lorsque l'on augmente la température, on observe un déplacement en z du montage (diminution de z). Cela signifie que la partie basse descend par rapport au repère marqué initialement, donc les deux électrodes s'éloignent. Cela atteste d'une dilatation thermique du montage lié à l'application de la force appliquée. Puis le déplacement en z augmente (les électrodes se

rapprochent), indiquant que le phénomène de densification est maintenant plus important que la dilatation thermique du montage. Par la suite, le déplacement en z stagne, indiquant une stabilisation de la densification. On observe ensuite de nouveau une augmentation de la densification jusqu'à la coupure de la température. Puis, l'écart entre les électrodes augmente à nouveau ; ceci est lié à la re-contraction du montage avec la diminution de la température.

Pastille $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^+$ et verre tellurite TZN 550°C sans pression

Dans ce cas de figure, la température est augmentée jusqu'à 550°C, on atteint la fusion du verre. Dans les cas où la fusion du verre était attendue, un piston raccourci a été utilisé afin de laisser un espace entre l'échantillon et le piston et éviter de perdre de la matière. La courbe de déplacement de l'électrode diminue puis augmente à la coupure de la température. Ici on ne voit pas d'effet de densification (augmentation du déplacement en z) car le piston n'appuie pas sur l'échantillon.

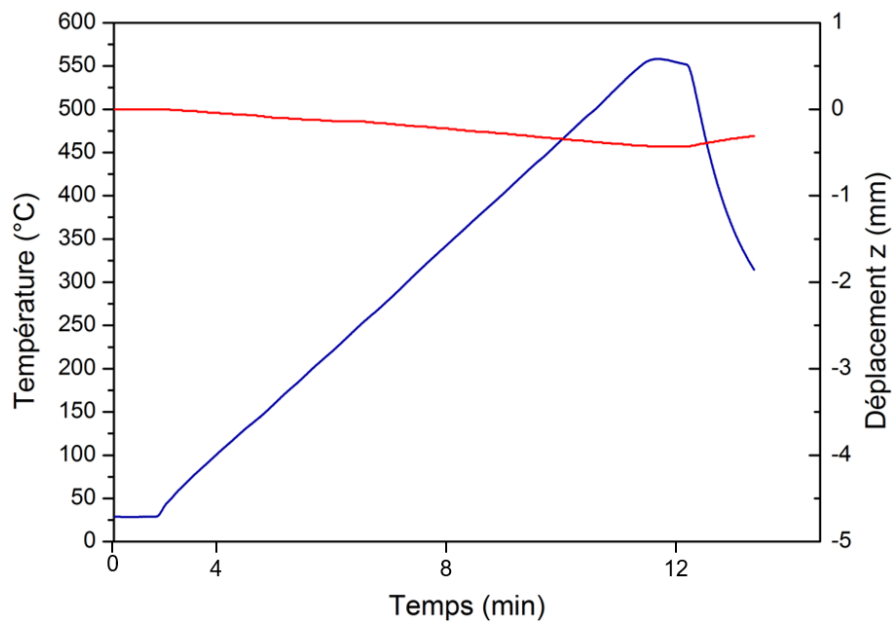


Figure 2. Courbe de densification par SPS de la pastille préparée à partir du verre tellurite TZN et des particules $\text{YNbO}_4:\text{Ho}^{3+}$.

2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC en anglais) est une technique utilisée pour détecter les transitions thermiques du verre (transition vitreuse, cristallisations, fusion). Il s'agit de mesurer la différence de flux de chaleur entre l'échantillon de verre, de masse précisément connue, et un échantillon de référence. Ces deux échantillons sont placés dans des creusets (aluminium ou platine selon la gamme de température balayée) qui sont ensuite chauffés avec une rampe de 10 K/min (vitesse de rampe standardisée). L'appareil mesure le flux de chaleur qu'il est nécessaire de fournir pour garder les deux échantillons à la même température. Ce flux de chaleur est ensuite représenté en fonction de la température. La transition vitreuse est un processus dit endothermique, c'est-à-dire qui a besoin de chaleur pour avoir lieu à l'opposé d'un processus exothermique, qui en libère telle que la cristallisation. Avec la convention adoptée ici, elle est représentée par un pic négatif.

Les mesures ont été effectuées sur des morceaux de verre de 50 mg (un morceau unique par mesure) dans un creuset en platine à l'aide d'un DSC Pegasus 404 F3 de Netzsch entre 50 °C et 900 °C afin de déterminer les températures caractéristiques des verres étudiés.

3. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation physico-chimique qui permet d'obtenir des informations sur l'arrangement cristallin d'un matériau grâce aux propriétés d'interaction d'un rayonnement X avec un réseau d'atomes ordonnés. La longueur d'onde étant de même ordre de grandeur que les atomes, on observe un phénomène de diffraction. La loi de Bragg régit l'angle d'apparition des pics de diffraction (i.e. les interférences constructives générées par le réseau cristallin et la nature des éléments constitutifs du composé). La relation de Bragg est la suivante :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

Avec d_{hkl} la distance qui sépare les plans réticulaires, θ l'angle d'incidence des rayons X, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

L'intensité et la largeur des pics sont quant à elles liées à la composition chimique, à la cristallinité du matériau, à la taille des domaines cohérents ainsi qu'aux caractéristiques de l'instrument. Cette technique permet, par identification des pics, de connaître la phase cristalline du matériau et ainsi d'avoir accès à des informations sur la structure cristalline des matériaux,

comme le groupe d'espace de la maille unitaire, les paramètres de maille, la taille des cristallites. L'affinement du diffractogramme, par la méthode de Le Bail (« profil matching » uniquement) ou de Rietveld (affinement des positions atomiques) permet ensuite de remonter à d'autres informations sur le matériau cristallin comme la taille des domaines cohérents, la position des atomes dans la maille, leur facteur de déplacement isotrope ainsi que leur taux d'occupation. Le programme FULLPROF a été utilisé pour réaliser les affinements.

Les échantillons sont préparés par dépôt d'une couche de poudre sur un support en aluminium après broyage fin. Pour les échantillons massifs, ceux-ci sont fixés sur des supports aluminium plus profonds. L'appareil utilisé est un diffractomètre PANalytical X'pert MDP-PRO, à géométrie Bragg-Brentano. Le rayonnement X est obtenu par une anode en cuivre donnant deux longueurs d'onde X : $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$. La tension de travail est de 45 kV et l'intensité de 40 mA. En routine, la collection des données se fait de 8 à 80 ° de 2θ avec un pas de 0,017° en 30 min. Pour les affinements Le Bail, une acquisition plus lente est effectuée (6 h 47 min d'acquisition avec un pas de 0,0167°). Pour les vitrocéramiques, une acquisition intermédiaire a été effectuée (1 h 56 min d'acquisition avec un pas de 0,0167°). Les mesures sont effectuées par E. Lebraud à l'ICMCB, au sein du service collectif Diffraction des rayons X.

4. Mesures de l'indice de réfraction

Un réfractomètre d'Abbe ATAGO a été utilisé pour mesurer les indices de réfraction des matériaux. Le dispositif est présenté sur la Figure 3. Son principe de fonctionnement est simple : un rayon lumineux va changer de direction en fonction de sa vitesse de propagation dans le milieu qu'il rencontre. Cette variation est déterminée par le réfractomètre d'Abbe. Le dispositif de source de lumière permet l'insertion d'un filtre, de longueur d'onde continue afin de réaliser la mesure d'indice de réfraction. Les mesures peuvent être effectuées avec différentes longueurs d'ondes : 480, 589, 644 et 656 nm. La lampe vient éclairer l'échantillon en incidence rasante afin d'effectuer la mesure. Par une opération qui nécessite de régler la ligne limite de réfraction sur l'intersection des lignes de la mire, le réfractomètre affiche directement en chiffres la valeur mesurée (en indice de réfraction). La gamme de mesure d'indices est comprise entre 1,3000 et 1,7000 avec une précision de +/- 0,0002.

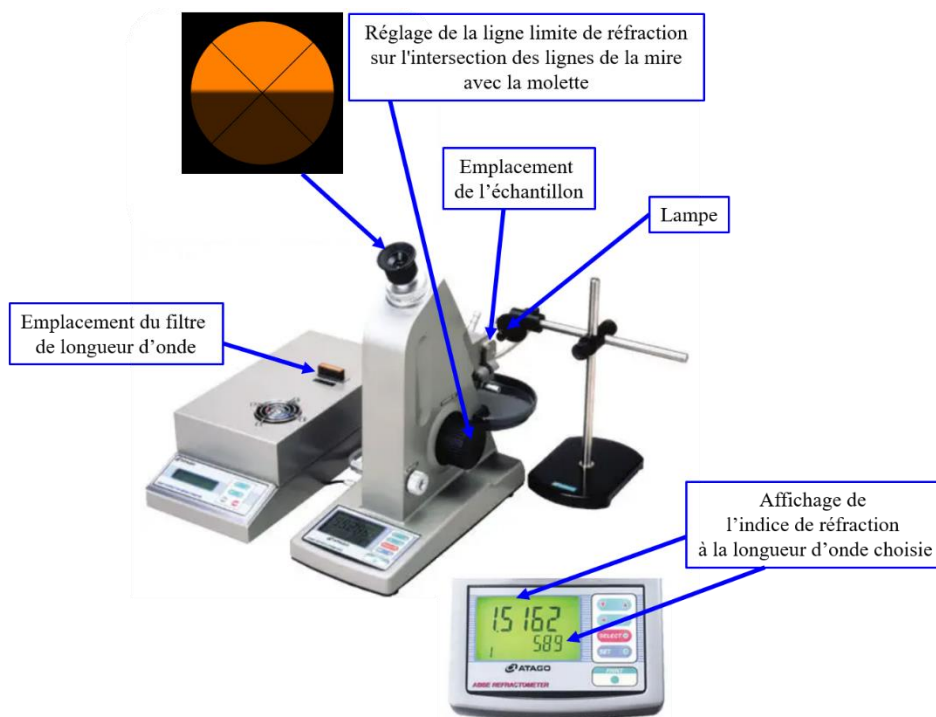


Figure 3. Dispositif complet d'un réfractomètre d'Abbe.

5. Mesure de la masse volumique

La masse volumique des verres a été mesurée d'après le principe de la poussée d'Archimède en utilisant le diéthylphtalate comme liquide de référence. Les échantillons sont pesés de façon précise dans l'air (m_{air}) puis immergés dans le liquide (m_{im}) à l'aide de l'échelle Precisa XT 220A.

La masse volumique du diéthylphtalate est parfaitement connue en fonction de la température, à 0.25 °C près, comme présenté sur le Tableau 1. Ainsi, en vérifiant la température, on peut déterminer le volume de liquide déplacé lors de l'immersion et remonter à la masse volumique de l'échantillon ρ (en g.cm⁻³) à partir de l'équation :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \rho_{\text{diéthylphtalate}}(T) \times \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{im}}$$

Chaque mesure a été réalisée 5 fois et les valeurs présentées correspondent à la moyenne des 5 mesures.

Tableau 1. Masse volumique du diéthylphtalate en fonction de la température.

Température (°C)	Densité (g/mL)	Température (°C)	Densité (g/mL)
17	1,121946755	22,75	1,116433967
17,25	1,121698378	23	1,116203783
17,5	1,121450791	23,25	1,115974369
17,75	1,121203994	23,5	1,115745745
18	1,120957988	23,75	1,115517911
18,25	1,120712771	24	1,115290867
18,5	1,120468345	24,25	1,115064614
18,75	1,120224709	24,5	1,11483915
19	1,119981863	24,75	1,114614477
19,25	1,119739807	25	1,114390594
19,5	1,119498541	25,25	1,114167501
19,75	1,119258066	25,5	1,113945198
20	1,11901838	25,75	1,113723685
20,25	1,118779485	26	1,113502962
20,5	1,118541379	26,25	1,11328303
20,75	1,118304064	26,5	1,113063887
21	1,118067539	26,75	1,112845535
21,25	1,117831804	27	1,112627973
21,5	1,117598559	27,25	1,1124112
21,75	1,117362704	27,5	1,112195218
22	1,11712934	27,75	1,111980027
22,25	1,116896765	28	1,111765625

6. Micrographies à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de reconstruire une image de la surface d'un échantillon grâce à l'analyse des particules émises par celui-ci après avoir été irradié par un faisceau d'électrons. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un

détecteur. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le microscope utilisé est un Tescan Vega II SBH SEM. On utilise en principe une tension de 10 kV et une distance de travail de 8 mm. Avant d'être introduits dans le MEB, les échantillons sont métallisés : une couche d'or est déposée par pulvérisation cathodique. Cette couche conductrice permet d'éviter les phénomènes d'accumulation de charges très présents sur les échantillons non conducteurs et qui perturbent l'analyse.

7. Granulométrie laser

Cette technique consiste à évaluer la taille et la distribution des particules d'une suspension. Les mesures ont été effectuées avec un Granulomètre Mastersizer 2000 MALVERN. Ce granulomètre utilise la technique de la diffraction laser pour mesurer la taille et la distribution granulométrique des particules. Un faisceau LASER ($\lambda = 460$ ou 630 nm) traverse la suspension ; les photons sont alors diffractés à différents angles en fonction de la taille des particules qu'ils rencontrent. La taille calculée de la particule est la taille équivalente au volume occupé par une particule sphérique.

8. Mesure de transmission optique

Les mesures de transmission optique ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR Cary 5000 de Agilent, de 200 à 3000 nm avec un intervalle de 1 nm et un temps de comptage de 0,5 seconde par point. Ce spectrophotomètre permet de mesurer la transmittance d'un échantillon en faisant le rapport entre l'intensité transmise à travers l'échantillon par rapport à l'intensité de référence à chaque longueur d'onde.

Pour mesurer la transmission dans l'infrarouge, un spectrophotomètre à transformée de Fourier a été utilisé (Equinox 55 Bruker) de 2500 à 8000 nm avec un intervalle de 2 nm et 32 balayages sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur.

9. Généralités sur les ions de terres rares

Pour l'élaboration de vitrocéramiques composites luminescentes, la phase cristalline est souvent dopée avec des ions de terres rares luminescents. On parle ainsi de luminophores constitués d'une matrice (la phase cristalline) et d'un centre luminescent appelé activateur. Ce paragraphe présente quelques généralités sur les ions de terres rares et la luminescence.

Les ions de terres rares ont été découverts à la fin du 18^e siècle par C.A. Arrhenius. Les terres rares comprennent les quinze lanthanides du tableau périodique (du lanthane au lutécium, les numéros atomiques Z variant de 57 à 71), auxquels sont ajoutés le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$) (Figure 4).

IA																		VIIIA																										
1	H																	2	He																									
IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA																												
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																			
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																			
		III B	IV B	V B	V I B	V II B	VIII B				IB	II B																																
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr									
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe									
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn									
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Ph	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg																							
																	III B	IV B	V B	V I B	V II B	VIII B				IB	II B																	
																	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
																	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
																	<p>■ Lanthanides</p> <p>▨ Terres rares</p>																											

Figure 4. Localisation des Lanthanides et Terres rares dans le périodique des éléments.

Les ions de terres rares sont des éléments chimiques utilisés dans de nombreuses applications [1]: fabrication d'aimants permanents, voitures électriques, éolienne, catalyseurs, agents de polissage pour le verre, et en particulier dans le domaine de la photonique où ils ont permis le développement de nombreuses applications innovantes. Les luminophores peuvent par exemple convertir la lumière UV en lumière visible grâce aux ions Eu^{2+} (bleu), Tb^{3+} (vert) et Eu^{3+} (rouge). Les ions de terres rares sont en particulier utilisés pour l'éclairage (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) ou dans des amplificateurs optiques et des lasers, comme par exemple le YAG:Nd^{3+} qui émet à 1064 nm. Ils sont également utilisés dans des verres pour élaborer des fibres optiques amplificatrices à base de silice ou les lasers de puissance (Er^{3+} ,

Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) [2]. Un intérêt croissant réside dans l'utilisation de nanoparticules dopées avec des ions de terres rares contenues dans les vitrocéramiques en raison de la combinaison des avantages du verre et de la phase cristalline luminescente.

La série des terres rares se caractérise par une remarquable homogénéité de propriétés chimiques. Le seul paramètre significatif est la taille de l'ion, celle-ci varie de façon monotone le long de la série : le rayon ionique décroît régulièrement du début à la fin de la série des lanthanides. Ce phénomène est appelé contraction lanthanidique et provient de l'augmentation de la charge nucléaire avec Z .

Leur dénomination est trompeuse, les terres rares sont en effet autant présentes dans l'écorce terrestre (excepté le prométhium radioactif) que certains métaux de transition (par exemple l'abondance du cerium est proche de celle du cuivre). Cependant elles sont beaucoup plus dispersées. On les trouve sous forme de gisements où elles sont mélangées à d'autres éléments ; leur séparation et leur purification constitue un problème industriel majeur du fait de leurs propriétés chimiques similaires. Ces opérations de séparation et de purification engendrent des coûts de matière première importants et fortement fluctuants en fonction des tensions géopolitiques.

Au fil de la série, la sous-couche f se remplit menant à la configuration : $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$ où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Les ions lanthanides (Ln^{3+}) adoptent la configuration type $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$ après perte d'un électron de la couche $4f$ et des deux électrons de la couche $6s$. Le degré d'oxydation +III correspond à la configuration la plus stable notamment en milieu aqueux. Néanmoins d'autres états moins stables existent : +II pour l'euporium, le samarium, l'ytterbium ; +IV pour le cerium, le praséodyme et le terbium.

Quelle que soit la terre rare et son degré d'oxydation, les électrons situés sur les couches $5s$ et $5p$ font écran à ceux de la couche $4f$. Ces derniers, contrairement aux électrons des couches $5d$, $6s$ et $6p$, seront très peu sensibles au champ cristallin de la matrice dans laquelle les ions de terres rares seront introduits. Cette particularité est à l'origine des deux types de spectre présentés par les ions de terre rare : spectres de raies ou spectres de bandes. En effet, les états excités des ions de terres rares résultent du passage d'un électron du niveau $4f$, soit vers un autre niveau $4f$, soit vers le niveau $5d$.

Dans le premier cas, le processus d'absorption /émission fera intervenir des transitions $4f-4f$. Dans le cas de l'ion libre, les transitions dipolaires électriques sont strictement interdites par les règles de parité de Laporte (ici $\Delta l=0$). Elles pourront cependant être observées dans les solides,

du fait de l'action du champ cristallin pouvant aboutir à un mélange d'états de parité différente [3]. Elles seront cependant de faible intensité. Ces transitions font intervenir des niveaux discrets, très faiblement sensibles au champ cristallin, elles donnent ainsi lieu à un spectre de raies. Ce type de transitions est observé pour la majorité des ions lanthanides.

Les transitions 5d-4f (ici $\Delta\ell=1$ et transitions dipolaires électriques permises) donnent quant à elles lieu à un spectre de bande intense. C'est le cas des transitions observées par les ions Ce^{3+} ou Eu^{2+} .

10. La spectroscopie de luminescence

a. Généralités

La luminescence regroupe l'ensemble des émissions de lumière qui résultent de l'excitation d'un matériau. Elle peut être provoquée par différentes sources d'excitation : on parle ainsi de photoluminescence dans le cas d'une excitation par des radiations électromagnétiques (U.V., R.X.), de cathodo-luminescence pour une excitation par un faisceau d'électrons, d'électroluminescence dans le cas d'une excitation par champ électrique, de triboluminescence lors de contraintes physiques (broyage). On observe également de la bioluminescence ou chimiluminescence liée à des réactions chimiques et de la lyoluminescence observée lors de la dissolution de composés irradiés [3]. Enfin, il existe également de la thermoluminescence observée pour certains corps lorsqu'ils sont chauffés et de la piézoluminescence créée par la pression sur certains solides.

L'énergie du rayonnement d'excitation est cédée à un ion activateur qui passe alors de son état fondamental à un état d'énergie supérieure (état excité). L'ion retourne à son état fondamental grâce à des processus radiatifs et/ou non radiatifs. Dans le cas des processus radiatifs, l'énergie d'excitation est convertie en rayonnement lumineux (émission de photons). Dans le cas des processus non radiatifs, l'énergie d'excitation est transformée en émission de chaleur par génération de vibrations de réseau (émission de phonons). L'ion activateur (A) peut être excité directement, par l'intermédiaire du réseau-hôte (R) ou d'un sensibilisateur (S) comme illustré sur la [Figure 5](#).

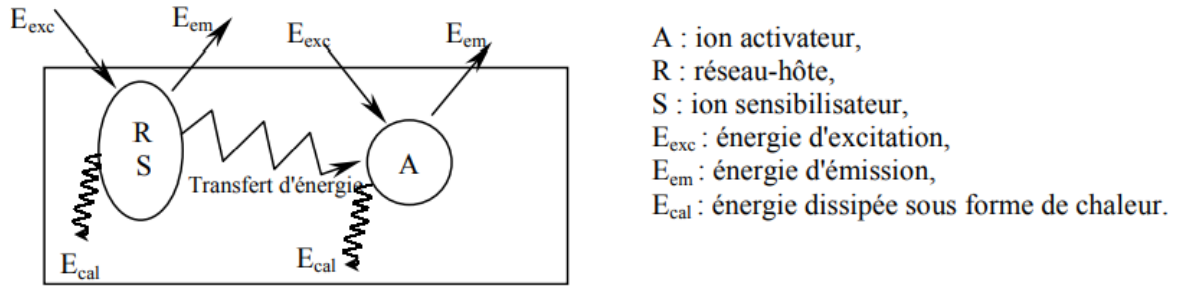


Figure 5. Processus de transfert d'énergie à un ion activateur [4]

La probabilité de luminescence est régie par la compétition entre les processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs de l'ion activateur. Si l'ion activateur est excité par l'intermédiaire d'un ion sensibilisateur, la probabilité de luminescence dépend en plus de la compétition entre le transfert d'énergie et les processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs du sensibilisateur.

La photoluminescence repose sur deux phénomènes physiques principaux : l'absorption et la désexcitation. Une émission de radiation lumineuse nécessite en effet en premier lieu une absorption d'énergie. Les phénomènes d'absorption et d'excitation d'un composé solide sont étudiés grâce à des spectres d'absorption et d'excitation. Le spectre d'absorption représente l'énergie totale absorbée par le composé c'est-à-dire, la somme des énergies à l'origine des transitions radiatives et non radiatives. Le spectre d'excitation représente quant à lui, l'énergie absorbée conduisant à une luminescence à une (ou des) longueur(s) d'onde donnée(s).

Un spectre d'absorption ou d'excitation est formé de raies et/ou de bandes. Aux très courtes longueurs d'onde, une large bande peut correspondre aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction de la matrice. Lorsque l'ion luminescent possède un caractère oxydant, une seconde bande dite bande de transfert de charge (B.T.C.) représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'un ligand sur le centre activateur. Le spectre fait ensuite apparaître des bandes ou des raies d'absorption plus ou moins larges liées aux niveaux d'énergie du centre activateur. La forme de ces bandes dépend de la nature du cation et de sa structure électronique.

L'absorption permet la transition de l'état fondamental du centre activateur vers un état excité. L'ion se trouve alors dans une position d'équilibre instable et retourne, à la suite de différents processus, vers le niveau fondamental en cédant son énergie au milieu environnant. La transition est radiative si l'écart entre le niveau excité et le niveau inférieur est suffisamment important pour que les processus de désexcitation non radiatifs (processus multiphonons) n'entrent pas en compétition avec les processus radiatifs. La probabilité de désexcitation

radiative diminue lorsque la température augmente (extinction thermique). Dans le cas des transitions entre les orbitales 4f des ions lanthanides, la modification de la liaison est négligeable. De manière générale, la probabilité de transition non radiative est faible par rapport à la probabilité de transition radiative lorsque l'écart d'énergie entre les deux niveaux est au moins égal à cinq fois l'énergie des phonons de plus forte fréquence [4].

L'intensité d'émission est liée à la quantité d'activateur présente dans le matériau. Dans la plupart des cas, elle augmente avec la concentration en activateur jusqu'à une concentration limite, puis elle diminue, après avoir quelquefois marqué un palier. Ce phénomène est appelé extinction par concentration ("concentration quenching"). La concentration en activateur possède donc une valeur optimale, au-delà de laquelle la proximité des ions activateurs entraîne des transitions directes entre eux, et leur relaxation via des processus non radiatifs conduit à l'extinction.

b. Mesures de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence repose sur l'étude de la lumière émise par un matériau après avoir été excité par un rayonnement électromagnétique (dans l'U.V. ou dans le visible ici). L'analyse de la fréquence des photons absorbés (spectres d'excitation) et émis (spectres d'émission) par le matériau permet d'accéder aux différentes transitions radiatives entre les niveaux électroniques. Les mesures ont été réalisées à températures ambiante et à basse température.

Mesures à température ambiante

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées avec un spectrofluorimètre Fluorolog 3 (Figure 6). Elles consistent à exciter une poudre ou un massif avec des photons de longueurs d'ondes choisies afin de mesurer l'intensité réémise par le matériau sur une gamme de longueurs d'ondes. L'analyse des transitions radiatives en excitation ou en émission permet de remonter aux niveaux électroniques des centres émetteurs.

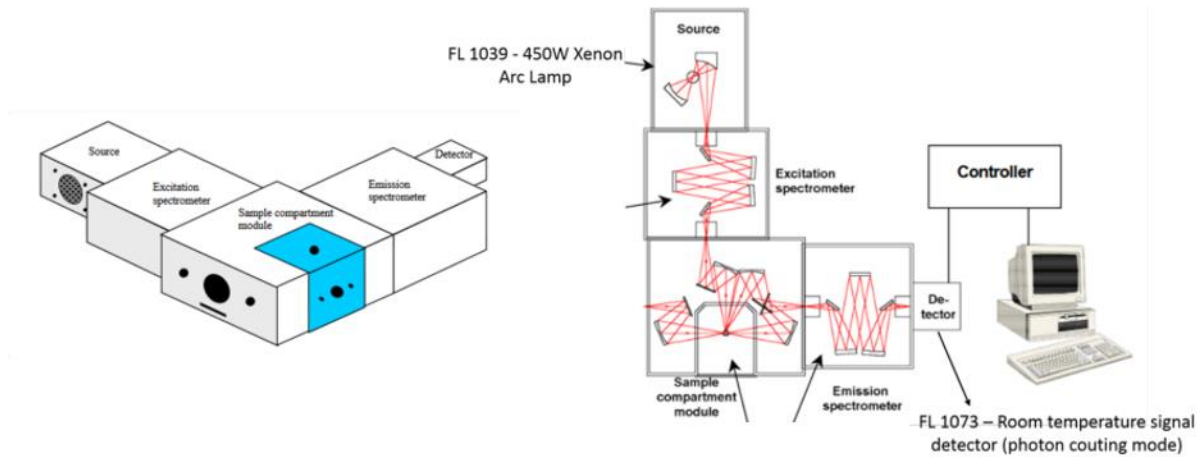


Figure 6. Schéma d'un Fluorolog 3 (Horiba Jobin-Yvon) [5].

L'excitation se fait à l'aide d'une lampe xénon (450 W), suivie d'un monochromateur permettant le choix de la longueur d'onde, de l'UV au visible. Une diode laser émettant à 450 nm a été utilisée pour exciter l'holmium et une diode laser à 975 nm pour étudier le phénomène de « up-conversion ». Les échantillons sont placés sur un support orienté entre l'excitation et la détection. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées lors du passage du faisceau dans les monochromateurs d'une distance focale de 22 cm en configuration Czerny-Turner. La partie détection est composée d'un monochromateur permettant de mesurer l'intensité pour chaque longueur d'onde et d'un détecteur : un photomultiplicateur (PMT - Hamamatsu R298) pour le visible et des détecteurs InGaAs et PbSe pour le proche et moyen infrarouge (Horiba Jobin-Yvon). Les paramètres d'ouverture de fente, de pas et de temps d'acquisition sont sélectionnés en fonction des échantillons. Lorsque les intensités sont comparées, tous les paramètres sont identiques pour les différents matériaux. Autrement les spectres sont normalisés par rapport au maximum. Les spectres présentés ont été corrigés en prenant en compte les variations d'intensité de la lampe, la géométrie de l'équipement et la sensibilité des détecteurs pour le visible et le proche infrarouge.

Les durées de vie ont été mesurées par spectroscopie résolue dans le temps. Le laser utilisé pour l'excitation est un Continuum Surelite SL II-10 (355 nm, 10 Hz) suivi d'un oscillateur paramétrique optique (Panther x, Electro-optics Inc.) permettant d'obtenir une longueur d'onde de sortie de 455 nm. Un monochromateur et une caméra rapide (ICCD, Andor) permettent d'enregistrer l'émission en synchronisation avec le laser.

Mesures à basse température

Les propriétés photoluminescentes à basse température ont été analysées à l'aide d'un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog-2. Le montage est constitué d'une lampe xénon d'une puissance de 450 W comme source d'excitation. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées lors du passage du faisceau dans les monochromateurs d'une distance focale de 22 cm en configuration Czerny-Turner. Le signal émis est détecté et amplifié par un photomultiplicateur Hamamatsu R928 refroidi par échange thermique Peltier avec un circuit d'eau. Les spectres d'excitation sont corrigés grâce à la détection de la réponse en émission de la lampe à l'aide d'une référence (Rhodamine Beta) et d'un photomultiplicateur positionné entre le monochromateur d'excitation et l'échantillon. Les spectres d'émission des composés sont systématiquement corrigés en fonction de la transmission des monochromateurs et de la réponse du photomultiplicateur (refroidi par échange thermique Peltier avec un circuit d'eau). L'échantillon est placé dans un porte échantillon disposant d'une encoche dans laquelle la poudre est placée puis recouverte d'une lame de quartz. Le compartiment échantillon dispose d'un cryostat à double chambre. La chambre externe est mise sous vide poussé (10^{-7} Pa) tandis que la chambre interne, qui contient le porte échantillon, est sous flux d'hélium gazeux. L'hélium est apporté dans la chambre par capillarité depuis la réserve d'hélium liquide, le capillaire est enroulé autour du système de chauffage du porte échantillon afin de contrôler la température au sein de la chambre. La circulation de l'hélium est assurée par un système de pompage et permet d'atteindre des températures de mesure entre 4,5 K et 293 K. Un thermocouple permet le contrôle de la température de l'échantillon.

11. Les spectroscopies vibrationnelles

La technique la plus communément utilisée pour caractériser la structure des matériaux est la diffraction des rayons X. Cette technique permet de définir la structure d'un matériau lorsque celui-ci a une structure périodique à longue distance. Cependant, le verre ne possède pas d'ordre à longue distance mais présente un ordre à courte et moyenne portée. Pour remonter à la structure des unités élémentaires qui composent le système, les techniques de caractérisation spectroscopiques vibrationnelles sont parmi les plus adaptées. Les spectroscopies IR et Raman, permettent de sonder les modes de vibrations reliés à ces entités et ainsi de remonter à leur structure.

a. Généralités sur la spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une spectroscopie vibrationnelle qui consiste à exciter l'échantillon avec une lumière monochromatique à la fréquence ν_0 . L'énergie des photons incidents est trop importante pour exciter les modes de vibrations et trop faible pour exciter les niveaux électroniques. Il n'y a donc pas d'absorption en spectroscopie Raman. On dit que les niveaux qui sont excités sont des niveaux virtuels. Le diagramme de la Figure 7 représente ces différents niveaux d'énergie.

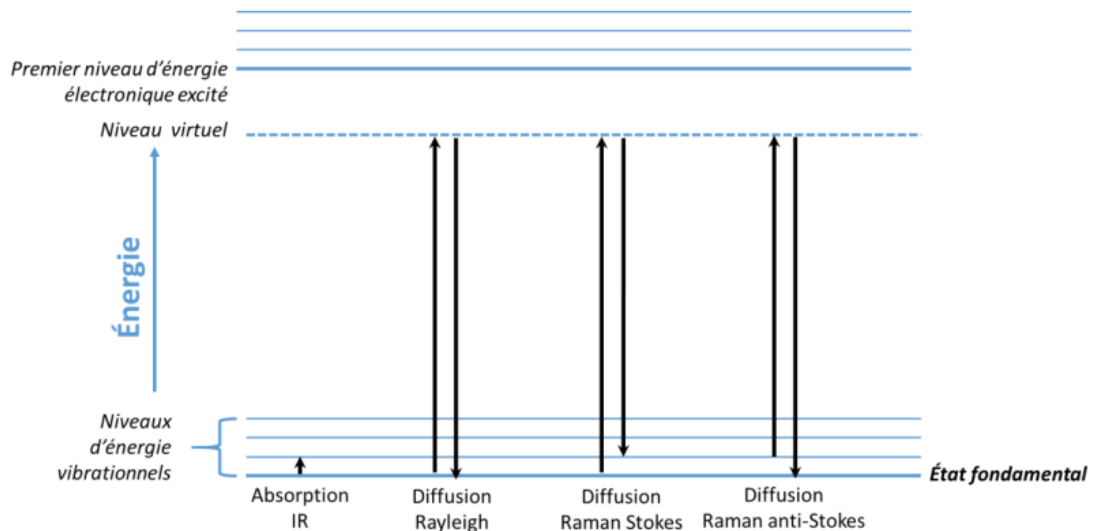


Figure 7. Diagramme d'énergie représentant le principe de la diffusion Raman en comparaison avec la diffusion Rayleigh et à l'absorption IR [6].

Si l'interaction avec la matière est élastique, alors l'énergie du photon diffusé est inchangée ; on parle de diffusion Rayleigh. Ce processus est de loin le plus probable. La diffusion Raman, quant à elle, est inélastique ; on récupère donc une énergie différente de celle envoyée. La différence entre l'énergie envoyée et celle récupérée correspond au mode de vibration sondé. On trouve deux cas de figure : (1) Raman Stokes (du niveau fondamental à un niveau excité en passant par un niveau virtuel) et (2) Raman anti-Stokes (d'un niveau excité au fondamental en passant par un niveau virtuel). Le Raman Stokes est le processus le plus probable à température ambiante [6].

La spectroscopie Raman est complémentaire à la spectroscopie IR. En effet, les modes actifs en Raman sont ceux pour lesquels il n'y a pas de variation du moment dipolaire (mode de vibration symétrique) et les modes actifs en IR sont ceux pour lesquels il y a une variation du moment dipolaire (mode de vibration asymétrique). Ainsi, certains modes non actifs en IR seront actifs en Raman et vice-versa.

b. Mesure des spectres Raman

Les spectres Raman ont été obtenus sur un microscope Raman confocal Horiba Jobin Yvon, modèle XploRA (Figure 8) pouvant opérer à 532 nm ainsi qu'à 785 nm. La longueur d'onde dans le vert est utilisée pour caractériser les oxydes (verres massifs phosphates et tellurites). Pour les verres chalcogénures, qui ne sont pas transparents dans cette gamme, la longueur d'onde plus haute (785 nm) est nécessaire. Le laser émettant à 785 nm a également été utilisé pour les poudres YNbO_4 afin de limiter les phénomènes de photoluminescence des terres rares



Figure 8. Microscope Raman confocal (Horiba Jobin-Yvon), modèle XploRA.

c. Spectroscopie infrarouge : mesure en réflexion diffuse

Les mesures de réflexion diffuse infrarouge par transformée de Fourier (DRIFT) ont été effectuées sur les poudres YNbO_4 à l'aide d'un équipement de réflexion diffuse Praying Mantis (Harrick Scientific) intégré dans un spectromètre FTIR (Nicolet 6700). L'échantillon a été mélangé avec du KBr séché (ratio de 1%) et placé dans un récipient de micro-échantillonnage ajustable (volume de 0.3 mL, diamètre de 3 mm) à l'aide d'un entonnoir. Des miroirs sphériques accessoires forment un système d'éclairage et de collecte par réflexion diffuse très efficace. Les spectres expérimentaux et le spectre de référence ont été obtenus à l'aide du logiciel Omnic.

12. Enregistrement des cartographies par microscopie confocale

Les cartographies à l'échelle microscopique ont été réalisées sur un spectromètre Horiba LabRAM HR-800 dont le schéma est représenté sur la [Figure 9](#). Associés à ce spectromètre, une série de lasers (Nd- Yag Kr+, Ar+, He/Cd,) permet de produire des rayonnements excitateurs dont les longueurs d'onde vont de l'UV au proche infrarouge (325 à 1064 nm).

La microscopie confocale permet de mesurer la luminescence ou le Raman d'un matériau en un point de l'ordre du micromètre.

La source d'excitation est un laser qui frappe le matériau à travers un objectif de microscope. Ainsi seul « un point » dans le plan focal de l'objectif est excité. La luminescence résultante de cette excitation (ou le Raman) est récupérée par un trou (pinhole, sténopé en français) dont le plan focal est conjugué au plan focal de l'objectif, d'où le terme de confocal. Ainsi seule la luminescence en « un point » est collectée. Un réseau de diffraction et un détecteur permettent ensuite de mesurer un spectre de luminescence (ou de Raman). L'excitation est filtrée par un filtre passe haut.

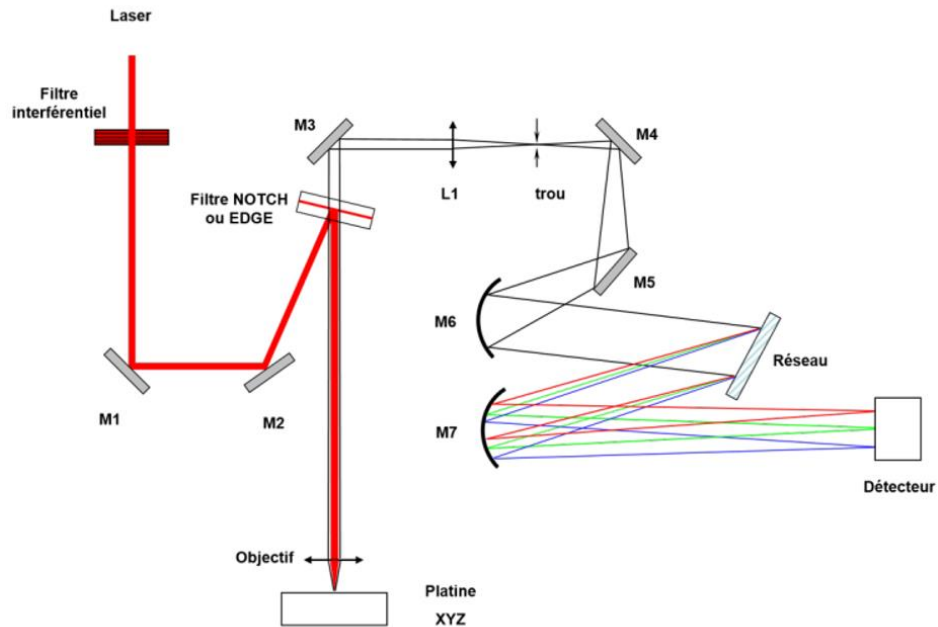


Figure 9. Schéma du spectromètre LabRAM [5].

L'appareil étant équipé d'une platine se déplaçant en xyz, il est possible de réaliser une cartographie de luminescence (ou Raman) du matériau. Elles sont tracées avec le logiciel Labspec qui permet de représenter une cartographie xyz, avec z en nuances de couleurs. Les nuances de couleurs correspondent à l'intensité de signal de luminescence ou de Raman de la bande intégrée. Les résolutions spatiales et spectrales des cartographies enregistrées ont été précisées dans chaque chapitre présentant des cartographies (chapitre 3, 4 et 5).

13. Références

- [1] W. Blanc, Propriétés de luminescence des ions de terres rares dopés dans des nanoparticules diélectriques incorporées dans une matrice vitreuse, *Matériaux & Techniques*. 103 (2015) 407. <https://doi.org/10.1051/mattech/2015049>.
- [2] M.J. Digonnet, *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded*, CRC press, 2001.
- [3] C. Beauger, *Élaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium SrAl₂O₄*, n.d.
- [4] V. Jubera, *Etudes structurales et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes Li₂O-B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln = terres rares)*, Université Bordeaux I, 2001.
- [5] S. Guené-Girard, *Développement de céramiques transparentes de type niobates dopées aux terres rares: vers de nouvelles sources LASER infrarouges.*, Université Bordeaux, 2021.
- [6] Lara Karam, *Structuration multi-échelle et multifonctionnelle de nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée*, 2020.
- [7] C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, Ed. Techniques Ingénieur, 2006. Cette référence correspond au schéma du montage SPS présenté dans les chapitres 3 et 4.

Elaboration et structuration des propriétés optiques de matériaux type vitrocéramique pour le domaine infrarouge

Résumé : Les vitrocéramiques sont des matériaux composites innovants constitués de particules cristallines dispersées dans une matrice vitreuse et qui combinent les avantages du verre avec les propriétés spécifiques de la phase cristalline, en particulier des rendements quantiques élevés. Ces matériaux composites sont donc de plus en plus étudiés afin d'élaborer de nouvelles sources d'émission pour les lasers pour des applications dans le domaine des télécommunications, du médical, de la défense ou de l'aéronautique et spatial. La méthode d'incorporation directe de cristaux dans les verres a été développée pour pallier les inconvénients de la méthode traditionnelle de dévitrification. Cependant, les défis relatifs à cette voie de préparation sont de réussir à combiner survie et bonne dispersion des cristaux dans le verre.

Dans ce travail de thèse, des particules de niobate d'yttrium dopées avec des éléments terres rares (europium ou holmium) ont été préparées par coprécipitation. Les particules ont été incorporées dans trois types de matrices vitreuses (phosphates, tellurites et chalcogénures) afin d'étudier l'influence de la composition chimique de la matrice hôte sur la survie des particules. Deux voies d'élaboration des vitrocéramiques composites ont été effectuées : la fusion-trempe traditionnelle et le frittage SPS.

Mots clés : vitrocéramiques composites, spectroscopies de luminescence et Raman, orthoniobates, verres phosphates, verres tellurites, verres de chalcogénures, frittage SPS.

Elaboration and optical properties structuration of glass ceramic materials for infrared range

Abstract : Glass-ceramics are innovative composite materials composed by dispersed crystalline particles within a glass matrix that combines the benefits of glass with the specific properties of the crystalline phase, especially high quantum yields. Therefore, such composite materials are increasingly investigated in order to develop new laser emission sources for telecommunications, medical, defense or aerospace fields. The direct incorporation of crystals into glasses was developed to overcome the disadvantages of the traditional devitrification method. However, the challenges related to this preparation route are to combine the survival and the good dispersion of the particles into the glass.

In this thesis, yttrium niobate particles doped with rare earth elements (europium or holmium) were prepared by co-precipitation. The particles were incorporated into three types of glasses (phosphates, tellurites and chalcogenides) in order to study the influence of the host matrix chemical composition on the particles survival. Two processing routes were performed to prepare the glass-ceramics: traditional melt-quenching and SPS sintering.

Keywords : glass-ceramics, luminescence and Raman spectroscopies, orthoniobates, phosphate glasses, tellurite glasses, chalcogenide glasses, SPS sintering.

Unités de recherche

ICMCB, UMR 5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

ISM, UMR 5255, 351 cours de la libération, 33405 Talence Cedex, France