



HAL
open science

Élaboration d'optiques infrarouges à base de verre de chalcogénures à indice de réfraction élevé par combinaison de la mécanosynthèse et du frittage flash (SPS)

Valentin Reux

► **To cite this version:**

Valentin Reux. Élaboration d'optiques infrarouges à base de verre de chalcogénures à indice de réfraction élevé par combinaison de la mécanosynthèse et du frittage flash (SPS). Matériaux. Université de Rennes, 2023. Français. NNT : 2023URENS008 . tel-04189437

HAL Id: tel-04189437

<https://theses.hal.science/tel-04189437v1>

Submitted on 28 Aug 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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 638

Science de la Matière, des Molécules et Matériaux

Spécialité : Sciences des matériaux

Par

Valentin REUX

Élaboration d'optiques infrarouges à base de verre de chalcogénures à indice de réfraction élevé par combinaison de la mécanosynthèse et du frittage flash (SPS)

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 30 mars 2023
Unité de recherche : UMR 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes

Rapporteurs avant soutenance :

Mathieu ALLIX Directeur de recherche CNRS, Laboratoire CEMHTI
Pascal MASSELIN Professeur, Université du Littoral-Côte d'Opale

Composition du Jury :

Président :	Maryline GUILLOUX-VIRY	Professeur, Université de Rennes
Examineurs :	Guillaume DRUART Raphaël PROUX	Directeur de recherche, ONERA Designer optique, Umicore IR Glass
Dir. de thèse :	Laurent CALVEZ	Professeur, Université de Rennes
Co-dir. de thèse :	Xiang-hua ZHANG	Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe Verres et Céramiques de l'Université de Rennes, dirigé par le Dr.Zhang, que je remercie pour son accueil au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier l'ensemble du jury, en commençant par Maryline Guilloux-Viry pour l'avoir présidé, Pascal Masselin et Mathieu Allix pour avoir évalués mon manuscrit dans leur rôle de rapporteurs, ainsi que Raphaël Proux et Guillaume Druart pour leur présence dans le jury. Merci à tous pour les discussions intéressantes et pertinentes qui ont pu découler de vos questions.

Je remercie tout particulièrement mes encadrants, Laurent Calvez et Xiang-hua Zhang, pour leurs expertises respectives, leurs conseils précieux et leur soutien infailible, aussi bien dans les bons moments que dans les plus difficiles.

Merci aux partenaires avec lesquelles j'ai pu interagir au cours du projet, notamment Elodie Tartas de Lynred, Guillaume Druart de l'ONERA, Raphaël Proux d'Umicore.

J'aimerais également exprimer ma reconnaissance à tout ceux qui ont participé à l'obtention de ces résultats en dehors de l'équipe, notamment à Ludivine Rault pour son aide sur les analyses TEM et ses explications, Frederic Charpentie de DIAFIR pour ses connaissances sur la mécanosynthèse et le frittage qui ont été d'une aide précieuse, ou encore Thomas Hingant de UMICORE pour sa maîtrise du traitement des résultats de mesure de coefficient thermo-optique.

Merci à l'ensemble de l'équipe Verres et Céramiques, aussi bien permanents que non-permanents, pour cette bonne ambiance générale et entraide permanente dont j'ai eu la chance de bénéficier au cours de ce travail. Je salue en particulier Thierry Pain pour son travail constant pour fournir les montages en silice si cruciaux aux synthèses, et le PCM, Thierry Jouan et Antoine Gautier, pour la maintenance des équipements et l'usinage de pièces qui ont permis la bonne réalisation des expériences.

Merci à Sebastien d'avoir partagé son bureau (bien que je sois arrivé dedans en premier) et d'avoir supporté ma compagnie en gardant foi en ma réussite.

Et surtout merci à mes parents, mes sœurs, et mes amis, qui ont toujours été là pour moi, sans jamais douté de mon succès.

Je sais que j'ai sûrement oublié de citer certaines personnes ici, mais soyez assurés que vous avez toute ma reconnaissance pour avoir participé de près ou de loin à cette expérience.

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Chapitre introductif

1	Généralités	5
1.1	Lumière, Spectre électromagnétique	5
1.2	Corps noir, loi de Planck, Déplacement de Wien.....	6
1.3	Fenêtre atmosphérique	8
1.4	Interaction lumière/matériau	9
2	Optique IR	15
2.1	Matériaux utilisés.....	16
2.2	Méthode de production industrielles	21
2.3	Mise en forme	26
3	Contexte de recherche : projet HELIAUS	28
3.1	Présentation et objectif du projet :	28
3.2	WP5 : développement de l'optique.....	33
4	Problématique et objectifs de la thèse	34
4.1	Problématique.....	34
4.2	Objectifs de la thèse	36
5	Bibliographie	37

Chapitre II : Voie de synthèse alternative pour le verre Ga₁₀Ge₁₅Te₇₅

1	Choix de la composition	43
1.1	Ternaire Ga-Ge-Te.....	43
1.2	Composition retenue	44
1.3	Coefficient thermo-optique (dn/dT).....	44
2	Mécanosynthèse.....	48
2.1	Etat de l'art	48
2.2	Broyeur planétaire	49
2.3	Résultats	51
3	Spark Plasma Sintering (SPS).....	55

3.1	Etat de l'art	55
3.2	Synthèse du verre	58
3.3	Préparation de l'échantillon	59
3.4	Détermination de la température de frittage optimal.	59
3.5	Influence de la taille de poudre	64
3.6	Influence des entretoises	65
3.7	Frittage poudre de mécanosynthèse	70
4	Conclusion	72
5	Bibliographie	74

Chapitre III : Nouvelle composition à indice élevé pour l'optique LWIR :

Ge₂₅Se₁₀Te₆₅

1	Choix du système	79
2	Caractérisation de la composition choisie : Ge ₂₅ Se ₁₀ Te ₆₅	82
2.1	Température de transition vitreuse (T _g) et température de cristallisation (T _x)	83
2.2	Transmission optique.....	83
2.3	Indice de réfraction	84
2.4	Propriétés mécaniques	88
2.5	Dureté / Ténacité	89
2.6	Conductivité thermique (Hot spot).....	91
2.7	Résumé des valeurs mesurées	93
3	Mécano synthèse	93
3.1	Essais de mécanosynthèse	94
3.2	Broyage du verre après fusion-trempe	98
4	Frittage par SPS.....	102
4.1	Détermination de la température de frittage optimale.	102
4.2	Influence de la taille de poudre.	105
4.3	Optimisation de l'environnement de frittage	109
4.4	Essais de mise en forme de lentilles	113
5	Identification des impuretés	117
5.1	Microscopie électronique en transmission	117
5.2	Observation directe au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	119

5.3	Analyse par spectre infrarouge de polluants potentiels	120
6	Conclusion	121
7	Bibliographie	125

Chapitre IV : Exploration du système Ge-Se-Te

1	Compositions étudiées	131
1.1	Compositions choisies	131
1.2	Synthèse par fusion-trempe.....	132
1.3	Caractérisations des propriétés optiques et thermiques.....	134
2	Résistance à la cristallisation pendant le broyage mécanique	140
2.1	Tests broyage	140
2.2	Compositions d'intérêt	148
3	Mécanosynthèse des compositions $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$	154
3.1	Mécanosynthèse confirmation screening	154
3.2	Frittage SPS des poudres produites par mécanosynthèse	157
4	Conclusion	158
5	Bibliographie	161
	Conclusion générale.....	165

Introduction générale

Introduction générale

Le domaine infrarouge du spectre électromagnétique est relativement étendu, couvrant les longueurs d'onde de 0,8 μm jusqu'à 100 μm . Ce domaine spectral est bien exploité pour différentes applications telles que l'analyse chimique et biologique, la caractérisation structurale des matériaux, la communication optique et l'imagerie thermique. Les deux premières applications exploitent le fait que quasiment tous les matériaux/matières/molécules présentent des absorptions fondamentales dans l'infrarouge. La communication optique dans l'infrarouge est associée au fait que le verre de silice, principal matériau utilisé pour cette application, présente une perte optique minimale dans l'infrarouge. Concernant l'imagerie thermique, l'émission spontanée des objets ayant une température proche de la température ambiante est maximale aux alentours de la longueur d'onde de 10 μm .

L'imagerie thermique est généralement réalisée dans deux domaines spectraux bien précis, entre 3-5 et 8-14 μm , qui correspondent aux fenêtres de transparence de l'atmosphère. La deuxième fenêtre est privilégiée en raison de l'émission plus intense des objets à la température ambiante.

Les applications utilisant cette technologie ont été développées rapidement durant ces deux décennies grâce notamment au développement des détecteurs non refroidis principalement à base de VO_x et au développement des optiques en verres de chalcogénures. Ces développements technologiques ont permis de diminuer considérablement le coût des systèmes d'imagerie thermique, permettant ainsi d'accéder aux marchés civils. Aujourd'hui, l'imagerie thermique est largement utilisée, en plus des applications de la défense, dans les domaines de la sécurité/surveillance, de l'industrie, de l'environnement et de l'automobile.

Il n'existe que très peu de matériaux transparents entre 8-14 μm . Le germanium, souvent associé au ZnSe polycristallin était le seul matériau principalement utilisé pendant une longue période. C'est un élément rare et sa mise en forme est difficile, conduisant à des prix de productions élevés, et donc des lentilles onéreuses. Une alternative proposée depuis environ 20 ans est l'utilisation de verres de chalcogénures. Ces matériaux présentent des fenêtres de transmission compatibles avec l'utilisation en tant que lentilles infrarouges, et leurs propriétés viscoplastiques propres à leur état permettent une mise en forme aisée. La part de marché des verres de chalcogénures ne cesse d'augmenter.

L'industrie de l'imagerie thermique est un domaine dont les applications continuent de se diversifier. Une application visée à l'heure actuelle est l'utilisation de cette technologie pour améliorer la performance des systèmes de perceptions de futures véhicules autonomes, afin de permettre une meilleure identification des piétons dans l'environnement du véhicule, et conserver une vision compatible avec la conduite même dans des conditions défavorables, telles que sous la pluie ou dans le brouillard. La surveillance de l'état d'éveil d'un conducteur est aussi un élément de sécurité important.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre du projet européen HELIAUS, regroupant 11 acteurs européens dans des domaines divers. L'objectif de ce projet est de développer un système innovant de perception, basé sur l'imagerie thermique 8-14 μm pour la surveillance des passagers en cabine et de l'environnement de la voiture. Le développement de l'optique a été confié à un groupe de travail constitué de d'Umicore, Lynred, ONERA, Fraunhofer IPT et l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR). Le travail présenté dans cette thèse correspond aux recherches effectuées au sein de l'ISCR pour développer un procédé de fabrication d'optiques infrarouges répondant aux exigences techniques et économiques de cette application.

L'objectif de cette thèse a été d'identifier une composition vitreuse présentant un indice de réfraction élevé, de la synthétiser sous forme de poudre de verre en utilisant la technique de la mécanosynthèse, et d'obtenir à partir de cette poudre un massif présentant des propriétés optiques équivalentes à celles d'un verre produit par fusion-trempe. L'objectif final est d'obtenir une lentille prête à l'utilisation par frittage de poudres de verre.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres. Le premier vise à introduire les différentes notions nécessaires à la bonne compréhension du sujet. Les différents types de matériaux, ainsi que leurs méthodes de synthèse et de mise en forme seront présentés afin de comparer les avantages et les inconvénients. Le contexte du projet HELIAUS et de cette étude sera détaillé, pour finir par la description des objectifs ainsi que les défis à relever pour les atteindre.

Le second chapitre introduit la première composition vitreuse étudiée, $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ (TGG), mise au point dans le cadre du projet DARWIN, financé par l'ESA (European Space Agency). Les états de l'art des techniques de mécanosynthèse et de frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) seront détaillés afin de mieux comprendre leur utilisation au cours de cette recherche. Cette partie s'axera par la suite autour de la description des expériences réalisées sur cette composition, comprenant les essais de mécanosynthèse, les essais de frittage, et la caractérisation des poudres et échantillons frittés obtenus.

À la suite des résultats obtenus sur le verre TGG, la recherche a été orientée vers un autre système prometteur, Ge-Se-Te, également évoqué dans le projet DARWIN. Le troisième chapitre est dédié à la recherche d'une composition d'intérêt au sein de ce système, répondant au cahier des charges établi. Le verre $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ est retenu pour des essais de mécanosynthèse et de frittage.

Pour finir, le quatrième et dernier chapitre concerne l'exploration du système Ge-Se-Te à la recherche d'un verre suffisamment stable pour résister à la cristallisation au cours du processus de mécanosynthèse et de frittage.

Chapitre I : Chapitre introductif

1 Généralités

1.1 Lumière, Spectre électromagnétique

La lumière peut être décrite à la fois comme une onde électromagnétique et comme un ensemble de particules, appelées photons, ne possédant ni masse ni charge électrique. On appelle ce phénomène la dualité onde-corpuscule, principe fondamental de la mécanique quantique. Lorsque définie comme une onde, la lumière correspond à la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaire l'un à l'autre, comme représenté dans la figure 1.

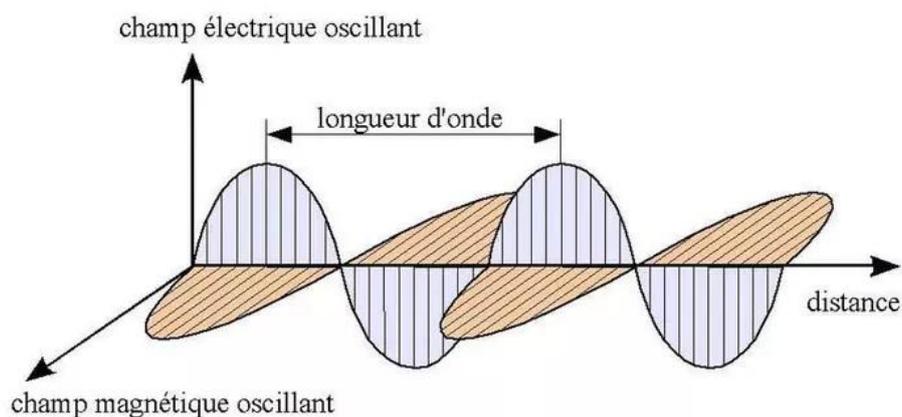


Figure 1 : Propagation d'une onde électromagnétique.

En tant qu'onde, elle se caractérise par sa longueur d'onde (λ) et sa fréquence (ν). Leur relation est définie par l'équation 1.1.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

c : vitesse de propagation de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1}$)

Ce modèle permet d'expliquer un certain nombre de phénomènes, tels que la diffraction et la polarisation de la lumière, mais se révèle insuffisant pour justifier des interactions tels que le rayonnement du corps noir, ou encore l'effet photovoltaïque. L'utilisation du modèle corpusculaire, de la lumière sous forme de photons, permet en revanche d'expliquer ces phénomènes. Chaque photon possède un quantum d'énergie (E), qui dépend de la longueur d'onde de l'onde associée. On peut le calculer grâce à l'équation 1.2

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (1.2)$$

h : constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$)

L'ensemble des longueurs d'ondes possibles, et donc de la quantité d'énergie qu'un photon peut posséder, constitue le spectre électromagnétique qui se divise en plusieurs grandes parties, telles que les rayons gamma, les rayons X, l'ultraviolet, le visible, etc. (figure 2)

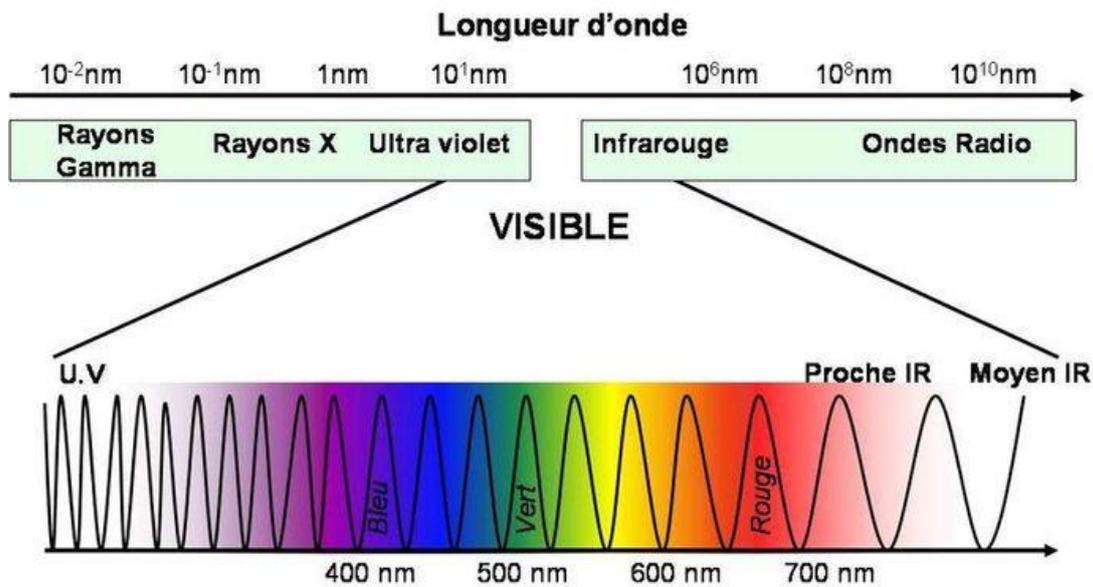


Figure 2 : Spectre électromagnétique.

Le domaine de l'infrarouge couvre la partie du spectre possédant des longueurs d'onde au-delà du rouge (800nm) et jusqu'à 10^6 nm. Ils se subdivisent en cinq sous-domaines :

- NIR (Near InfraRed) 800nm– $1,4 \cdot 10^3$ nm
- SWIR (Short Wave InfraRed) $1,4 \cdot 10^3$ nm– $3 \cdot 10^3$ nm
- MWIR (Mid-Wave InfraRed) $3 \cdot 10^3$ nm – $8 \cdot 10^3$ nm
- LWIR (Long Wave InfraRed) $8 \cdot 10^3$ nm – $1,5 \cdot 10^4$ nm
- VLWIR (Very Long Wave InfraRed) $1,5 \cdot 10^4$ m – 10^6 nm

Chaque sous-domaine possède des applications qui lui sont propres. Une application notable du domaine LWIR est la vision infrarouge d'objets à température ambiante, qui est possible grâce au principe de l'émission du corps noir.

1.2 Corps noir, loi de Planck, Déplacement de Wien

Le corps noir est un objet idéal qui absorberait l'énergie de tout rayonnement électromagnétique auquel il est soumis sans en réfléchir ni en transmettre une partie, et le réémet avec une efficacité de 100%. La répartition de l'émittance énergétique spectrale E_λ d'un tel objet dépend alors de sa température (figure 3), suivant la loi de Planck :

$$E_\lambda(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda k_B T} - 1\right)}} \right) \quad (1.3)$$

c_λ : vitesse de propagation de la lumière dans un milieu d'indice n_λ et $c_\lambda = c/n_\lambda$

k_B : constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.s⁻¹)

Bien que cet objet soit idéal, il est vrai que tout corps ayant une température supérieure à 0 kelvin émet des radiations électromagnétiques, dont l'énergie dépend de sa température (figure 3). C'est sur ce principe que se base les pyromètres pour déterminer la température d'un objet à partir de son rayonnement.

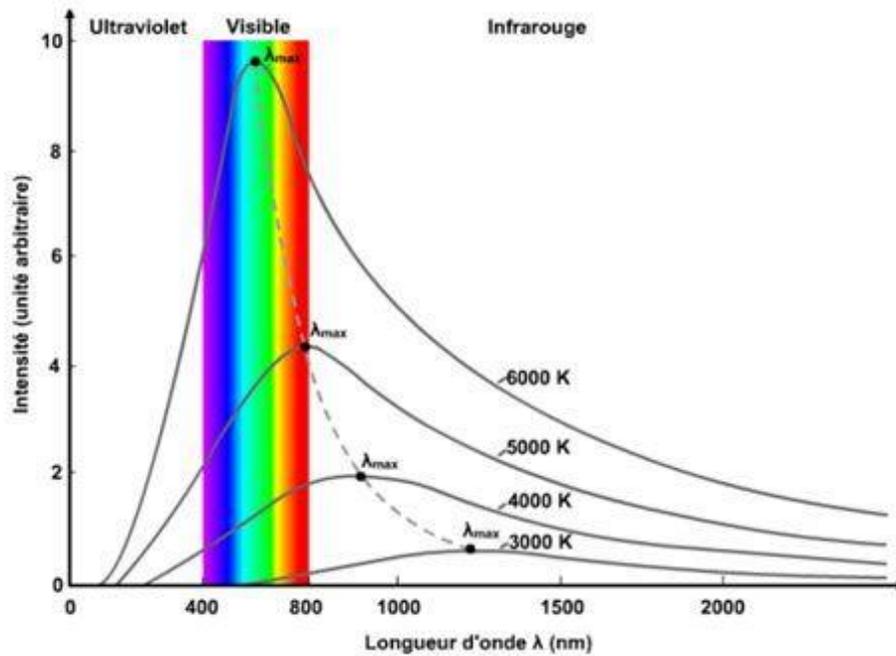


Figure 3 : Émission du corps noir en fonction de la loi de Planck, et maximum d'émission en fonction de la loi de Wien.

Plusieurs lois sont dérivées de celle de Planck, chacune apportant une information. La loi de déplacement de Wien (équation 1.4) permet de calculer la longueur d'onde qui est émise avec la plus grande intensité par le corps noir à une température donnée. On remarque que cette longueur d'onde est inversement proportionnelle à la température, donc correspondant à une plus grande énergie du rayonnement. Le rayonnement d'un corps noir à une température de 298K (température ambiante) atteindra son maximum d'émission à une longueur d'onde d'environ 10µm.

$$\lambda_{max} = \frac{hc\lambda}{4,9651k_B T} = \frac{\sigma_W}{T} \quad (1.4)$$

σ_w (constante de Wien) = 2,897.10⁻³m.K

T : Température d'un corps chaud en kelvin

La loi de Stefan-Boltzmann (équation 1.5) permet de calculer le flux de puissance total émis par un corps noir en fonction de sa température. Ce flux est directement proportionnel avec la température.

$$W = \sigma T^4 \quad (1.5)$$

σ (constante de Stefan) = 5,67.10⁻⁸ W.m⁻².K⁻⁴

Dans le cas d'un corps réel, l'entièreté des rayonnements auxquels il est soumis n'est pas absorbée, contrairement au corps noir. Une partie sera réfléchi et/ou transmise, dépendamment des propriétés du corps en question et de celles du rayonnement incident. On obtient donc une dissonance entre l'émission réelle d'un corps réel et l'émission attendue d'un corps noir à la même température. Le rapport entre ces deux valeurs, pour une longueur d'onde donnée, est défini par Kirchoff comme l'émissivité (ϵ) d'un matériau (équation 1.6), et quantifie la capacité d'un corps à réémettre un rayonnement incident.

$$\varepsilon = \frac{W_\lambda}{W_{\lambda_0}} \quad (1.6)$$

W_λ : flux de puissance émis à une longueur d'onde

W_{λ_0} : flux de puissance émis à une longueur d'onde par un corps noir à même T

Un corps émet donc un rayonnement dont l'intensité et le flux de puissance sont directement liés à sa température. Néanmoins pour être observable ce rayonnement doit être capable de transiter librement jusqu'à un observateur, sans être absorbé entre temps.

1.3 Fenêtre atmosphérique

L'atmosphère contient une multitude de molécules, tels que H₂O, CO₂, O₃, etc., qui absorbent certaines longueurs d'onde dans l'infrarouge, correspondant aux vibrations des liaisons qu'elles contiennent. Ainsi seules certaines gammes de longueurs d'onde peuvent se propager dans l'atmosphère. Ces régions de transparence sont appelées fenêtres atmosphériques. On en observe trois principales ; La première comprend le visible, de 0,4 à 0,8μm, le NIR, de 0,8μm à 1,4μm, et une partie du SWIR, de 1,4μm à 2,7μm, avec quelques coupures dues aux absorptions des molécules d'H₂O. La seconde, aussi appelée la fenêtre chaude, correspond au début du MWIR, de 3 à 5μm. Enfin, la fenêtre thermique correspond à la majorité du LWIR, de 8 à 14μm. On se réfère à ces fenêtres par les domaines de longueur d'onde que l'on observe majoritairement, soit respectivement visible, MWIR et LWIR. Elles sont représentées dans la figure 4.

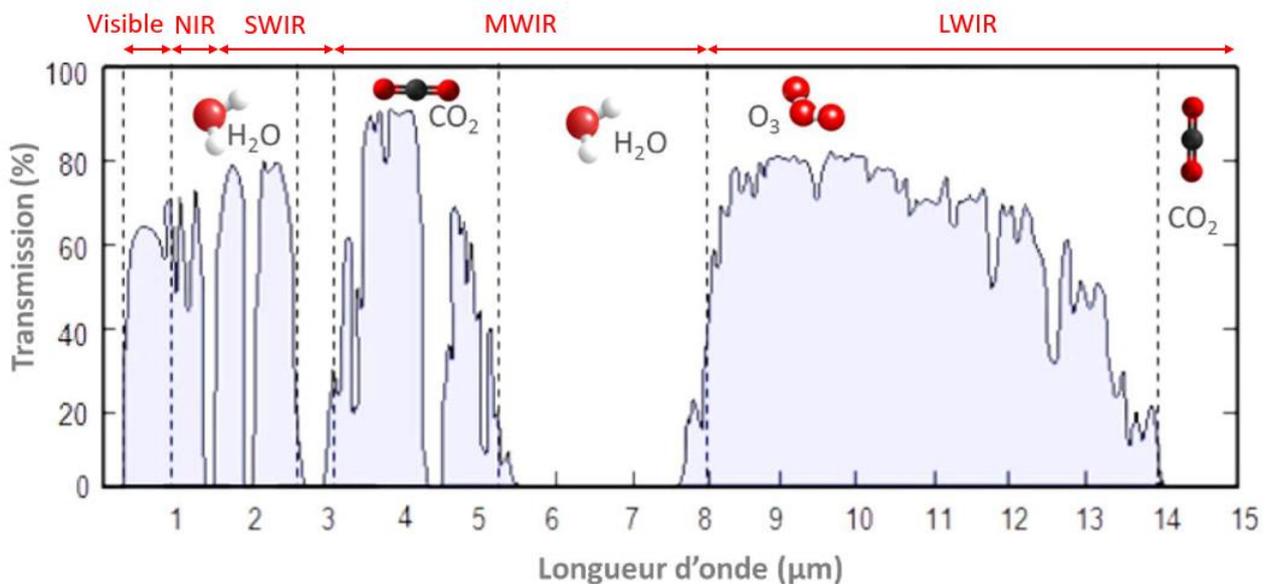


Figure 4 : Absorption des molécules présentes dans l'atmosphère et fenêtres de transmissions atmosphériques.

Les fenêtres MWIR et LWIR sont également appelées chaude et thermique car elles correspondent aux gammes de rayonnements émis par les corps respectivement chauds, c'est-à-dire à une température d'environ 500K, et à température proche de l'ambiante. L'émission d'un corps noir à 300K atteint son maximum aux alentours de 10μm, ce qui

correspond à la fenêtre LWIR. Ces rayonnements sont donc observables avec des systèmes optiques adéquats.

1.4 Interaction lumière/matériau

La lumière, en entrant en contact avec un matériau, interagit avec ce dernier. En fonction de l'énergie du rayonnement incident et des propriétés du matériau en question, elle peut être transmise, absorbée et/ou réfléchi.

1.4.1 Fenêtre optique d'un matériau

La transmission d'un rayonnement au sein d'un matériau est possible pour une gamme de longueurs d'onde limitée, que l'on appelle la fenêtre optique. Les limites de celle-ci sont définies par le bandgap aux courtes longueurs d'onde et par l'absorption multiphonons aux grandes longueurs d'onde.

Le bandgap est une conséquence du modèle de la théorie des bandes, utilisé pour décrire les matériaux. Chaque atome possède des niveaux d'énergie, définis par les règles de la physique quantique. Dans un matériau, ces niveaux d'énergie sont regroupés en bandes d'énergies permises. Les électrons mis en commun remplissent alors ces bandes depuis le plus bas niveau. La dernière bande occupée est appelée la bande de valence (BV), et la première bande vide est la bande de conduction (BC). L'écart entre ces bandes, appelé bandgap (E_g) ou bande interdite, correspond à l'énergie qui est nécessaire pour qu'un électron puisse transiter de la BV à la BC. Comme montré dans la figure 5, un photon ayant une énergie inférieure à E_g ne permettrait pas, si absorbé, de faire traverser ce bandgap à un électron, il sera donc transmis. En revanche, si son énergie est supérieure à E_g , alors il sera absorbé par un électron qui sera excité jusqu'à la BC, voir même éjecté si l'énergie est suffisamment importante (effet photoélectrique). On a donc une valeur seuil (λ_g) correspondant à longueur d'onde associée à un photon ayant une énergie égale à E_g . Cette valeur correspond à la longueur d'onde minimum d'un rayonnement pour pouvoir être transmis, une longueur d'onde plus courte induisant une énergie supérieure à E_g , et donc une absorption.

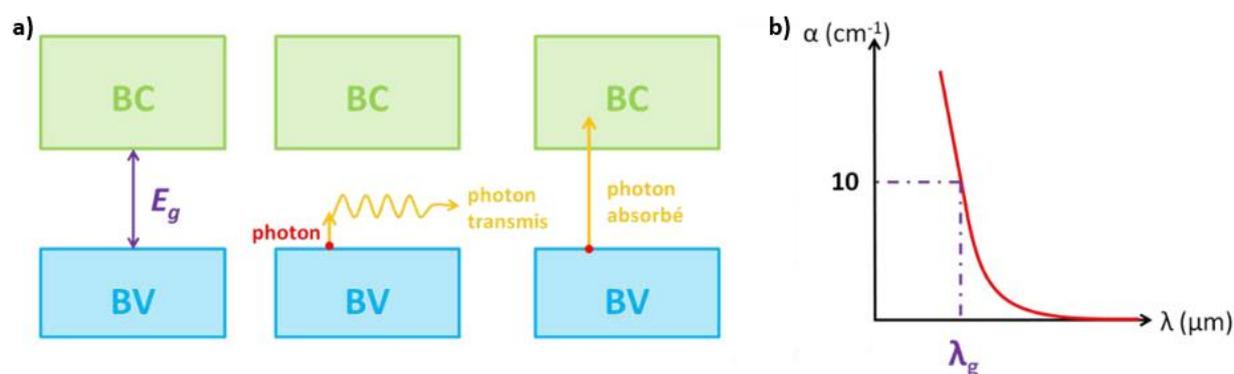


Figure 5 : a) Représentation du bandgap par la théorie des bandes b) Évolution du coefficient d'absorption lié au bandgap.

En traçant la courbe du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde $\alpha=f(\lambda)$, il est possible de déterminer cette valeur (figure 5b). La valeur de α à une valeur de λ donnée est calculée à partir de la mesure de la transmission d'un échantillon d'épaisseur e , grâce à l'équation 1.7. Par convention, on estime que la valeur de λ_g correspond à une valeur de α de 10cm^{-1} .

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{T_{max}}{T} \quad (1.7)$$

T_{max} : transmission maximale du matériau

T : transmission du matériau à la longueur d'onde donnée

L'absorption multiphonon est responsable de la limite de transmission d'un matériau aux grandes longueurs d'onde. Ce phénomène est causé par l'interaction entre les modes de vibrations des liaisons chimiques dans le matériau, et d'un photon dont l'onde associée possède une fréquence proche de celle de ces dernières. Cela mène à l'absorption du photon, convertissant son énergie en vibration du réseau du matériau (phonon). Ces vibrations étant faibles, un photon, à moins d'avoir une énergie très faible, produira généralement plusieurs phonons en étant absorbé, d'où le terme de « multiphonon ». La coupure de la transmission aux grandes longueurs d'onde correspond aux absorptions de chaque mode de vibration qui, cumulées, forment un continuum. La fréquence ν d'un mode de vibration d'une liaison peut être estimée par l'équation 1.8.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (1.8)$$

k : constante de force des liaisons

m_1 et m_2 : masses réduites des atomes mis en jeu dans la liaison

1.4.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction décrit le comportement de la lumière dans un matériau. Il s'agit d'une grandeur sans dimension. Elle correspond au ratio entre la vitesse de la lumière dans le vide et dans le matériau.

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.9)$$

n : indice de réfraction

c : vitesse de la lumière dans le vide (3.10^8m.s^{-1})

v : vitesse de la lumière dans le matériau (m.s^{-1})

Cette notion permet d'expliquer, entre autres, le phénomène de réfraction. Celui-ci correspond à la déviation d'un faisceau lumineux à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents, tel qu'illustré par la figure 6.

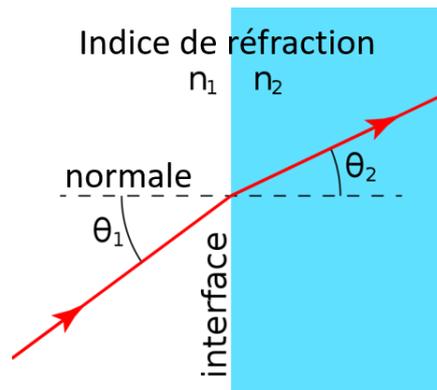


Figure 6: Principe de la réfraction entre deux milieux d'indices différents.

Si on considère un faisceau incident formant avec la normale à l'interface un angle θ_1 , alors le faisceau réfracté forme avec cette même normale un angle θ_2 . Ces deux angles sont liés grâce à la loi de Snell-Descartes, faisant intervenir les indices de réfraction des deux milieux considérés :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1.10)$$

Ce phénomène est à la base de la conception des lentilles optiques. Celles-ci sont des dispositifs permettant de manipuler la trajectoire des rayons lumineux à diverses fins. Il en existe deux types majeurs : convergentes et divergentes. Les premières concentrent les rayons lumineux en un point, alors que les secondes les dispersent (figure 7). Dans les deux cas, elles possèdent un foyer, qui correspond au point où convergent les rayons lumineux après leur passage dans la lentille. Dans le cas des lentilles convergentes, le foyer correspond au point où se croiseraient les rayons si on retrace leur origine après leur déviation (figure 7b). La distance entre le foyer et le centre optique (point où les rayons peuvent traverser la lentille sans être déviés) est appelée la distance focale f .

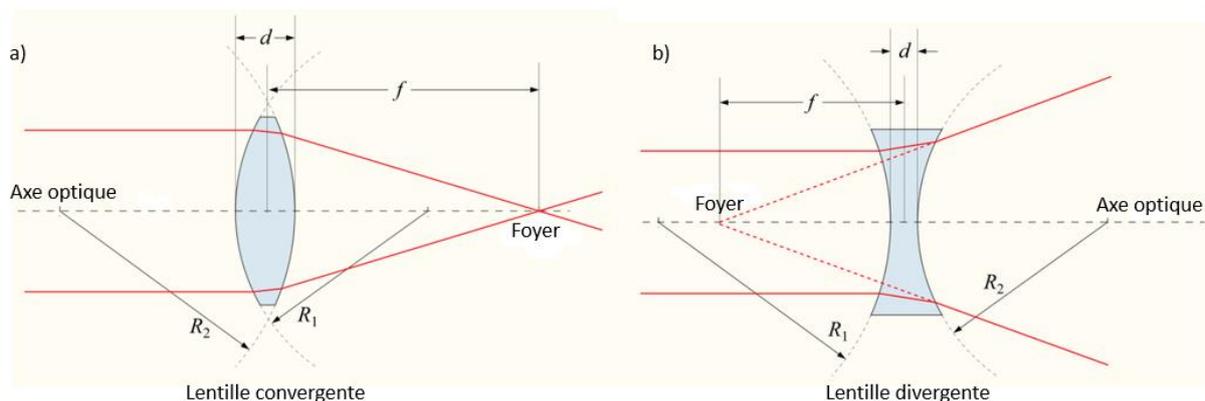


Figure 7: Principe de fonctionnement de lentille a) convergente b) divergente.

La distance focale d'une lentille est directement liée au pouvoir optique. Celui-ci correspond à l'inverse de sa distance focale, une distance plus courte indiquant une capacité à faire converger ou diverger les rayons lumineux, selon le type de lentille, plus importante.

L'équation 1.11, aussi appelée « la formule des opticiens » (Lensmaker's formula) permet de calculer cette donnée [1].

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} + \frac{(n - 1)d}{nR_1R_2} \right) \quad (1.11)$$

f : distance focale

n : indice de réfraction du matériau de la lentille

R₁ : rayon de courbure de la surface de la lentille le plus proche de la source lumineuse

R₂ : rayon de courbure de la surface de la lentille le plus éloignée de la source lumineuse

d : épaisseur de la lentille (distance entre les points où les surfaces croisent l'axe optique)

Deux rayons lumineux de longueurs d'onde différentes ne se propagent pas à la même vitesse dans un milieu. En utilisant l'équation 1.9, on voit qu'une conséquence de ce fait est une variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde à laquelle il est mesuré, ce qui a pour effet de provoquer une dispersion lors de la traversée d'une lentille pour un rayon incident non-monochromatique. L'intensité de cette dispersion varie en fonction du pouvoir optique. Il s'agit du même phénomène observé lors de la traversée d'un prisme par la lumière blanche (figure 8), causant des aberrations chromatiques.



Figure 8: Gauche : Dispersion de la lumière blanche en traversant un prisme. Droite : exemple d'aberration chromatique sur une photographie.

Le nombre d'Abbe (V), ou coefficient de dispersion optique, permet de déterminer cette dispersion. Il se définit en fonction des indices de réfraction à différentes longueurs d'ondes. Pour les verres optiques transparents dans le domaine du visible, les longueurs d'ondes utilisées sont normalisées comme celles des raies de Fraunhofer correspondant à la raie D du sodium (589,3nm), les raies F et C de l'hydrogène (486,1nm et 656,3nm respectivement) (équation 1.12).

$$V = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (1.12)$$

n_D : indice mesurée à la raie D du sodium

n_F : indice mesurée à la raie F de l'hydrogène

n_C : indice mesurée à la raie C de l'hydrogène

Cette donnée, avec l'indice de réfraction, sont deux paramètres critiques au moment du choix du matériau pour développer une optique. Le diagramme d'Abbe comme présenté dans la figure 9, introduit en 1923 par Schott, est un outil incontournable pour la sélection d'un verre quel que soit l'application optique. Une fois le verre choisi, il est possible d'adapter le design de la lentille afin d'annuler les aberrations chromatiques, par exemple en ajoutant une seconde lentille pour compenser la dispersion produite par la première.

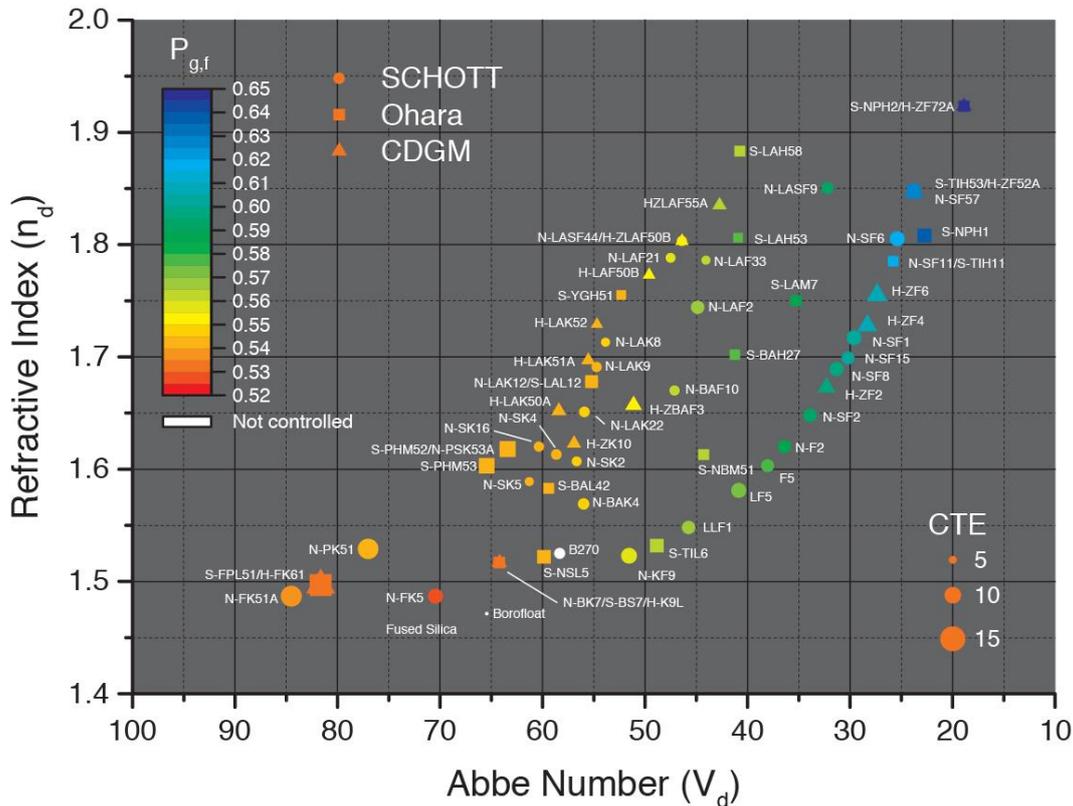


Figure 9 : Diagramme d'Abbe avec le coefficient de dilatation thermique et la dispersion partielle [2].

Une dernière donnée importante en relation avec l'indice de réfraction pour la conception d'une optique est le coefficient thermo-optique (dn/dT). L'indice de réfraction variant en fonction de la température du matériau, la connaissance de l'amplitude de cette variation est importante pour la compenser en cas d'utilisation dans des environnements subissant des changements de température. Cette propriété ainsi que sa mesure seront développées dans le chapitre II de cette thèse.

1.4.3 Pertes de transmittance

Lors du passage de la lumière dans un milieu, on peut déterminer sa transmittance (T). Celle-ci correspond au rapport entre l'intensité du rayonnement incident et du rayonnement transmis, à une longueur d'onde donnée.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.13)$$

I : Intensité du rayonnement transmis

I_0 : Intensité du rayonnement incident

En pratique la transmittance n'est jamais égale à 1. En plus des propriétés intrinsèques au matériau telles que la fenêtre optique et l'indice de réfraction, des sources extrinsèques peuvent être à l'origine d'une perte de transmittance. Les plus importantes sont les réflexions et réfractions parasites, les diffusions et les absorptions (figure 10).

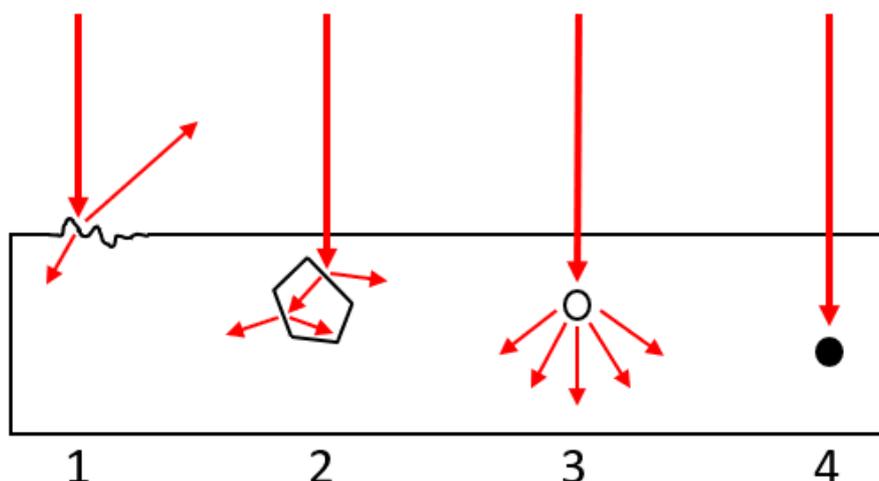


Figure 10 : Phénomènes entraînant une diminution de la transmission dans un matériau. 1 : Réflexion/réfraction parasite en surface. 2 : Réflexion/réfraction parasite au niveau de joints de grains. 3 : Diffusion sur microbulle, pore et/ou impureté. 4 : Absorption par une impureté.

Les réflexions et réfractions parasites peuvent avoir deux origines. La première est la rugosité à la surface du matériau. Si le rayon incident rencontre une surface non plane, un défaut peut entraîner des interactions suivant les lois de Snell-Descartes, déviant le rayonnement de manière incontrôlée. Dans les cas d'un matériau polycristallin, les interfaces entre deux grains peuvent également provoquer des interactions similaires en cas de frittage insuffisant. La rugosité tolérée varie en fonction de la longueur d'onde que l'on souhaite observer. Cette valeur correspond à l'écart moyen entre la surface de l'échantillon et un plan défini comme la surface idéale.

La diffusion est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière, est dévié dans diverses directions en interagissant avec un autre objet. Ce phénomène est décrit pour les ondes électromagnétiques par la théorie de Mie. Cette description est plus adaptée pour des objets sphériques, ce qui est le cas lorsque des bulles sont présentes dans le matériau. Des pores présents dans un matériau, innés à la structure ou liés à un mauvais frittage de poudre de céramiques (cf. 2.2.1), ou encore des impuretés peuvent également causer cette interaction.

La présence d'impuretés dans le matériau peut également mener à une absorption de certaines longueurs d'onde. Les composés organiques par exemple, peuvent être la cause d'absorptions de 4000cm^{-1} à 1000cm^{-1} ($2,5\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$), dépendant de leur composition. La pureté chimique des matériaux utilisés pour l'optique est donc primordiale.

2 Optique IR

Le principe de l'émission du corps noir permet de mesurer la température d'un corps en se basant sur son émission de rayonnement (pyromètre). Une extension de cette application est la vision infrarouge. Comme expliqué précédemment, un corps à température proche de l'ambiante ($\approx 298^{\circ}\text{C}$) émet un rayonnement dans le spectre infrarouge, plus précisément dans la gamme du LWIR, aux alentours des longueurs d'onde de $10\mu\text{m}$. Cette émission correspond également à la fenêtre atmosphérique thermique (8-14 μm), ce qui lui permet de se propager sans être absorbée. Les caméras infrarouges permettent d'observer ces rayonnements. Apparue dans les années 40, au cours de la guerre, cette technologie initialement limitée au domaine militaire, pour la détection d'ennemis embusqués ou le guidage d'arme [3,4], a vu son utilisation étendue à de nombreux domaines d'activités dans le civil (surveillance[5], automobile[6], médecine[7], science[8], ...). Un intérêt de cette technologie est de permettre la perception des corps chauds et leur observation, même dans des conditions rendant la vision difficile dans le domaine du visible (obscurité, brouillard, ...) comme démontré dans la figure 11.



Figure 11: Comparaison entre la vision par une caméra infrarouge (gauche), et par une caméra dans le visible (droite).

De par la démocratisation de ce type de dispositif, ce marché est en expansion constante. La récente crise sanitaire du COVID-19 a fortement contribué à sa croissance, les caméras thermiques permettant un premier dépistage rapide, particulièrement utile pour des lieux à haute fréquentation (aéroports, gares, etc.). Estimé à 6,2 milliards en 2021, une augmentation du marché de 7,2% par an est prévue entre 2021 et 2026 (figure 12).

2021-2026 Thermal camera applications – market overview

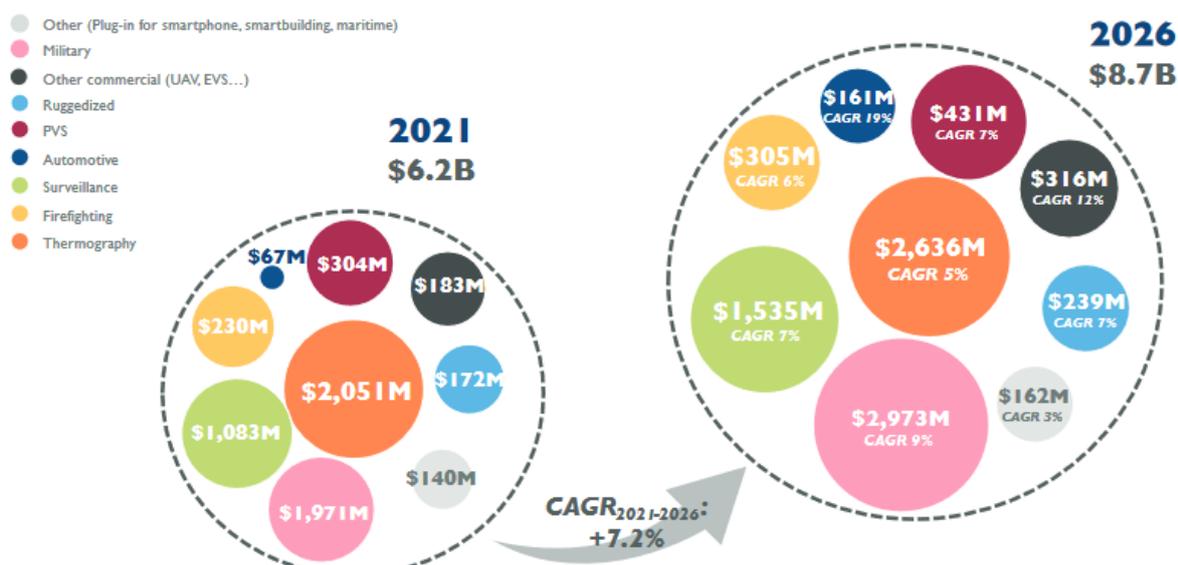


Figure 12: Prévisions du marché IR entre 2021 et 2026 [9].

Cette augmentation de la demande en fait un marché attirant pour de nombreuses entreprises spécialisées dans le développement d'optiques, tels que Umicore, Schott, etc. Afin de répondre à cette demande croissante et à la diversification des utilisations, divers matériaux ont été développés, chacun avec leurs avantages et leurs inconvénients.

2.1 Matériaux utilisés

Afin d'être exploitables en tant que composants optiques, les matériaux doivent correspondre aux exigences de l'application visée. Celles-ci étant variées (lentilles, fenêtres, prismes, etc.), une multitude de matériaux a été développée. Le domaine de transparence et l'indice de réfraction souhaités, la dureté nécessaire, la température d'utilisation, etc., sont autant de paramètres à considérer pour le choix du matériau.

Deux grandes catégories de matériaux existent pour les applications dans le domaine de l'infrarouge lointain : les cristaux (monocristallin ou polycristallin) et les verres de chalcogénures.

2.1.1 Cristaux

Les matériaux cristallisés sont omniprésents pour l'optique infrarouge. Ils présentent de bonnes propriétés mécaniques et de larges fenêtres de transparence. Leur principal défaut est leurs méthodes de production et de mise en forme qui sont souvent onéreuses. Elles seront développées par la suite.

Le tableau 1 détaille quelques matériaux utilisés dans le domaine de l'infrarouge lointain, ainsi que leurs propriétés principales.

Tableau 1: Caractéristiques de quelques matériaux pour l'infrarouge lointain [10].

Matériau	Domaine de transparence(μm)	Indice de réfraction à $3\mu\text{m}$	Dureté ($\text{kg}_f.\text{mm}^{-2}$)
Germanium	1,8-23	4,050	800
ZnS	0,37-14	2,25	150
ZnSe	0,50-22	2,440	120
GaAs	0,9-11	3,310	731
KRS-5® : TlBr-TlI	0,6-40	2,386	40,2
Silicium	1,2-15	3,4	1150

Le germanium est un matériau de référence utilisé depuis des années pour la fabrication de lentilles pour le LWIR [11,12]. Il a pour avantage d'être résistant, ayant une dureté élevée, une large fenêtre de transmission, couvrant la gamme 8-14 μm visée avec une transmission d'environ 40%, et un indice de réfraction très élevé de 4 à 10 μm , ce qui est un paramètre clé pour la miniaturisation d'un système optique. Ce matériau est néanmoins très onéreux ($\approx 1000\text{€}/\text{kg}$) et perd graduellement sa transparence au-delà de 70°C.

Le ZnSe et ZnS sont deux matériaux couramment utilisés, bien que difficiles à mettre en forme (cf. 2.3). Ils servent souvent de substitut pour le germanium, lorsque son coût ou sa perte de transmission due à la température deviennent des obstacles à son utilisation.

Le GaAs a pour intérêt majeur sa grande dureté, ce qui en fait une alternative au ZnSe pour des applications où les propriétés mécaniques sont importantes. Il présente néanmoins une fenêtre de transmission moindre, limitant son utilisation.

Le KRS-5 est un exemple d'halogénure. Ce type de composé exhibe une fenêtre de transmission très large, mais ces matériaux sont sensibles à l'eau et à certains solvants et acides, en plus de leurs faibles propriétés mécaniques. Ces contraintes limitent leur utilisation à des applications dans des environnements très particuliers, tels que protégés de l'air ou dans l'espace.

Le silicium est particulier, puisqu'il présente une transmission pouvant aller jusqu'à 12 μm lorsque très fin ($e < 5\text{mm}$ [13]), mais cette limite haute diminue rapidement jusqu'à 6 μm avec l'augmentation de l'épaisseur. Pour cette raison il est peu utilisé seul en tant que lentille IR pour l'infrarouge lointain. Ce matériau possède néanmoins une dureté très élevée, il est donc compatible avec des utilisations où l'épaisseur n'est pas un paramètre limitant, tel qu'en tant que fenêtre IR.

2.1.2 Verre de chalcogénures

Le verre est un matériau amorphe obtenu en refroidissant suffisamment rapidement un liquide afin d'atteindre un état solide sans permettre à la structure cristalline de s'organiser. Il s'agit d'un état métastable, l'état le plus stable d'un matériau étant l'état cristallin. La figure 13 montre l'évolution du volume en fonction de la température lors d'un refroidissement lent ou rapide (trempe).

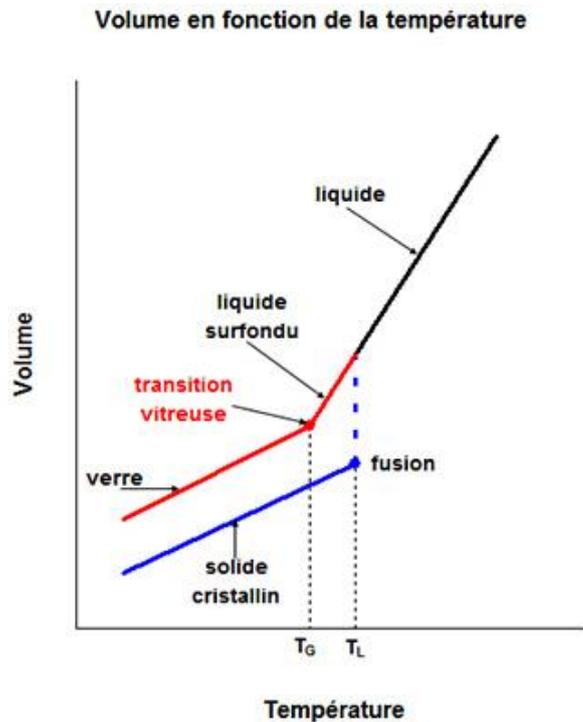


Figure 13: Exemple-type de diagramme volume/température de la formation d'un verre. La courbe bleue montre l'évolution lors d'un refroidissement lent, la courbe rouge lors d'un refroidissement rapide (trempe).

Le trait bleu montre l'évolution normale lors d'un refroidissement classique ; le liquide voit son volume diminuer linéairement avec la baisse de température. En atteignant la température de fusion, le volume diminue brutalement sans variation de température, c'est le phénomène de cristallisation. Il correspond au réarrangement des molécules en une organisation cristalline, permettant d'atteindre l'état cristallisé. Le solide cristallin obtenu continue de voir son volume diminuer avec la baisse de température, avec une pente plus faible.

Le trait rouge montre la formation d'un verre. La première étape est similaire, néanmoins en atteignant la température de fusion, le liquide n'a pas le temps de se réorganiser, à cause de la diminution rapide de la température (trempe). Il subsiste donc sous cet état, que l'on caractérise alors de liquide surfondu. Sa viscosité augmente progressivement avec la baisse de température, jusqu'à atteindre une température où il devient solide. Cette température correspond à la transition vitreuse (T_g), et caractérise le verre. Une fois cet état atteint, les molécules n'ont plus assez de mobilité pour se déplacer comme dans l'état liquide, mais n'ont pas pu s'organiser en cristal, donnant une structure particulière, désorganisée.

Cet état étant métastable, une chauffe excessive du verre cause son retour à un état cristallin. La température qui permet cette transition est appelée la température de cristallisation (T_x). La différence entre la T_g et la T_x , appelée ΔT , et permet d'avoir une indication sur la stabilité d'un verre. Un verre ayant un $\Delta T < 100^\circ\text{C}$ est considéré comme instable, et donc sensible à la cristallisation.

Bien qu'une structure cristalline à grande distance atomique ne soit observable, il existe néanmoins une organisation à petite échelle dans le verre. En prenant comme exemple la silice, sa forme cristalline (figure 14 gauche) est composée d'un arrangement de tétraèdres

liés par leurs sommets en structures arrangées. Dans sa forme amorphe (figure 14 droite), on retrouve ces tétraèdres, également liés par leurs sommets. L'organisation générale a néanmoins disparu, donnant une structure chaotique.

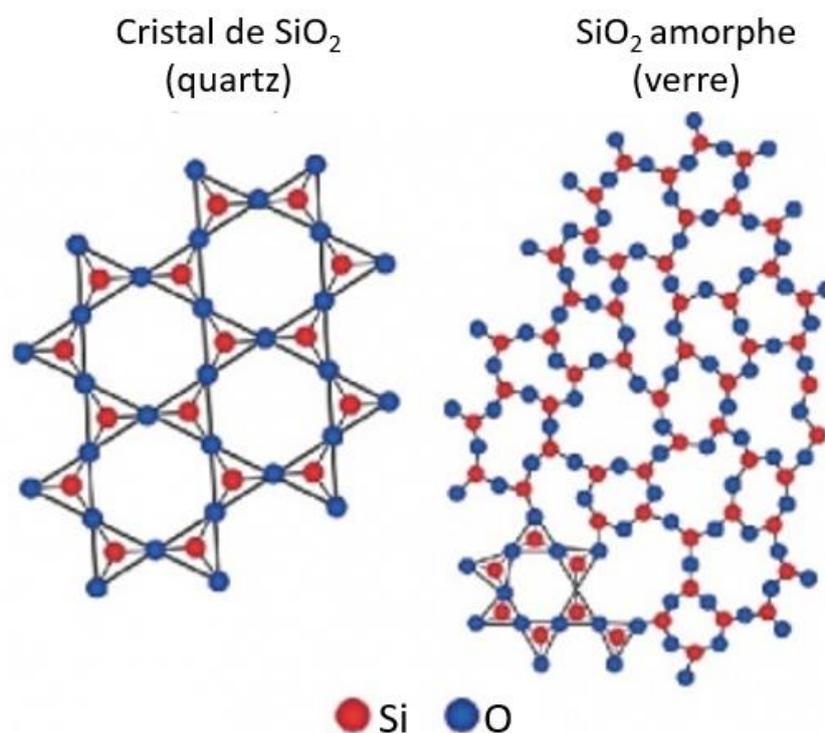


Figure 14 : Représentations 2D de SiO_2 sous forme cristalline et amorphe. Le quatrième oxygène des tétraèdres n'est pas représenté.

L'état vitreux possède des propriétés uniques qui font son intérêt. La transparence dans un matériau est atteinte lorsque la lumière peut le traverser sans encombre (défauts, impuretés, etc., cf. 1.4.3). Ces conditions peuvent être atteintes dans un matériau cristallin, mais nécessite une structure avec très peu d'imperfections (monocristal pur). La structure désorganisée d'un verre lui permet de s'affranchir de ces contraintes structurales, sa gamme de transmission étant alors limitée uniquement par la nature de ses composants et la présence d'impuretés. Mais sa structure particulière lui donne surtout des propriétés viscoplastiques exceptionnelles. Une fois formé, il est possible de le chauffer pour diminuer graduellement sa viscosité et ainsi changer sa forme à loisir. En refroidissant il redevient solide en conservant la forme donnée. Cette propriété en fait un matériau facile à mettre en forme pour tous types d'applications.

Cet état a néanmoins également des inconvénients. De par leur structure désorganisée, ces matériaux possèdent souvent des propriétés mécaniques moindres. De plus un échauffement trop important peut provoquer un réarrangement structurel via leur cristallisation.

Parmi les nombreux types de verres, les verres de chalcogénures sont une famille de verres qui, comme leur nom l'indique, sont fait à partir des éléments chalcogènes, c'est-à-dire le

soufre, le sélénium ou le tellure. La présence de ces éléments lourds permet aux verres de cette famille d'exhiber une fenêtre de transmission décalée vers des plus grandes longueurs d'ondes que les verres tels que ceux à base de silice et de fluor (figure 15). En effet plus un matériau contient des éléments lourds, plus son bandgap diminue, causant l'absorption de photons de plus faibles énergies. De la même manière un élément lourd cause une diminution de l'énergie des phonons, réduisant la valeur des longueurs d'onde pouvant être absorbées par absorption multiphonon, comme vu auparavant. Ainsi les verres contenant du soufre peuvent transmettre jusqu'à 11 μm , ceux au sélénium jusqu'à 16 μm , et ceux au tellure au-delà de 20 μm . Ces deux derniers voient ainsi typiquement leur fenêtre de transmission décalée entièrement dans le spectre IR, leur donnant un aspect noir et opaque dans le visible.

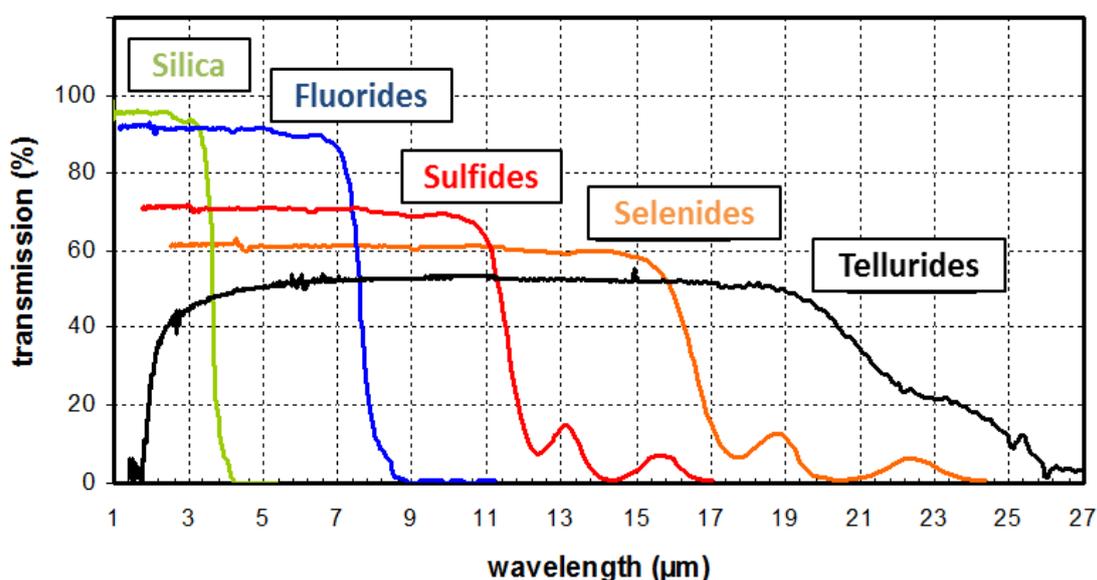


Figure 15: Comparaison des transmissions de verres de silice, fluoré et de chalcogénures.

Une deuxième conséquence de l'incorporation de ces éléments est l'augmentation de l'indice de réfraction du matériau. On peut observer ce phénomène sur les spectres de transmission précédents par une diminution du maximum de transmission. Cette propriété peut s'avérer intéressante pour la miniaturisation des optiques, en permettant de produire une lentille ayant un pouvoir optique important sans nécessiter des rayons de courbures importants (cf. 1.4.2).

Ces verres représentent depuis plusieurs années une alternative aux matériaux cristallins dans le domaine de l'infrarouge. Bien que leurs propriétés mécaniques soient souvent moindres, ils peuvent couvrir l'ensemble du spectre infrarouge. Leur atout principal est la facilité de mise en forme qu'ils proposent par rapport aux matériaux cristallins, par simple moulage au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g). Diverses compositions, présentées dans le tableau 2, sont déjà commercialisées.

Tableau 2: Verres de chalcogénures commercialisés. [14–17]

Composition	Indice de réfraction à 3 μ m	Nom commercial	Producteur
As ₂ S ₃	2,42	AMTIR-6	Amorphous Materials
As ₂ Se ₃	2,79	GASIR5 [®]	Umicore IR Glass
		IG6 [®]	Vitron
		AMTIR-2	Amorphous Materials
Ge ₁₀ As ₄₀ Se ₅₀	2,63	IG4 [®]	Vitron
		IRG24	Schott
Ge ₂₂ As ₂₀ Se ₅₈	2,51	GASIR1 [®]	Umicore IR Glass
Ge ₃₃ As ₁₂ Se ₅₅	2,52	AMTIR-1	Amorphous Materials
		Optir1 [™]	RPO
		IG2 [®]	Vitron
		IRG22	Schott
Ge ₃₀ As ₁₃ Se ₃₂ Te ₂₅	2,81	IG3 [®]	Vitron
		IRG23	Schott
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	2,63	Optir3 [™]	RPO
		IRG25	Schott
		AMTIR-3	Amorphous Materials

Une grande variété de verre peut être produite en variant les teneurs de chaque élément en restant dans un même système, afin de moduler leurs propriétés telles que l'indice de réfraction, la fenêtre de transmission et les températures caractéristiques (température de transition vitreuse et de cristallisation). Cette flexibilité aux niveaux des propriétés et leur intérêt économique expliquent l'intérêt porté sur ce type de matériaux dans les récentes décennies.

2.2 Méthodes de production industrielles

2.2.1 Cristaux

Les matériaux cristallins utilisés en optique sont généralement des monocristaux. Ces matériaux sont utilisés dans de nombreux autres domaines, tels que la joaillerie, les lasers, etc. Chacun de ces champs d'utilisation a des besoins différents en termes de qualité du matériau, c'est-à-dire la tolérance à la quantité de défauts tels que des inclusions, des dislocations, des impuretés, etc. Différentes techniques de synthèse ont donc été développées en fonction du résultat souhaité. Les techniques principales utilisées pour la fabrication de monocristaux pour l'utilisation en tant qu'optique IR dans l'infrarouge lointain sont Czochralski, et Bridgman, décrites ci-dessous. Certains matériaux polycristallins peuvent néanmoins être également utilisés. Ils sont synthétisés par Chemical Vapor Deposition (CVD) ou pressage de poudre. Ces techniques sont également décrites ci-dessous.

- Procédé Czochralski :

Inventée en 1916 par Jan Czochralski[18], cette méthode de synthèse permet de faire pousser un monocristal à partir d'un germe et d'un bain fondu d'un matériau. On immerge légèrement un germe suspendu dans le bain, avant de le tirer lentement, permettant la croissance cristalline (figure 16). Le contrôle des divers paramètres tels que la vitesse de tirage et la vitesse de refroidissement du liquide permet d'optimiser la qualité du cristal obtenu.

La vitesse de tirage est classiquement de l'ordre de 1mm/h. Néanmoins pour des compositions dopées elle peut être abaissée jusqu'à 0,01mm/h, afin de garder une concentration homogène, et limiter les phénomènes de striation.

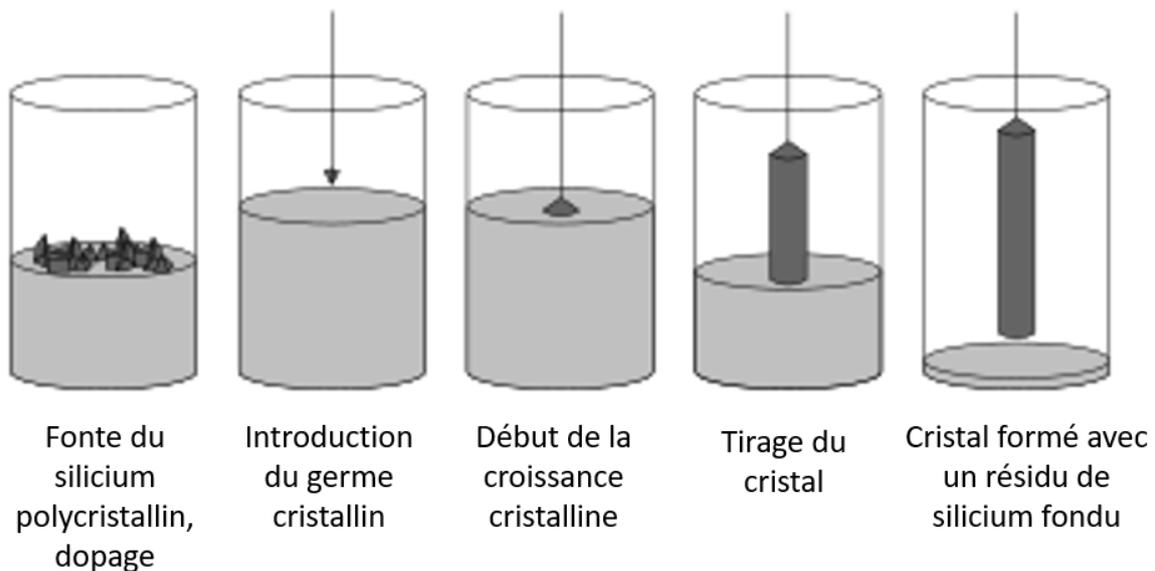


Figure 16: Principe de fonctionnement du procédé de Czochralski, exemple pour un cristal de silicium.

Cette méthode est très répandue, car elle permet de produire des monocristaux de grandes dimensions (entre 200 et 300mm de diamètre [19]) et d'excellente qualité. Un inconvénient en revanche est l'utilisation d'un creuset, souvent en silice, contenant le bain liquide. Celui-ci étant maintenu à une température élevée pendant toute la durée du procédé, une dissolution lente du creuset dans le liquide peut être observée, causant des impuretés.

Parmi les matériaux décrits dans la partie précédente, le germanium et le silicium sont majoritairement synthétisés par cette méthode.

- Procédé Bridgman:

Développé en 1923 par Percy Bridgman, cette méthode consiste à positionner le composé dans un contenant inerte (ampoule ou creuset en silice, graphite ou métal), que l'on soumet à un gradient de température. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure 17.

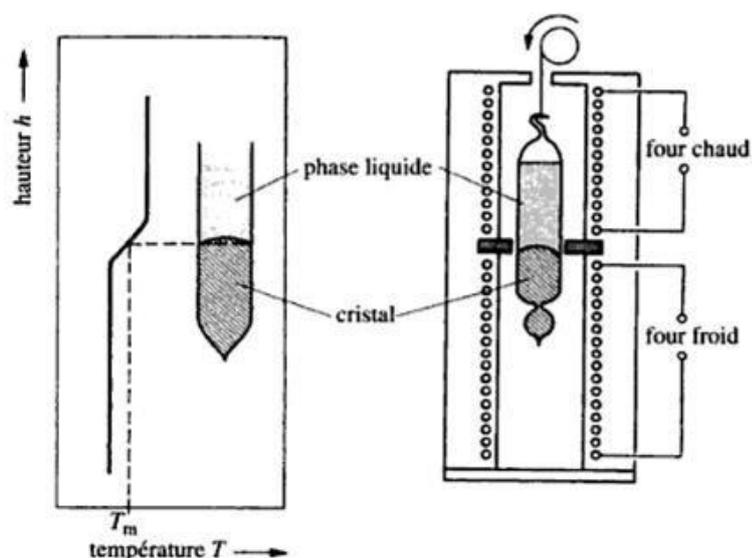


Figure 17: Principe de fonctionnement du procédé Bridgman-Stockbarger [20].

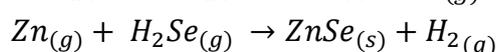
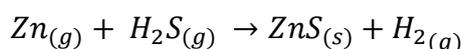
La partie inférieure du four correspond à une zone de température inférieure à la température de fusion du composé, et la partie supérieure à une zone de température supérieure à celle de la fusion. Le contenant est placé dans la partie supérieure afin de faire fondre le composé, et est descendu progressivement, afin qu'une cristallisation se produise à la jonction entre les deux zones. On peut obtenir une vitesse de cristallisation de l'ordre de quelques mm/h. Cette méthode permet de contrôler la forme du cristal obtenu, en ajustant la forme du contenant utilisé. Cette technique est très largement utilisée en industrie car elle nécessite peu de supervision une fois le gradient stabilisé, et permet l'obtention de pièces de grandes dimensions. Des matériaux tels que CdTe[21], Nd:YAG, Nd:YAlO₃ et CaF₂[22] sont produits de cette manière. Parmi les matériaux décrits dans la partie précédente, le KRS-5® :TlBr-TlI est synthétisé à l'aide de cette méthode.

- Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD) :

Ce procédé a été développé dans les années 1880. L'objectif initial était de déposer du carbone ou du métal sur des filaments de lampes à incandescence afin d'en augmenter la solidité [23]. Son principe consiste à faire réagir des réactifs sous forme de vapeur en présence d'un substrat chaud, sur lequel les réactifs viennent se déposer en réagissant. Diverses réactions peuvent être réalisées à l'aide de cette méthode, telle que la décomposition, l'oxydation, la pyrolyse, etc. L'application la plus répandue aujourd'hui est la synthèse de semi-conducteurs et le revêtement d'outils pour améliorer leur durabilité.

Parmi les matériaux décrits précédemment, le ZnSe et le ZnS sont produits de cette manière.

Les réactions sont les suivantes :



Cette synthèse nécessite l'utilisation de gaz tels que H₂S et H₂Se pour réagir avec le zinc, qui sont extrêmement toxiques. De plus, la présence de sous-produits (H₂) cause un taux d'impureté élevé, provoquant également des dislocations et lacunes[19].

- Pressage de poudre de céramique :

Il est possible d'obtenir une pièce optique par pressage de poudre cristalline. Au-delà d'un certain niveau de densification (rapport entre la densité du produit du frittage et celle du matériau considéré) les joints de grains ne sont plus un obstacle à la transmission des photons et les pores résiduels sont insuffisants pour provoquer une diffusion généralisée, permettant d'obtenir un matériau utilisable pour les applications optiques.

L'utilisation de plusieurs étapes de densification est nécessaire afin d'obtenir ce résultat. La poudre est d'abord compactée à froid afin d'obtenir un corps cru. Celui-ci est pressé à chaud (figure 18) afin d'être densifié. On termine par un pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing : HIP) qui permet de supprimer la porosité résiduelle et ainsi d'obtenir une densification élevée (98%) permettant d'obtenir une transparence.

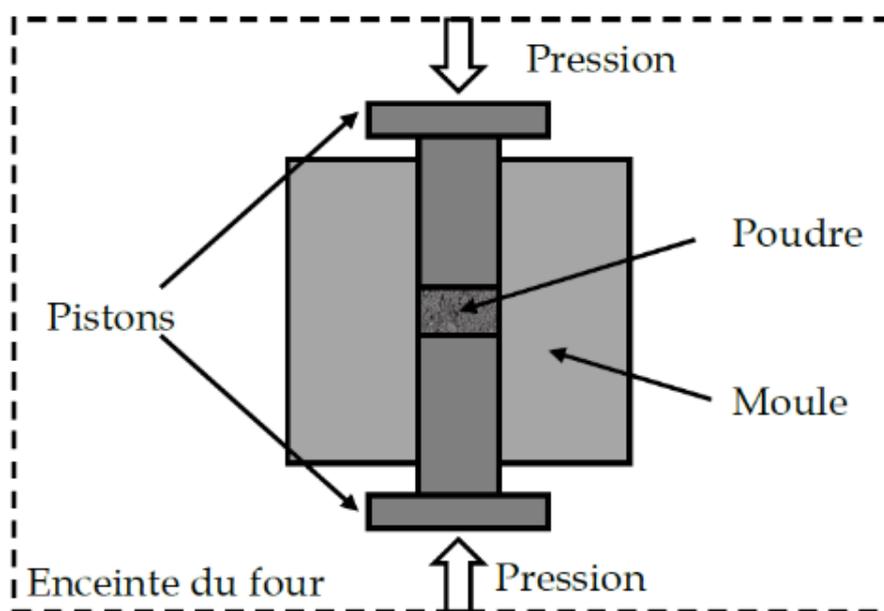


Figure 18: Schéma de montage de pressage à chaud.

La qualité de la pièce obtenue à terme dépend de la qualité de la poudre (absence d'impuretés) et de sa taille [24]. Des lentilles de ZnS et ZnSe produites par cette méthode, afin de contourner les défauts de la CVD, sont commercialisées (Irtran 2 et 4 [25]). Néanmoins, elles sont de qualités moindres. Des recherches ont été réalisées au sein de notre équipe afin de comprendre et d'optimiser cette voie de production [26,27].

2.2.2 Verres de chalcogénures

Les verres sont synthétisés par méthode dite de « fusion-trempe », où les matériaux de départ sont placés en quantités stœchiométriques dans un creuset, fondus ensemble, et le liquide obtenu est trempé afin d'obtenir l'état vitreux.

La synthèse des verres de chalcogénures se base sur un principe similaire, néanmoins les éléments utilisés sont très sensibles à l'oxydation, causant l'apparition d'impuretés absorbantes dans l'IR lorsqu'ils sont synthétisés dans un environnement exposé à l'air. Afin

de limiter leur présence, un protocole particulier est nécessaire. Le montage utilisé est présenté dans la figure 19.

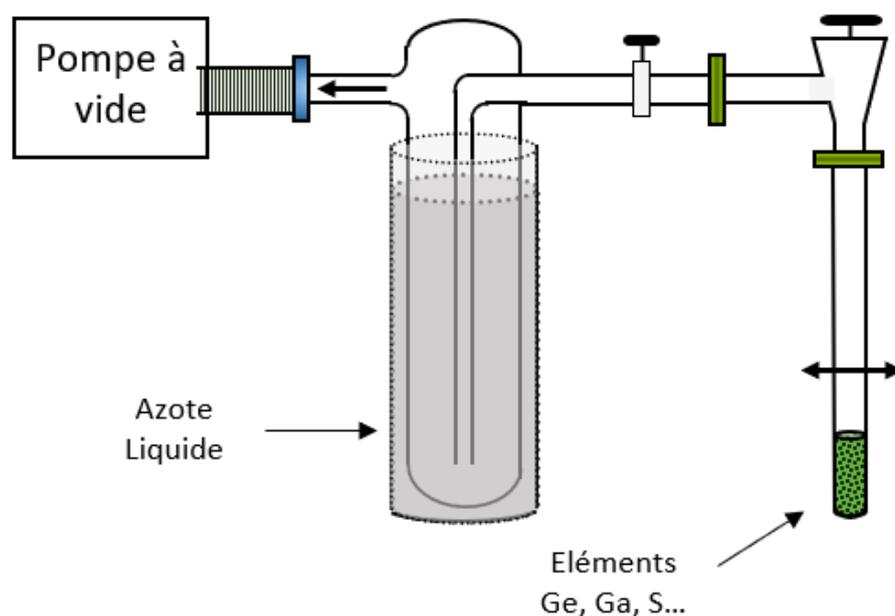


Figure 19: Montage utilisé pour la synthèse de verres de chalcogénures.

Les éléments sont placés en quantités stœchiométriques dans un tube de silice qui est mis sous vide grâce à une pompe à vide. Un piège refroidi à l'azote est positionné entre les deux pour capter les impuretés et vapeurs pouvant être aspirées, afin de limiter l'encrassement de la pompe. Un vide primaire puis secondaire est ainsi atteint dans le tube, qui est ensuite scellé. De cette manière, les éléments sont maintenus dans une atmosphère exempte de sources de contamination pour la suite de la synthèse. L'ampoule obtenue est mise à chauffer dans un four basculant jusqu'à la température nécessaire pour initier la réaction. Le basculement est nécessaire pour permettre une bonne réaction dans l'ensemble du volume, afin d'obtenir une composition homogène dans le verre final. La vitesse de chauffe ainsi que la température de palier dépendent des éléments utilisés. Lors de la synthèse de verres contenant des proportions importantes de soufre par exemple, il est important de porter une attention particulière à la montée en température. Le soufre ayant une température d'ébullition relativement faible par rapport aux autres éléments utilisés dans ce type de verre ($T_{eb}=445^{\circ}C$), une chauffe trop rapide peut entraîner une soudaine augmentation de la pression, pouvant mener à l'explosion de l'ampoule.

Après plusieurs heures à la température de palier, l'ampoule est trempée dans l'eau ou l'air pour former le verre, et mise au recuit. Celui-ci dure plusieurs heures, afin de relâcher les tensions dans le matériau. La récupération de l'échantillon se fait en découpant l'ampoule de silice. La pureté du matériau obtenu dépend de celle des éléments de départ et de la qualité du vide dans l'ampoule.

Pour des applications nécessitant une qualité optique importante du verre, une étape de purification supplémentaire peut être réalisée. Elle consiste à rajouter une faible quantité de

Mg ou Al (quelques ppm) au mélange réactionnel afin de capter l'oxygène [28]. L'impact de cette méthode sur les propriétés d'un verre sera détaillé dans le chapitre 4. Une étape de distillation peut également être réalisée pour retirer ces capteurs après la synthèse. Le montage utilisé est présenté dans la figure 20.

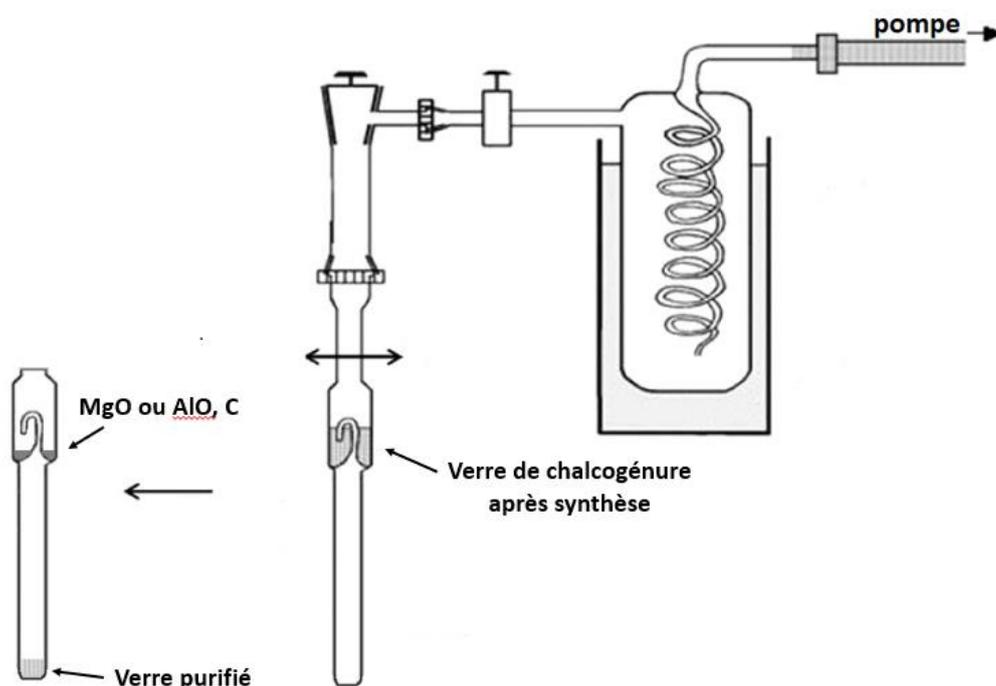


Figure 20 : Montage utilisé pour la distillation du verre après synthèse pour isoler les impuretés.

Le verre après la synthèse est placé dans la partie supérieure du montage, le filtre. Une canne courbée relie cette enceinte avec un tube. L'ensemble est placé sous vide, puis scellé comme représenté. L'ampoule obtenue est placée dans un four possédant une zone chaude, où est placé le filtre, et une zone froide où se tient le reste de l'ampoule. En chauffant la partie chaude, le verre se vaporise et passe dans le filtre pour atteindre la zone froide, où il se condense. Les impuretés, étant réfractaires, restent dans le filtre. Après refroidissement, on scelle à nouveau l'ampoule pour retirer le filtre. L'ampoule contient ainsi le verre purifié.

2.3 Mise en forme

Une fois le matériau produit, il est nécessaire de lui donner une forme qui lui permettra de réaliser sa fonction. La technique utilisée dépend du matériau à usiner.

2.3.1 Single Point Diamond Turning (SPDT)

La technique d'usinage par SPDT a été développée dans les années 50 [29], et est utilisée à l'échelle industrielle depuis les années 70. Un outil en monocristal de diamant vient usiner le matériau en rotation sur une fine épaisseur pour y imprimer sa forme. En répétant l'opération sur l'ensemble de la surface, en déplaçant la tête de l'outil pendant les rotations successives, on obtient une surface striée usinée (figure 21). On peut ainsi donner diverses formes, telles que plane, concave, convexe, etc.

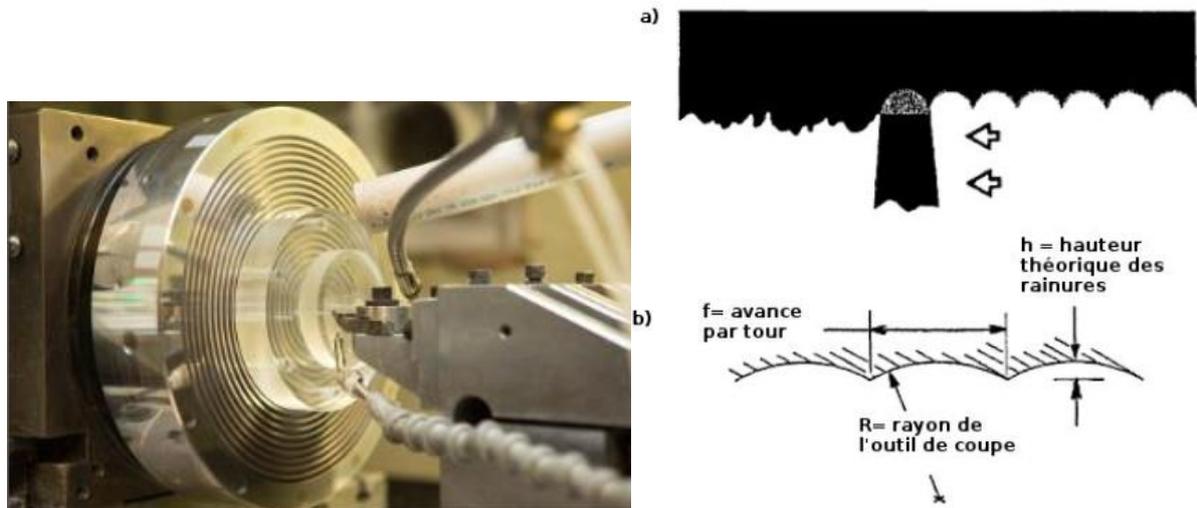


Figure 21 : Droite : Machine d'usinage SPDT. Gauche : principe de fonctionnement de l'usinage par SPDT.

Pour estimer la rugosité d'un plan généré par cette méthode, on utilise la hauteur théorique des rainures h . Celle-ci est calculée grâce au rayon de l'outil de coupe R et le pas d'avance par tour f selon l'équation 1.14 :

$$h = \frac{f^2}{8R} \quad (1.14)$$

Les paramètres tels que la vitesse ou la profondeur de la coupe doivent être adaptés en fonction du matériau usiné et du résultat souhaité. Cette technique repose sur une connaissance empirique du processus, la théorie étant limitée.

L'utilisation de cette méthode a peu d'intérêt, financièrement parlant, lorsqu'il s'agit de matériaux susceptibles d'user prématurément l'outil de coupe. C'est le cas pour les alliages ferreux et les verres silicatés [30,31]. En revanche elle est particulièrement intéressante pour les matériaux ductiles, qui sont généralement difficiles à polir. Elle permet d'obtenir un état de surface suffisant pour un usage optique, un polissage supplémentaire pouvant être effectué une fois la forme réalisée afin d'obtenir une finition parfaite.

Des matériaux cassants peuvent également être usinés ainsi, néanmoins l'utilisation d'un outil de coupe très fin et une attention particulière à la profondeur de la coupe sont nécessaires. Une coupe trop profonde risque de générer des fissures dans le matériau, le rendant inutilisable. Le germanium est usiné sous forme de lentille grâce à ce procédé, sa grande dureté rendant le polissage classique difficile.

2.3.2 Moulage d'optiques

Le moulage d'optiques est un procédé breveté en 1946 par J.H. Webb [32]. Seuls les verres peuvent être mis en forme par cette technique, en tirant profit de leurs propriétés viscoplastiques lorsque chauffés au-delà de leur température de transition vitreuse. Elle permet de produire en grande quantité des optiques de formes complexes. Elle consiste à mettre en forme une préforme de verre par compression à haute température dans un moule dimensionné. Le procédé est illustré par la figure 22.



Figure 22 : Représentation schématique du principe de moulage. 1 : Mise de la préforme dans le moule et chauffe. 2 : Application de la pression et refroidissement. 3 : Retrait de la pression et récupération de la lentille.

La préforme est placée dans le moule, où elle est chauffée sans appliquer de pression jusqu'à atteindre une viscosité de l'ordre de 1000 poises. Une pression est alors appliquée pour que le verre adopte la forme du moule, et est maintenue jusqu'à ce que le verre soit refroidi à une température proche de sa température de transition vitreuse, figeant ainsi sa nouvelle forme. Une fois le refroidissement complet, la lentille peut être récupérée. Celle-ci possède une surface présentant seulement les défauts initialement présents sur la préforme, ainsi que ceux sur la surface du moule. Si ces deux paramètres sont bien contrôlés, il n'est pas nécessaire d'effectuer un polissage de la lentille obtenue.

Différentes formes de préformes sont utilisables, sphériques ou planes. Dans un contexte industriel, les préformes sphériques sont obtenues en carottant de larges blocs de verres obtenus après la synthèse, puis en taillant et polissant grossièrement ces morceaux prélevés jusqu'à obtenir une forme sphérique. Un polissage fin est ensuite réalisé afin d'obtenir un état de surface de qualité. Cette qualité est nécessaire, car elle se retrouvera sur la surface de la lentille à terme. Ce traitement entraîne une perte de matière importante et un coût de production élevé.

Les préformes planes, de forme de disque, sont obtenues par simple polissage. Néanmoins elles nécessitent une installation particulière pouvant produire un vide au cours du processus pour éviter d'emprisonner des bulles durant la mise en forme, ce qui n'est pas un problème pour les préformes sphériques.

De manière générale, ce procédé permet une production à grande échelle avec une reproductibilité importante, aussi bien de la forme que des propriétés des lentilles produites.

3 Contexte de recherche : projet HELIAUS

3.1 Présentation et objectif du projet :

3.1.1 Contexte

Les technologies infrarouges font partie du domaine de la photonique, qui inclut toutes les technologies utilisant la lumière, créant de la lumière, ou modifiant la lumière. La photonique fait partie des six technologies génériques clés (Key Enabling Technologies, KET) reconnues par la Commission Européenne, et est bien placée pour relever nos défis sociétaux les plus urgents.

Avec l'apparition de nouveaux moyens de transports personnels, l'industrie de l'automobile fait face à un changement radical dans son rôle et dans sa relation avec les consommateurs, usagers et avec la société en général. L'innovation et la technologie sont des moteurs cruciaux pour ces changements : aujourd'hui, l'innovation dans le secteur de l'automobile doit répondre à des attentes élevées en termes de qualité de vie des consommateurs et utilisateurs.

Le potentiel de la technologie infrarouge en fait un candidat essentiel pour la mobilité intelligente dans le futur. Les nouvelles façons de conduire et d'utiliser un véhicule, prévues dans le cadre de la mobilité intelligente, nécessitent des systèmes de perception fiables, abordables et polyvalents. L'industrie de l'automobile ayant une stratégie tournée vers le développement des véhicules autonomes, ce besoin est d'autant plus important que les quatre étapes obligatoires à cette fin (en commençant par les mains sur le volant (« hands on ») et finissant avec « hands off », « eyes off » et « minds off », figure 23) font face à de nouveaux obstacles techniques.



Figure 23 : Description des niveaux d'autonomie de la conduite autonome.

L'accident UBER en Mars 2018 [33], bien que malheureux, donne un bon exemple des points à développer pour la conduite autonome. Deux éléments majeurs ont été la cause de l'incident : l'incapacité du système de perception et du logiciel intégré à percevoir et alerter l'utilisateur de la situation, et le manque d'attention du conducteur. C'est l'amélioration de ces deux points qui est visée par HELIAUS (tHERmal vIsion AUgmented awareness), projet européen d'un budget de 28,2M€, regroupant 11 acteurs à travers l'Europe (figure 24) :



Figure 24 : Carte des partenaires impliqués dans le projet HELIAUS.

France :

- Lynred
- CEA
- Umicore IR Glass
- ONERA
- ISCR
- AnotherBrain

Allemagne :

- DENSO ASAS
- Fraunhofer IPT

Irlande :

- NUIG
- FotoNation

Italie :

- Next2U

En tirant avantage du LWIR, dans lequel tous les objets rayonnent de l'énergie dépendant seulement de leurs structures et températures, le projet HELIAUS vise à fournir des systèmes de perception révolutionnaires. HELIAUS vise à développer des systèmes de perception intelligents qui détecteront le LWIR à la fois pour la surveillance des passagers en cabine et l'environnement de la voiture. HELIAUS veut améliorer la classification des objets des capteurs de l'automobile dans toutes les situations d'éclairage, en fournissant de la redondance et ainsi étendre l'autonomie des véhicules au niveau 3 et supérieur.

3.1.2 Applications ciblées

Comme dit précédemment HELIAUS a pour objectif d'augmenter la perception des systèmes du véhicule autonome en permettant de recueillir des informations dans le LWIR, à la fois dans l'environnement extérieur mais également dans la cabine.

La perception améliorée dans le LWIR a déjà fait l'objet de plusieurs projets, tels que AWARE (All Weather All Roads Enhanced vision)[34] de 2014 à 2017, et DENSE (aDverse wEather eNvironmental Sensing systEm)[35] de 2016 à 2020. Ils ont permis d'identifier que la vision dans le LWIR, en combinaison avec le visible, constitue la meilleure option pour une perception complète de l'environnement et l'identification des objets dans la grande majorité des situations, aussi bien au niveau du trafic que des conditions météorologiques. La figure 25 met en évidence cela en montrant les différentes perceptions en vision dans le LWIR, le visible, le SWIR et le NIR. Le développement de caméras toujours plus efficaces et rentables, ainsi que de nouveaux algorithmes de traitements des données sont des points critiques pour la mise au point de ces systèmes de perception.

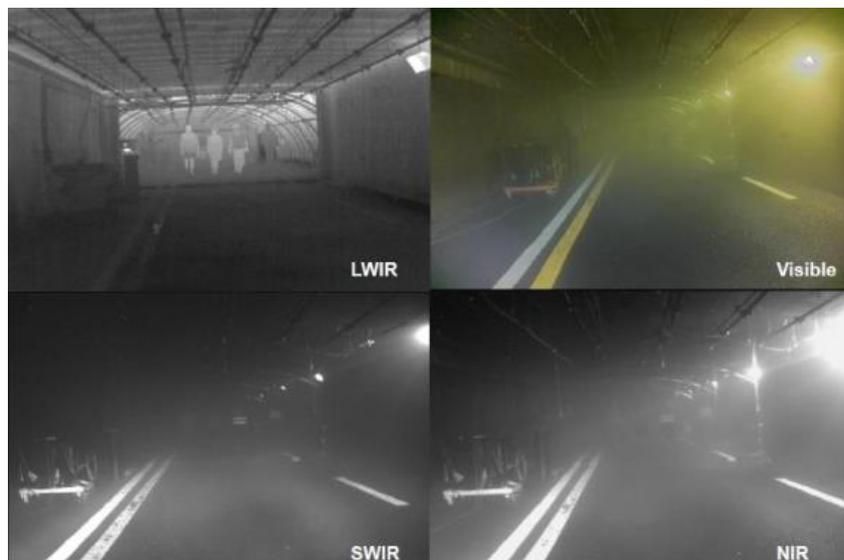


Figure 25 : Comparaison de la visibilité dans quatre gammes spectrales. Les piétons sont présents sur les quatre images mais facilement visibles en vision LWIR.

L'utilisation des caméras dans l'habitacle a pour objectif de monitorer l'état du conducteur. En niveau d'autonomie 3 et inférieur, le conducteur doit être capable de pouvoir réagir rapidement en cas de besoin. En 2018, l'entreprise SensSight, en coopération avec VALEO, a fait une démonstration de leur système capable, grâce à la vision infrarouge, de déterminer l'état de concentration et émotif de l'utilisateur[36] (figure 26). Ce même dispositif peut également servir à surveiller les conditions dans la cabine, afin d'en améliorer le confort, tel que en ajustant la température. La surveillance de ces deux paramètres permettrait d'améliorer de manière générale les conditions de voyage, le véhicule étant alors capable de s'adapter au mieux à chaque occupant du véhicule, conducteur comme passager.

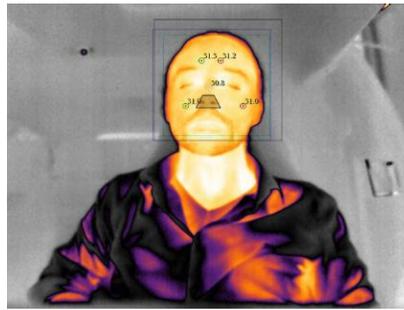


Figure 26 : Démonstration de vue du dispositif de SensSight pour la surveillance de l'état de l'utilisateur [36].

Ces deux applications (interne et externe), nécessitent le développement de multiples nouvelles techniques et technologies. Afin d'atteindre ces objectifs, les tâches à réaliser ont été réparties parmi l'ensemble des partenaires.

3.1.3 Organisation

Afin d'atteindre ces objectifs, le projet est divisé en 8 groupes (Work Packages, WP). Chacun d'entre eux gère une partie spécifique. Le rôle et les interactions entre chaque WP sont présentés dans la figure 27.

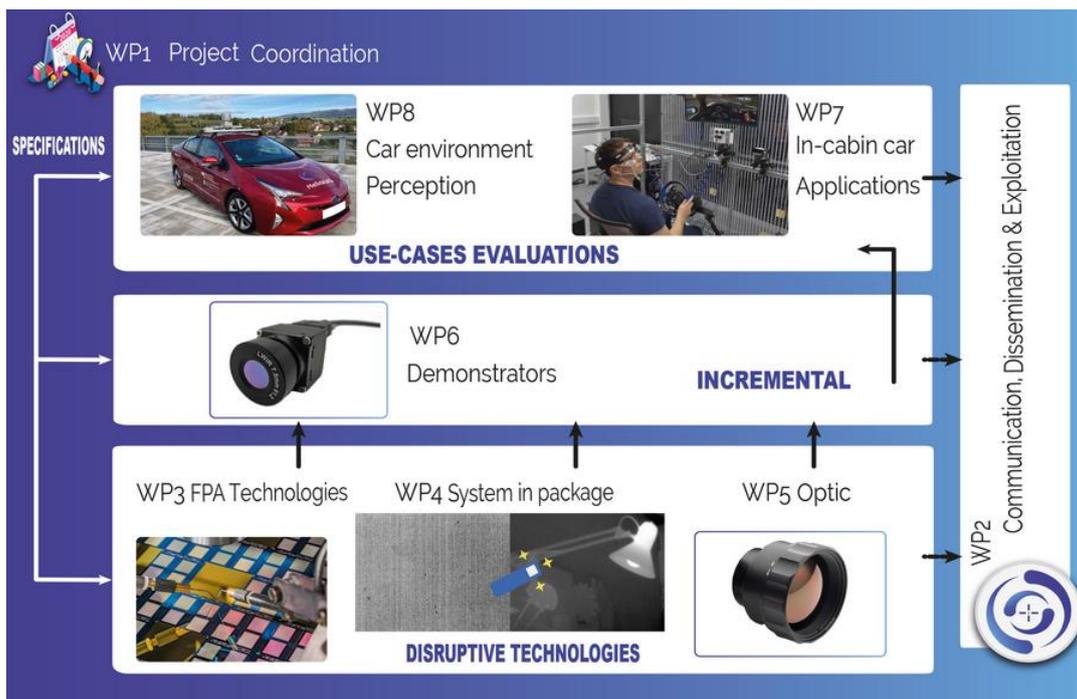


Figure 27 : Organisations des groupes de travail du projet HELIAUS.

Le WP1 permet la coordination des efforts des autres groupes via la gestion financière, administrative et technique du projet, et est également en charge des rapports annuels de l'avancée du projet. Le WP2 a pour rôle la communication, la dissémination et l'exploitation des informations issues du projet. Les WP3, WP4 et WP5 sont dédiés aux développements technologiques. Leur objectif est l'élaboration des composants technologiques nécessaires à la fabrication d'une caméra IR rentable et de qualité. Les composants à développer pour chaque groupe sont respectivement le détecteur IR matriciel, le hardware et software de

traitement de l'image, et l'optique IR. A l'aide de ces résultats, le WP6 a pour mission de mettre au point des démonstrateurs en associant les briques technologiques. Les groupes WP7 et WP8, pour finir, se concentrent sur la mise au point des applications visées. Les recherches du WP7 s'axent ainsi autour des applications dans la cabine, décrites plus haut, et le WP8 aux applications externes. Cette mission comprend le développement de nouveaux algorithmes de traitement de données et d'intelligences artificielles pour les exploiter. Les travaux de cette thèse, sur la conception de la lentille, s'intègrent dans le WP5.

3.2 WP5 : développement de l'optique

Mené par Umicore IR Glass, le WP5 regroupe l'ensemble des recherches et développements autour de la production de l'optique. Cela inclut le développement du matériau utilisé, le design optique de la lentille, sa mise en forme, son traitement, la production du support, l'automatisation de l'assemblage, etc. Cette tâche combine les efforts d'Umicore, de Lynred, d'ONERA, de Fraunhofer IPT, et de l'ISCR, chacun ayant un rôle spécifique. Les recherches présentées par la suite portent sur le travail effectué au sein de l'ISCR pour mener à bien notre objectif, qui est d'identifier une composition de verre de chalcogénures pouvant être utilisée en tant que matériau infrarouge et être synthétisée par une voie alternative permettant de réduire le coût de production.

3.2.1 Développement de la lentille : objectif pour l'ISCR

L'utilisation de monocristal de germanium pour la fabrication de lentilles de caméra infrarouge est largement répandue, comme mentionné précédemment. Ce matériau combine les avantages de bonnes propriétés mécaniques, une large fenêtre de transmission, et un indice de réfraction très élevé (4 à $10\mu\text{m}$). Néanmoins le matériau de base est onéreux ($\approx 1000\text{€}/\text{kg}$), comme sa production sous forme de monocristal. Sa dureté élevée (6 sur l'échelle de Mohs) impose une mise en forme par SPDT, augmentant encore le prix de production. Le but du projet étant l'installation de plusieurs caméras sur chaque véhicule, une réduction du coût de production de l'objectif est indispensable.

Ayant une expertise reconnue dans le domaine de l'infrarouge, l'équipe Verres & Céramiques de l'ISCR a été choisie pour rechercher et développer une alternative rentable aux lentilles actuelles.

Le cahier des charges a été établi tel que suit :

- Fenêtre de transmission couvrant la gamme spectrale de 8 à $14\mu\text{m}$.
- n le plus élevé possible (>3), afin de permettre la miniaturisation.
- Résistance à un certain échauffement, les dispositifs pouvant se trouver exposés au rayonnement solaire pour une durée étendue. Cela se traduit par une T_g d'au moins 160°C , et un ΔT supérieur à 110°C
- Production et mise en forme à moindre coût.
- Respect de la norme REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restrictions of CHemicals), c'est-à-dire éviter l'utilisation d'éléments tels que l'arsenic ou l'antimoine.

Les verres de chalcogénures ont été proposés comme une alternative intéressante. En fonction de la composition, il est possible pour eux d'avoir une fenêtre de transmission atteignant la fenêtre recherchée (LWIR). Les éléments chalcogènes sont moins onéreux que le germanium ($\approx 230\text{€}/\text{kg}$ pour le soufre, $\approx 130\text{€}/\text{kg}$ pour le sélénium, et $\approx 230\text{€}/\text{kg}$ pour le tellure en 2019), et le verre, de par ses propriétés viscoplastiques caractéristiques, est facile à mettre en forme, permettant de réduire grandement les prix de production des lentilles. Néanmoins, il existe certains inconvénients qui peuvent être des obstacles à leur utilisation. Leur identification et leur résolution constituent la problématique principale de cette thèse.

4 Problématique et objectifs de la thèse

4.1 Problématique

La synthèse de verre de chalcogénures comme décrite dans la partie 1.2.2 présente des inconvénients, comme par exemple la limite imposée lors de la trempe due à l'ampoule de silice dans lequel le verre est contenu. La conductivité thermique de la silice est faible ($1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ce qui impose une vitesse de trempe maximale pouvant être imposée au verre dans l'ampoule. De plus, les verres de chalcogénures commercialisés présentent des indices de réfraction de l'ordre de 2,6, ce qui est faible en comparaison du germanium ($n=4$). L'utilisation d'éléments lourds, tels que le Te, dans la composition du verre est nécessaire pour optimiser ce paramètre. Or les verres contenant des parts importantes de Te sont par nature sensibles à la cristallisation, ce qui signifie qu'une trempe importante pour atteindre l'état vitreux est nécessaire. La limitation de la vitesse de trempe par la silice impose donc un diamètre limite de l'ampoule lors de la synthèse, afin que l'ensemble du contenu soit trempé assez rapidement pour éviter la cristallisation. La figure 28 montre le résultat lorsque ce diamètre critique est dépassé (13mm dans le cas d'un verre de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$). Les formes noires correspondent à des cristaux, reconnaissables par leurs formes géométriques.

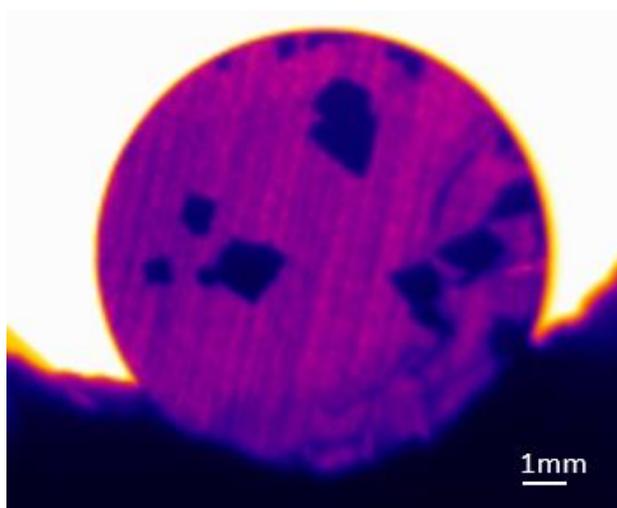


Figure 28: Vue à la caméra infrarouge d'une tranche de verre $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ trempé dans une ampoule de diamètre 13mm.

L'étendue des compositions synthétisables dans un diagramme s'en trouve également limitée, certaines demandant des trempes très importantes même pour une petite quantité afin d'obtenir l'état vitreux.

Le problème principal de cette méthode de synthèse est qu'elle nécessite de briser les ampoules de silice à chaque synthèse pour récupérer le produit. Celles-ci étant alors contaminées, elles ne peuvent pas être réutilisées en l'état. Cela génère donc un besoin continu en silice pur. Couplé à la limite de la taille réalisable à chaque synthèse, un coût de production important est engendré, particulièrement pour les compositions difficiles à tremper. Ces contraintes rendent l'industrialisation de cette méthode de synthèse pour des verres de chalcogénures à haut indice de réfraction difficilement réalisable, et peu rentable.

Afin de pallier à ces obstacles, une voie de synthèse alternative est proposée. Initialement présentée par Hubert et al.[37], celle-ci consiste à produire le verre souhaité sous forme de poudre par broyage mécanique, un procédé connu sous le nom de mécanosynthèse. La poudre ainsi obtenue peut ensuite être mise en forme par frittage, plus précisément par frittage Spark Plasma Sintering (SPS). La figure 29 illustre cette méthode de production. Ces deux techniques seront expliquées plus en détails dans le chapitre suivant.

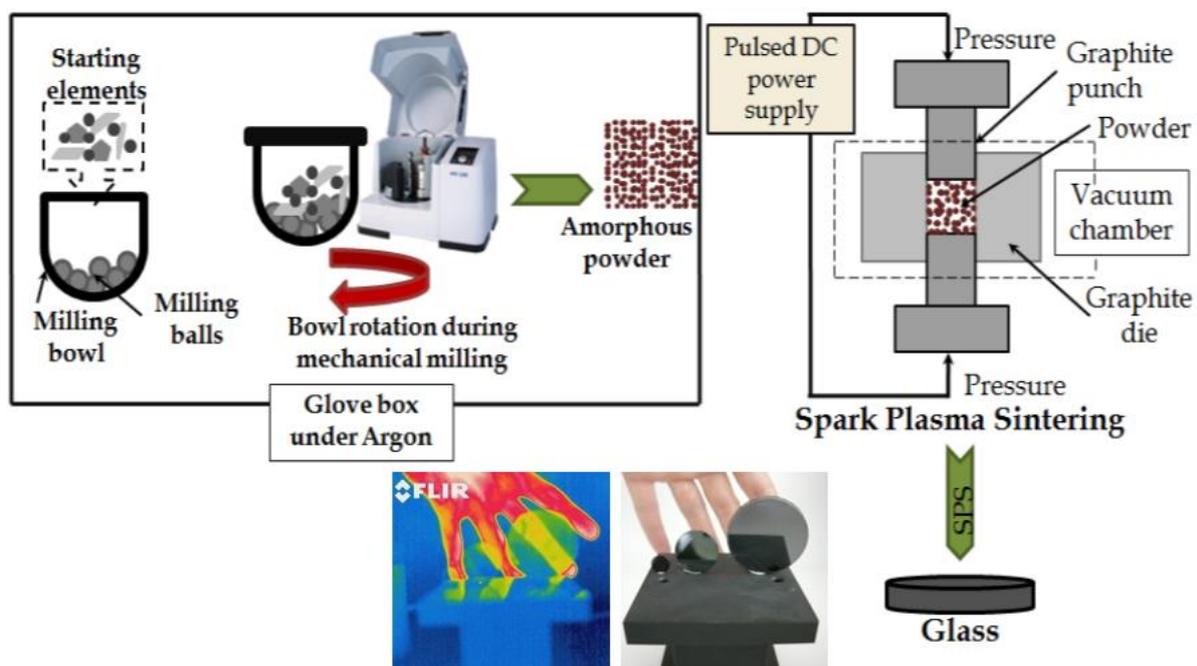


Figure 29: Voie de synthèse combinant la mécanosynthèse et le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) [37].

Cette voie de synthèse permet de se soustraire aux contraintes de l'utilisation de silice, n'ayant pas de nécessité pour une trempe, permettant de réduire de manière non négligeable le coût de production et remplaçant un consommable onéreux par un matériel de broyage réutilisable. Des études précédentes ont démontré le potentiel de cette méthode sur des compositions telles que GeSe_4 , $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ et $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ [38–40]. Il a également été démontré que la technique de mécanosynthèse permet d'étendre le

domaine de vitrification d'un système, offrant la possibilité de synthétiser de nouveaux matériaux qu'il serait impossible d'obtenir par une autre voie [41].

4.2 Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont donc multiples. Tout d'abord la recherche d'une composition de verre répondant à l'ensemble des propriétés recherchées, énumérées précédemment : une fenêtre de transmission comprenant la gamme 8-14 μm , et présentant un indice de réfraction le plus élevé possible dans cet intervalle, ainsi qu'une stabilité thermique suffisante pour être utilisée en tant que lentille de caméra IR.

Peu de recherches ont été réalisées sur la synthèse de verres comprenant des proportions importantes de Te (>50%) par mécanosynthèse. Celles disponibles se concluent souvent par l'obtention d'une phase amorphe, mais contenant également une phase cristalline[42]. L'étude de ces phénomènes et de leur éventuelle résolution sera donc un second objectif.

La mise en forme d'optique à l'aide du frittage SPS à partir de poudre de verre est un dernier point d'étude. L'objectif ici est d'obtenir en sortie de frittage une pièce dense, ne présentant pas de perte de transmission dû au frittage, et avec un état de surface suffisant pour être utilisé dans un système optique [43]. Cela permettra la production de lentilles sans nécessité de traitement, et donc de coût supplémentaire.

La réalisation de tous ces points permettrait de rendre possible la production à grande échelle de lentilles IR à fort indice de réfraction à moindre coût, ce qui est une condition sine qua non pour leur utilisation pour des systèmes de perception de véhicules autonomes. Atteindre cet objectif contribuerait également à la démocratisation de l'utilisation des caméras infrarouges dans tous les domaines de la vie quotidienne.

5 Bibliographie

- [1] "Field Guide to Geometrical Optics | (2004) | Greivenkamp | Publications | Spie" <https://spie.org/Publications/Book/547461>.
- [2] "Verre Optique | Edmund Optics" <https://www.edmundoptics.jp/knowledge-center/application-notes/optics/optical-glass/>.
- [3] J. D. Maines, "Surveillance and night vision" *Electronics and Power* 30, 679–683 (1984).
- [4] X. Yu, "Infrared thermal imaging technique: Advances and prospects" undefined (1995).
- [5] J. Gong, X. Zhang, J. Ren, and Y. Zhang, "The Invisible Shadow: How Security Cameras Leak Private Activities" in *Proceedings of the 2021 ACM SIGSAC Conference on Computer and Communications Security, CCS '21* (Association for Computing Machinery, 2021), pp. 2780–2793.
- [6] "Autoliv - More Lives Saved More Life Lived" <https://www.autoliv.com/>.
- [7] "Medical applications of infrared thermography: A review - ScienceDirect" <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350449512000308>.
- [8] "FLIR Systems | Imagerie thermique, vision nocturne et systèmes de caméras infrarouges | Teledyne FLIR" <https://www.flir.fr/>.
- [9] "YINTR21170-Thermal-Imaging-and-Sensing-2021_Flyer.pdf" (2021).
- [10] "Global Optics Catalogue," <https://www.globalopticsuk.com/global-optics-catalogue/>.
- [11] S.S. Ballard, K.A. McCarthy, W.L. Wolfe, "State-of-the-Art Report, Optical materials for infrared instrumentation" (1959).
- [12] M. J. Riedl, *Optical Design Fundamentals for Infrared Systems* (SPIE Press, 2001).
- [13] "Silicon (Si) Optical Material," <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/silicon-si>.
- [14] "Summary - Vitron Spezialwerkstoffe" <https://www.vitron.de/en/ir-glasses/summary.php>.
- [15] "Infrared Materials | SCHOTT" <https://www.schott.com/en-us/products/ir-materials-p1000261>.
- [16] "AMTIR amorphous material transmitting IR radiation" <https://www.amorphousmaterials.com/products/>.
- [17] "Chalcogenide Glass" <https://www.rpoptics.com/chalcogenide-glass>.
- [18] R. Uecker, "The historical development of the Czochralski method" *Journal of Crystal Growth* 401, 7–24 (2014).
- [19] P. Capper, "Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectric Materials" (2005).
- [20] M.-L. Avenel, "Development of a new generation of micro-structured semi-conductor detectors for X-rays medical imaging" (2012).
- [21] S. Sen, W. H. Konkel, S. J. Tighe, L. G. Bland, S. R. Sharma, and R. E. Taylor, "Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process" *Journal of Crystal Growth* 86, 111–117 (1988).
- [22] "Springer Handbook of Crystal Growth" (2010).
- [23] H. O. Pierson and H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, 2nd ed (Noyes Publications, 1999).

- [24] D. Rosslere, *Developments in Ceramic Materials Research* (Nova Publishers, 2007).
- [25] W. L. Wolfe and R. Korniski, "Refractive index of Irtran 2 as a function of wavelength and temperature" *Appl Opt* **17**, 1547–1549 (1978).
- [26] C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, N. Hakmeh, X. Zhang, and J.-L. Adam, "Transparent ZnS Ceramics by Sintering of High Purity Monodisperse Nanopowders" *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 3070–3074 (2013).
- [27] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conanec, C. Roucau, M. Dollé, P. Rozier, V. Bouquet, and X. H. Zhang, "A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS)" *Optical Materials* **33**, 706–712 (2011).
- [28] A. R. Hilton, *Chalcogenide Glasses for Infrared Optics* (McGraw-Hill, 2010).
- [29] W. B. Lee and B. C. F. Cheung, *Surface Generation in Ultra-Precision Diamond Turning: Modelling and Practices* (John Wiley & Sons, 2003).
- [30] J. Yan, K. Syoji, and J. Tamaki, "Some observations on the wear of diamond tools in ultra-precision cutting of single-crystal silicon" *Wear* **255**, 1380–1387 (2003).
- [31] M. C. Gerchrnan, "Specifications And Manufacturing Considerations Of Diamond Machined Optical Components" in *Optical Component Specifications for Laser-Based Systems and Other Modern Optical Systems* (SPIE, 1986), Vol. 0607, pp. 36–55.
- [32] J. H. Webb, "Apparatus for molding lenses" United States patent US2410616A (1946).
- [33] P. L. P. L. 6 novembre 2019 à 10h13, "Accident mortel d'Uber : le logiciel n'avait pas reconnu le piéton" <https://www.leparisien.fr/societe/accident-mortel-d-uber-le-logiciel-n-avait-pas-reconnu-le-pieton-06-11-2019-8187267.php>.
- [34] N. Pinchon, O. Cassignol, A. Nicolas, F. Bernardin, P. Leduc, J.-P. Tarel, R. Brémond, E. Bercier, and J. Brunet, "All-Weather Vision for Automotive Safety: Which Spectral Band?" in *Advanced Microsystems for Automotive Applications 2018*, J. Dubbert, B. Müller, and G. Meyer, eds. (Springer International Publishing, 2019), pp. 3–15.
- [35] "aDverse wEather eNvironmental Sensing systEm | DENSE Project | Fact Sheet | H2020" <https://cordis.europa.eu/project/id/692449/fr>.
- [36] "SENSSIGHT in collaboration with VALEO unveils a new device to manage electric car passenger's wellness and confort" senssight.com (2018).
- [37] L. Calvez, X. H. Zhang, M. Hubert, and G. Delaizir, "Process for obtaining a glass-ceramic material that is optically transparent in the infrared" United States patent US20140000315A1 (2014).
- [38] E. Petracovschi, B. Bureau, A. Moreac, C. Roiland, J.-L. Adam, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Structural study by Raman spectroscopy and ^{77}Se NMR of GeSe_4 and $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ glasses synthesized by mechanical milling" *Journal of Non-Crystalline Solids* **431**, 16–20 (2016).
- [39] E. Petracovschi, M. Hubert, J.-L. Adam, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Synthesis of GeSe_4 glass by mechanical alloying and sintering" *physica status solidi (b)* **251**, 1330–1333 (2014).

- [40] L. Calvez, E. Lavanant, A. Novikova, C. Goncalves, B. Bureau, V. Nazabal, T. Jouan, and X.-H. Zhang, "Te-As-Se glass destabilization using high energy milling" *Journal of Non-Crystalline Solids* **480**, 28–33 (2018).
- [41] K. Denoue, D. Le coq, C. Calers, A. Gautier, L. Verger, and L. Calvez, "New synthesis route for glasses and glass-ceramics in the $Ga_2S_3Na_2S$ binary system" *Materials Research Bulletin* **142**, 111423 (2021).
- [42] M. Hubert, E. Petracovschi, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Synthesis of Germanium–Gallium–Tellurium (Ge–Ga–Te) Ceramics by Ball-Milling and Sintering" *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 1444–1449 (2013).
- [43] J.-L. Adam, L. Calvez, J. Trolès, and V. Nazabal, "Chalcogenide Glasses for Infrared Photonics" *International Journal of Applied Glass Science* **6**, 287–294 (2015).

**Chapitre II : Voie de synthèse
alternative pour le verre
 $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$**

1 Choix de la composition

1.1 Ternaire Ga-Ge-Te

La première publication évoquant la famille de verre appartenant au système gallium-germanium-tellure (Ga-Ge-Te) date de 1980, par N.N Apykhtin et al. [1]. Ce système a été étudié plus en détails en 2006 par Danto et al. au cours de sa thèse dans le contexte du Projet Darwin [2,3]. L'objectif de ce projet était l'observation de planètes extrasolaires par l'intermédiaire de leur émission infrarouge, nécessitant donc des composants optiques infrarouge de haute qualité.

Le choix de ce ternaire s'articule autour de $GeTe_4$, une des rares compositions du système Ge-Te pouvant être synthétisée sous forme vitreuse [4], dans laquelle du gallium (Ga) est ajouté afin d'obtenir un gain en stabilité thermique face à la cristallisation. L'intérêt de cette composition est donc de permettre l'obtention d'une fenêtre de transparence étendue dans le moyen infrarouge grâce à la présence d'éléments lourds, tout en ayant des propriétés thermiques compatibles avec les applications visées (lentilles de caméras IR pour véhicules autonomes). Le domaine vitreux du système Ge-Ga-Te est présenté dans la figure 1.

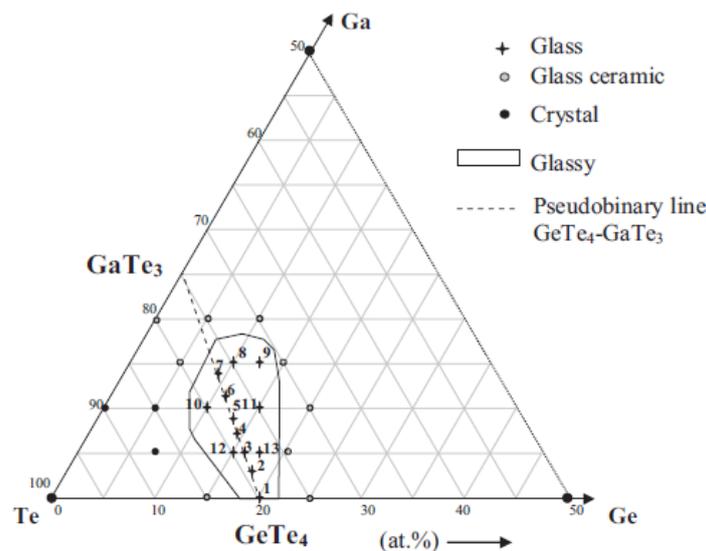


Figure 1 : Diagramme ternaire du système Ga-Ge-Te présentant la zone de formation de l'état vitreux, ainsi que les compositions expérimentées et leur état après une trempe à l'eau [3].

Les caractéristiques recherchées pour notre application sont principalement une fenêtre de transmission élargie dans l'IR, un indice de réfraction élevé et des températures caractéristiques, telles qu'une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 160°C et un écart entre T_g et la température de cristallisation (T_x) la plus élevée possible. Cette différence, aussi appelée ΔT , est une indication directe de la stabilité thermique du verre. On considère pour les verres de chalcogénures qu'un ΔT supérieur à 100°C correspond à un verre relativement stable face à la cristallisation. Les verres contenant une part importante de chalcogénure (ici Te) respectent déjà les deux premiers critères. Ce sont donc les propriétés thermiques qui gouvernent notre choix de composition. Le tableau 1 présente ces propriétés pour quelques compositions de ce système.

Tableau 1 : Propriétés thermiques de compositions du système Ga-Ge-Te [3]

Composition	Compositions (%)	T_g (°C) $\pm 1^\circ\text{C}$	T_x (°C) $\pm 1^\circ\text{C}$	ΔT (°C)
$Ga_1Ge_2Te_{11}$	$Ga_{7,14}Ge_{14,29}Te_{78,57}$	153	252	99
$Ga_2Ge_3Te_{18}$	$Ga_{8,7}Ge_{13}Te_{78,3}$	151	149	98
$Ga_1Ge_1Te_7$	$Ga_{11}Ge_{11}Te_{78}$	154	253	99
$Ga_3Ge_2Te_{15}$	$Ga_{15}Ge_{10}Te_{75}$	172	272	100
$Ga_6Ge_5Te_{29}$	$Ga_{15}Ge_{12,5}Te_{72,5}$	185	278	93
$Ga_2Ge_3Te_{15}$	$Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$	172	285	113

Les verres de ce système sont traditionnellement synthétisés par fusion-trempe, mais des essais de synthèse de composés du système Ga-Ge-Te sur la composition $80GeTe_2-20Ga_2Te_3$, correspondant à $Ga_8Ge_{27}Te_{65}$, combinant mécanosynthèse et frittage par hot-pressing ont été réalisés par Hubert et al. [5], et ont menés à l'obtention de phases amorphes mais contenant des phases cristallines apparaissant durant la mécanosynthèse. Les paramètres de mécanosynthèse par broyeur planétaire utilisés pour nos essais seront discutés par la suite.

1.2 Composition retenue

Le verre de composition $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ (TGG) a été choisi pour cette application en fonction du cahier des charges défini dans le chapitre 1. Parmi les compositions permettant d'obtenir un état vitreux dans ce système, TGG présente le meilleur compromis entre propriétés optiques et stabilité. Les propriétés de ce verre sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés du verre $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ (TGG) [6]

Densité ($g.cm^3$)	5,6
Indice de réfraction	3,39
Fenêtre de transmission (μm)	4-20
Température de transition vitreuse (°C)	172
Température de cristallisation (°C)	285

1.3 Coefficient thermo-optique (dn/dT)

L'indice de réfraction est lié à la composition ainsi qu'à la structure du matériau. Celui-ci évolue donc avec la température du matériau. La connaissance de la variation de l'indice en fonction de la température est cruciale pour le design de l'optique. En effet, de par l'utilisation souhaitée (caméra IR sur véhicule autonome), la lentille est amenée à subir une exposition à la lumière importante, ce qui peut causer un échauffement. Une variation d'indice mal maîtrisée pourrait rendre la lentille inutilisable dans certaines conditions, telles qu'une exposition au soleil soutenue lors d'un long trajet ou d'un stationnement non ombragé. C'est pourquoi il est indispensable de mesurer le coefficient thermo-optique (dn/dT) du matériau avant de pouvoir utiliser ce matériau. La complexité de mesure de ce paramètre fait qu'il existe relativement peu de données sur l'évolution du coefficient thermo-optique dans les verres de chalcogénures.

Le principe de la mesure du coefficient thermo-optique par interférométrie consiste à placer un échantillon dans une enceinte sous vide dans laquelle la température peut être contrôlée. L'échantillon est taillé en format parallélépipédique et poli de manière à obtenir deux faces opposées parallèles et planes ($\lambda/2$). Un faisceau laser de longueur d'onde connue est dirigé sur l'échantillon. De cette manière, une partie du faisceau est réfléchi sur la première face rencontrée, tandis que le reste pénètre dans l'échantillon et est réfléchi sur la seconde face polie. Les réflexions sont ensuite redirigées vers le capteur en suivant le même chemin. La variation du chemin optique parcouru par ces deux faisceaux cause un décalage de phases entre eux, causant des interférences. Ces interférences alternent entre constructives et destructives au cours de la montée ou descente en température. La fréquence de ces successions est liée au coefficient de variation d'épaisseur optique $\gamma(\lambda, T)$. Celui-ci est constitué de deux composantes : le coefficient thermo-optique $\beta(\lambda, T)$ et le coefficient d'expansion thermique linéaire $\alpha(T)$. La relation est présentée dans l'équation 2.1.

$$\gamma(\lambda, T) = \beta(\lambda, T) + \alpha(T) \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{nL} \frac{\delta(nL)}{\delta T} = \frac{1}{n} \frac{\delta n}{\delta T} + \frac{1}{L} \frac{\delta L}{\delta T} \quad (2.2)$$

n : Indice de réfraction à une longueur d'onde donnée

L : Épaisseur de verre traversée par le laser

nL : Chemin optique à une longueur d'onde donnée

T : Température

Le coefficient d'expansion thermique doit donc être connu avant de pouvoir calculer le dn/dT . Celui-ci a été obtenu au préalable sur un analyseur thermomécanique TMA2940 (TA instruments) en mesurant la dilatation du matériau lors d'une montée en température. On remonte à sa valeur grâce l'équation 2.3.

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (2.3)$$

Avec dL le changement de longueur en fonction d'une variation de température dT.

Un coefficient d'expansion thermique de $18.10^{-6}/K$ a été mesuré sur nos échantillons. L'indice de réfraction du matériau à température ambiante est également nécessaire. Pour rappel, il est ici de 3,39 [6].

1.3.1 Réalisation de la mesure

La mesure du coefficient thermo-optique a été réalisée à l'ISCR sur un banc optique spécialement conçu à cet effet. La mesure est réalisée à $10,6\mu m$ en utilisant un laser CO_2 , et un chopper permettant de réguler la fréquence du signal pour pouvoir le récupérer avec un

minimum de bruit par détection synchrone. Un capteur de type MCT refroidi à l'azote liquide permet l'acquisition du signal. Le montage est présenté dans la figure 2. Les données ont été recueillies dans un intervalle de température allant de 20 à 70°C avec une rampe de montée de 6°C/h. La vitesse de chauffe doit être relativement lente pour permettre une bonne homogénéisation de la température de l'enceinte et par conséquent de l'échantillon.

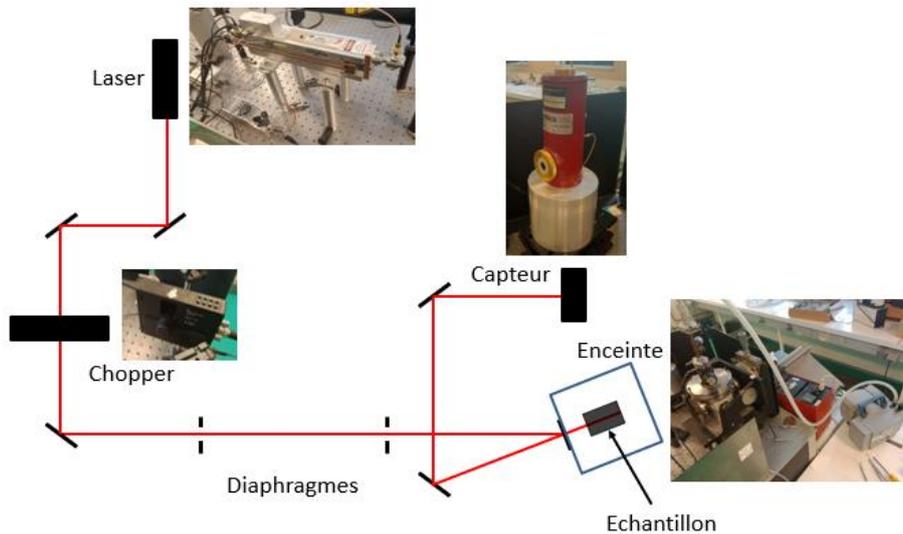


Figure 2 : Schéma du montage utilisé pour la mesure du dn/dT et photos du matériel correspondant.

Le signal obtenu se présente sous la forme d'une sinusoïde (figure 3). Il doit être traité afin d'en extraire la valeur du coefficient thermo-optique recherchée. On observe une variation dans l'intensité mesurée au cours du temps, liée à une légère déviation du faisceau au cours de l'expérience. Les données au-delà de 45°C sont donc inexploitable d' dû à la saturation du capteur lors des maxima.

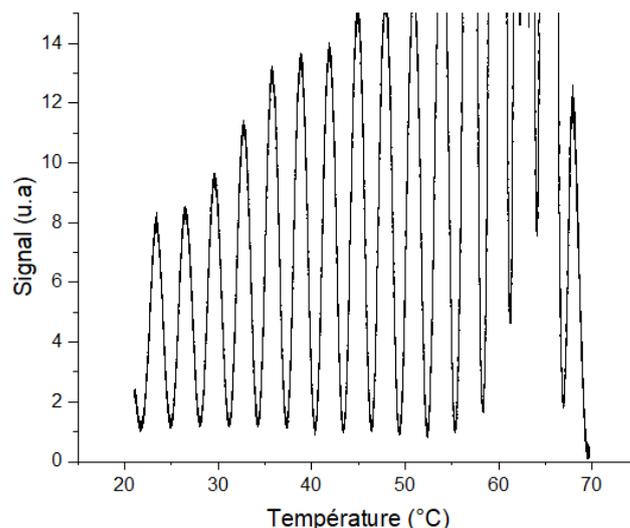


Figure 3 : Relevé de mesure sur un échantillon de TGG dans une gamme de 20 à 70°C, à une vitesse de chauffe de 6°C/h.

1.3.2 Traitement du signal

Le traitement de ce signal a été réalisé via un programme créé sur Python par Thomas Hingant et Raphaël Proux, de la société Umicore IR Glass. Le signal est tronqué pour

considérer uniquement la partie où les maxima et minima peuvent être clairement identifiés. Ici, seuls les résultats entre 22°C et 45°C ont été considérés.

La position des franges est ensuite détectée en repérant les inversions de signe de la dérivée du signal. Cela permet de déterminer la taille d'une frange et de faire une normalisation glissante avec une fenêtre adaptée à la taille d'une frange.

Le modèle utilisé pour l'ajustement est celui de la réflexion sur une lame à faces parallèles. On utilise l'équation suivante :

$$\frac{I^{(r)}}{I^{(i)}} = \frac{F \sin^2 \frac{\delta}{2}}{1 + F \sin^2 \frac{\delta}{2}} \quad (2.4)$$

$I^{(r)}$: intensité de la lumière réfléchie

$I^{(i)}$: intensité de la lumière incidente

On obtient ainsi une courbe théorique, que l'on vient affinée en modifiant les valeurs d'indice calculées jusqu'à correspondre au mieux au signal expérimental (figure 4).

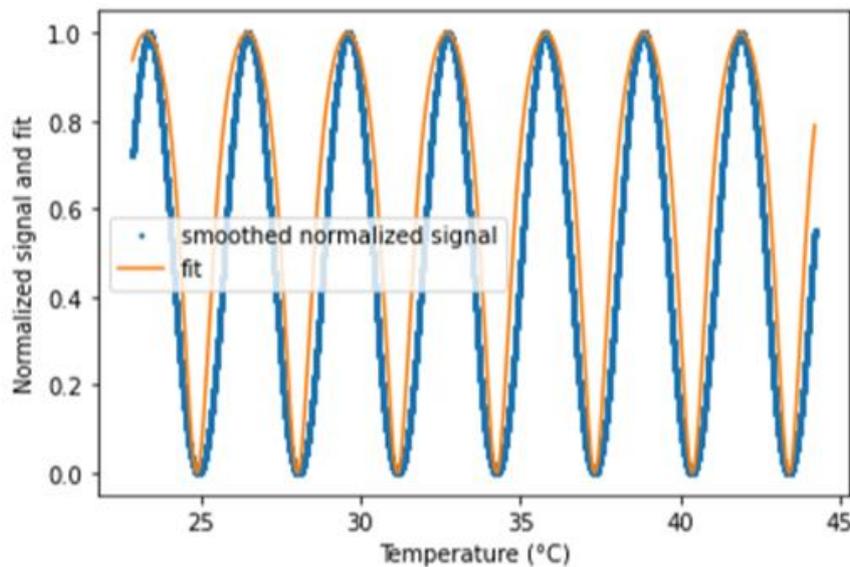


Figure 4 : Courbe affinée et normalisée de la mesure effectuée et fit utilisé pour la détermination du dn/dT .

On remonte alors à la valeur dn/dT en dérivant l'équation précédente :

$$\frac{dn}{dT}(T) = n_1 + 2n_2 \cdot \Delta T \quad (2.5)$$

Pour l'échantillon de TGG, cette méthode permet d'obtenir une variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de $2,6 \cdot 10^{-4}/K$.

Une fois les paramètres de cette composition connus, et celle-ci jugée en accord avec nos attentes, la première étape est d'essayer de la synthétiser par mécanosynthèse.

2 Mécanosynthèse

2.1 Etat de l'art

La mécanosynthèse est une technique de synthèse de matériaux sous forme de poudre, utilisant le broyage mécanique comme vecteur pour provoquer une réaction chimique. De nombreux phénomènes peuvent avoir lieu grâce à cette technique, tels que des transitions de phases, des réactions entre solides ou encore la formation de phases amorphes [7,8].

Utilisée pour la première fois en 1960 par John S. Benjamin pour la synthèse de superalliages de nickel [9], cette technique a vu son utilisation étendue à d'autres systèmes, permettant d'obtenir divers alliages et intermétalliques. Elle a ainsi même atteint un niveau d'utilisation industriel pour la production de certains matériaux, comme ceux précédemment cités.

C'est Koch et al., en 1983, qui s'intéressent pour la première fois à la capacité d'amorphisation de cette méthode [10]. Leur étude met en avant l'obtention d'une phase amorphe de $Ni_{60}Nb_{40}$, par broyage mécanique similaire à celle obtenue par une trempe. Plusieurs composés ont montrés une forme d'amorphisation lors de l'utilisation de ce procédé, tels que Zr-Co, Zr-Fe, ou Sn-Ni [11]. Cela fait de la mécanosynthèse une technique de choix pour l'obtention de composés thermodynamiquement instables. Les verres métalliques, par exemple, sont des matériaux nécessitant des vitesses de trempe importantes ($10^3K/s$ à $10^6K/s$ [12]). L'utilisation de la mécanosynthèse permet de contourner cette difficulté de production [13,14].

Les effets de cette méthode ont également été étudiés sur des matériaux contenant des éléments chalcogènes tels que Ga-Se, Ge-Se, Ge-GeSe [15–17], $GeSe_4$ [18], $80GeSe_2-20Ga_2Se_3$ [19], et $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ [20]. L'obtention de ces compositions sous forme amorphe par cette technique a motivé notre choix de sélectionner cette voie de synthèse comme alternative à la méthode classique.

Le processus par lequel les effets de la mécanosynthèse se produisent reste mal compris, de par la difficulté d'accéder aux informations durant la rotation du broyeur. Néanmoins, deux théories majeures se distinguent pour apporter une explication. L'une se base sur une interaction entre les solides, et l'autre sur le passage par une phase liquide.

La première, avancée par Fecht en 1992 [21], explique la réaction par la formation de défauts dans la structure cristalline des éléments présents, provoquée par les chocs mécaniques qui causent une succession de fractures, cisaillements et/ou dislocations. La diffusion des éléments les uns dans les autres, d'autant plus importante si leurs rayons atomiques diffèrent grandement, s'ajoutent à ces phénomènes et mène à l'obtention d'une nouvelle phase.

La seconde, proposée par Keller et al. [22], repose sur l'hypothèse de la formation d'une phase liquide lors du broyage. Celle-ci apparaîtrait suite à la libération d'énergie thermique lors des chocs entre les billes entre elles et avec les parois du bol. Cela causerait un échauffement local au point de contact, suffisamment important pour atteindre la température de fusion des éléments présents. La dissipation rapide de cette chaleur provoque un effet similaire à une trempe. L'alternation rapide de ces cycles fusion/trempe locale conduit, à terme, à la formation de la phase finale. Cette seconde explication est

néanmoins remise en cause par certaines simulations théoriques, qui avancent que cet échauffement causé par les chocs serait insuffisant pour provoquer la fusion des particules. La mesure de la température réelle étant difficile, elle reste à considérer. Il est également possible que ces deux mécanismes se produisent en parallèle.

2.2 Broyeur planétaire

Il existe une grande variété de broyeur mécanique, chacun présentant ses avantages et ses inconvénients. L'utilisation d'un broyeur planétaire a été choisie pour ce travail. Ce type de broyeur est appelé ainsi par analogie entre son principe de fonctionnement et le mouvement des planètes autour du soleil. Il se constitue d'un plateau circulaire, appelé roue solaire, sur lequel est placé un ou plusieurs bols, qu'on appelle planètes, qui tournent sur eux-mêmes dans le sens opposé à celui de la roue solaire. Cela a pour effet de soumettre les billes à deux forces, centrifuges et de Coriolis, de la manière décrite dans la figure 5.

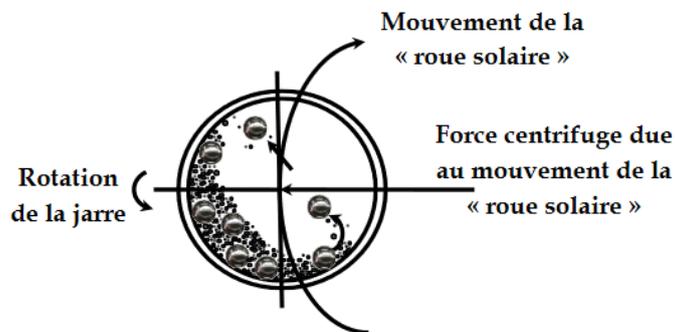


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire.

En fonction de la vitesse de rotation et du diamètre des bols, la combinaison de ces forces peut provoquer trois régimes de broyage possibles, présentés dans la figure 6 [23].

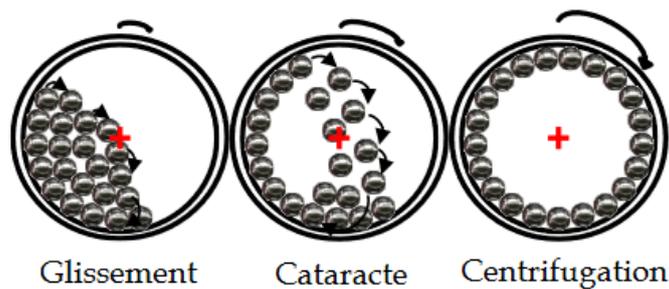


Figure 6 : Régimes de broyage possibles lors de la rotation d'un broyeur planétaire.

De nombreux paramètres influant sur le déroulement du broyage sont à considérer, tels que l'atmosphère, le matériau du bol et des billes, le rapport massique entre les billes et la matière broyée, etc.

La taille des particules diminuant au cours du processus, la surface spécifique disponible pour interagir croît rapidement. Bien que cela puisse être bénéfique pour certaines applications, telles que la synthèse de nitrures et d'hydrures en broyant en présence

d'azote [24,25], d'ammoniac [26] ou d'hydrogène [27], cela peut également être un risque à considérer. Dans notre cas, les chalcogènes ont une tendance à l'oxydation. Il est donc nécessaire d'avoir une atmosphère exempte d'oxygène dans le bol. Les broyages ont donc été effectués sous argon.

Le matériau constituant l'intérieur du bol et les billes doit être plus dur que les éléments broyés, afin de limiter leur usure à force de chocs répétés avec ces derniers. Notre étude se portant sur des composés contenant du germanium (Ge), possédant une dureté élevée (6 sur l'échelle de Mohs), des bols et billes en carbure de tungstène (9 sur l'échelle de Mohs) ont été utilisés. La densité du matériau des billes a également été déterminée par Suryanarayana et al. [28] comme un paramètre important pour obtenir un broyage efficace, celle-ci impactant l'énergie transmise par les chocs.

Le rapport massique entre les billes et la poudre est à considérer pour gérer la quantité d'espace dans le bol. Pour un broyeur planétaire, il est recommandé d'avoir 1/3 du bol occupé par les billes, 1/3 par la matière à broyer et 1/3 inoccupé. Cela permet un bon déplacement des billes lors de la rotation, pouvant ainsi maximiser l'efficacité du broyage. La modification de ce ratio peut également causer une usure accélérée des bols et des billes, en augmentant la proportion de chocs directs entre eux, sans poudre pour absorber l'énergie.

Un dernier paramètre majeur à considérer est la variation de la température lors du broyage. Comme évoqué précédemment, les collisions des billes entre elles et avec le bol cause un échauffement local, qui se dissipe rapidement. Son intensité dépend de la vitesse et de la masse des billes, et peut être suffisante pour provoquer des réactions chimiques parasites. De plus, l'accumulation de ces échauffements locaux peut causer, sur la durée, une augmentation de la température globale dans le bol pouvant atteindre jusqu'entre 200 et 300°C. Bien que cela ne soit pas une gêne dans le cas de matériaux ayant des points de fusion élevés, il est important de le considérer pour nos composés, ayant des températures caractéristiques relativement basse ($T_g < 200^\circ\text{C}$). Étant intrinsèquement instables, un échauffement trop important pourrait causer une cristallisation lors du processus. Pour cette raison, le programme de broyage a été limité à une rotation continue d'un maximum de 3 minutes, suivi d'un temps de refroidissement de 3 minutes, avant de pouvoir être remis en rotation. Les temps présentés par la suite pour décrire les poudres n'incluent pas les temps de refroidissement.

Deux appareils ont été testés (figure 7). Le PM100 (RETSCH) est un broyeur planétaire muni d'un seul bol de 125mL, possédant un contrepoids équilibrant le bol. Le Pulverisette 7 (FRITSCH) possède deux bols d'un volume de 45mL disposés opposés l'un à l'autre.



Figure 7 : Appareils utilisés pour les essais de mécanosynthèse. Gauche : RETSCH PM100. Droite : FRITSCH Pulverisette 7.

2.3 Résultats

2.3.1 PM100

Les études d'Anna Novikova et d'Elena Petracovschi sur la composition $80GeSe_2-20Ga_2Se_3$ ont servies de base pour choisir les paramètres de départ pour cet essai (tableau 3). Ils correspondent à ceux utilisés par Hubert et al. [5] pour les tests sur la composition $80GeTe_2-20Ga_2Te_3$ évoqués précédemment, à l'exception de la vitesse de rotation, qui est ici de 400rpm au lieu de 300rpm. Le TGG ($Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$) étant proche de cette dernière composition, nous avons supposé que le résultat à 300rpm serait relativement similaire. L'hypothèse avancée est qu'une vitesse de rotation plus importante devrait apporter une énergie plus importante, qui permettrait d'amorphiser les composés parasites susceptibles d'apparaître.

Tableau 3 : Paramètres utilisés lors de la mécanosynthèse avec le PM100

Volume bol	125mL
Billes	6 billes $\varnothing 20$ mm
Masse mélange	20g
Ratio m(billes)/m(poudre)	18,75/1
Vitesse de rotation	400 rpm
Temps de rotation	3 min
Temps de pause	3min

Les premières analyses par Diffraction de Rayons X (DRX) ont été réalisées en utilisant un programme dit de routine (figure 8). Celui-ci correspond à une vitesse de balayage de $0,026^\circ/s$, avec un temps par pas de 40s. Cela permet d'avoir un résultat rapide, mais de moindre résolution.

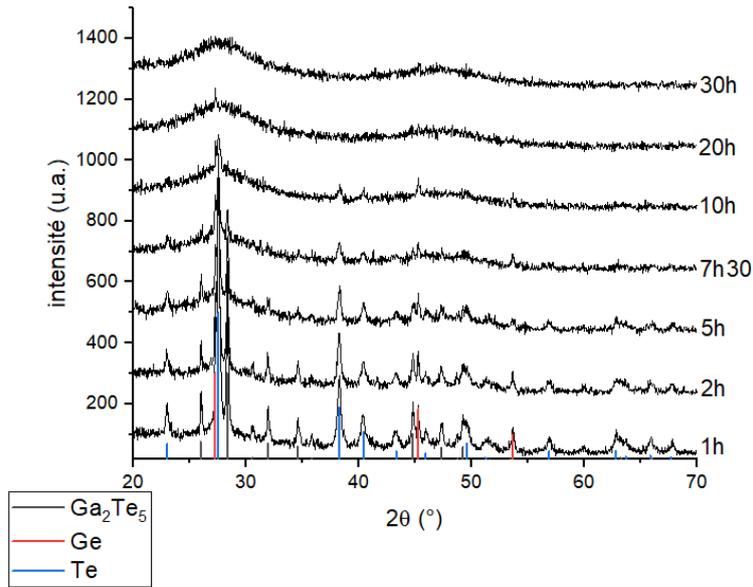


Figure 8: Suivi DRX de la poudre obtenue au cours de la mécanosynthèse jusqu'à 30h de broyage. Programme DRX de routine (pas de $0,026^\circ$, 40s/pas).

Dès 5h de broyage, on observe une diminution des pics de l'ensemble des éléments purs initiaux Ga (5N, Neyco), Ge (5N, UMICORE) et Te (5N, UMICORE). Cette diminution se poursuit jusqu'à 20h, où seul le pic majeur du Ge (ICDD 01-089-2768) reste visible. Cela s'explique par la dureté élevée de ce produit (6 sur l'échelle de Mohs). Le pic diminue encore avec 30h de broyage, jusqu'à devenir difficile à observer avec le programme de routine. Après 30h de rotation, la résolution du programme de routine ne permet plus de discerner des pics de diffraction. Les diagrammes suivants ont donc été mesurés avec un programme dit « temps long » utilisant une vitesse du même pas précédent de $0,026^\circ$, mais un temps par pas de 400s (figure 9).

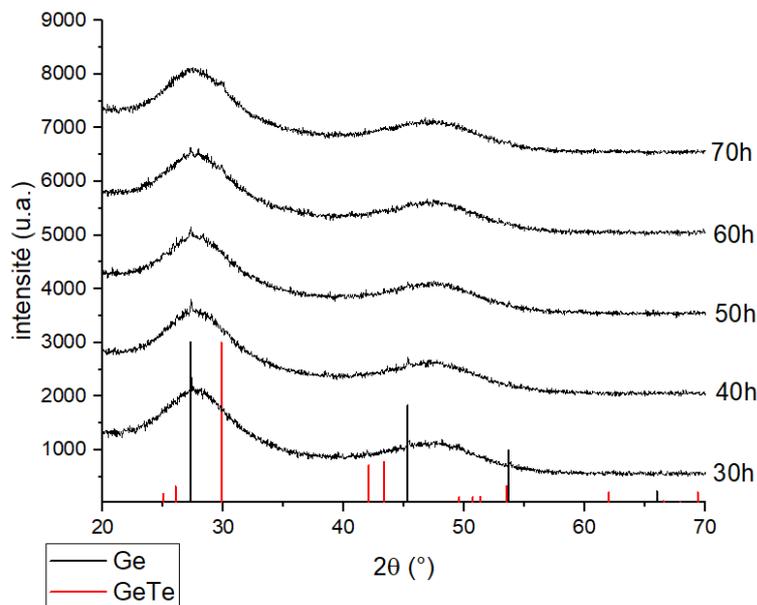


Figure 9: Suivi DRX de la poudre obtenue au cours de la mécanosynthèse jusqu'à 70h de broyage. Programme DRX "temps long" (pas de $0,026^\circ$, 400s/pas).

Une plus haute résolution permet de distinguer à nouveau le pic du germanium après 30h de broyage. Celui-ci diminue encore jusqu'à disparaître au-delà de 60h. On observe néanmoins l'apparition d'un nouveau pic après 60h correspondant à la phase GeTe (ICDD 00-047-1079). Le broyage a été suspendu pour ne pas amplifier sa croissance.

Le processus de broyage a également été suivi par analyse thermique Differential Scanning Calorimetry (DSC) afin de pouvoir observer l'évolution des phases (figure 10). Un calorimètre Q20 (TA instruments) a été utilisé pour l'ensemble des mesures, avec une vitesse de chauffe normalisée à $10^{\circ}C/min$. Une T_g devient observable dès 10h de broyage prouvant l'apparition d'une phase vitreuse dans le mélange. Le pic exothermique visible au début du processus jusqu'à 10h aux alentours de $200^{\circ}C$ disparaît à partir de 30h de broyage. Un double pic aux alentours de $250^{\circ}C$ est observé sur toute la durée du traitement. On s'attend donc à voir apparaître plusieurs phases supplémentaires dans le verre lors de la chauffe au cours du frittage.

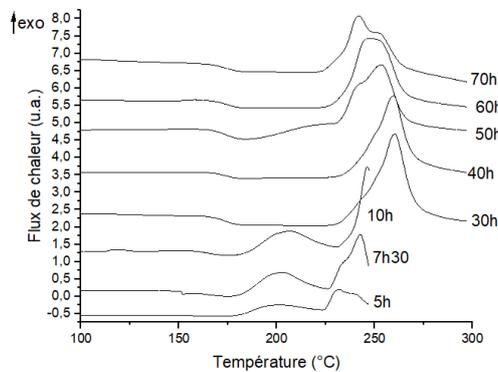


Figure10 : Suivi DSC au cours de la mécanosynthèse. Loi de chauffe de $10^{\circ}C/min$.

Afin de déterminer l'origine de la cristallisation se produisant à $230^{\circ}C$, une petite quantité de poudre a été chauffée à $230^{\circ}C$ pendant 1h sous atmosphère inerte. La figure 11 montre l'analyse DRX effectuée sur cette poudre.

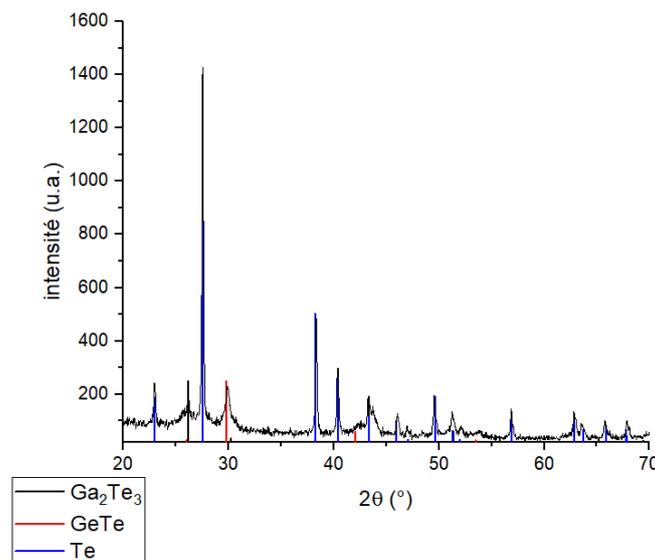


Figure 11: Diagramme DRX effectué sur poudre obtenue par mécanosynthèse (70h) après un traitement à $230^{\circ}C$ pendant 1h sous atmosphère inerte.

On met ainsi en évidence la formation de 3 phases cristallines ; Ga_2Te_3 (ICDD 00-035-1490), GeTe et Te (ICDD 01-079-0736). Le GeTe était déjà visible avant la chauffe. Deux hypothèses sont à considérer pour l'apparition de Te et de Ga_2Te_3 :

- Ces phases existent sous forme de cristaux de très petites tailles, sous le seuil de détection de la DRX. La montée en température cause leur croissance.
- Une dévitrification se produit lors de la chauffe, menant à leur apparition.

Ces hypothèses n'ont pas pu être vérifiées. Dans tous les cas, la présence de ces phases démontre l'instabilité du produit obtenu, ce qui peut se révéler un problème lors du frittage.

2.3.2 Pulverisette 7

Suite aux résultats obtenus lors de l'essai précédent, un essai similaire a été effectué sur le broyeur Pulverisette 7 de chez Fritsch, afin d'expérimenter avec des billes de tailles réduites, dans l'espoir de limiter l'apparition des phases parasites. Les paramètres (tableau 4) ont été adaptés pour maintenir un ratio massique proche de celui du premier essai (18,75/1).

Tableau 4 : Paramètres utilisés lors de la mécanosynthèse avec le Pulverisette 7.

Volume bol	45mL
Billes	10 billes Ø10mm
Masse mélange	4g
Ratio m(billes)/m(poudre)	20/1
Vitesse de rotation	400 rpm
Temps de rotation	3 min
Temps de pause	3min

La différence majeure se trouve dans la taille des bols, qui nécessite, comme dit précédemment, l'utilisation de billes de 10mm de diamètre au lieu de 20mm. La figure 12 présente le suivi par DRX de cet essai.

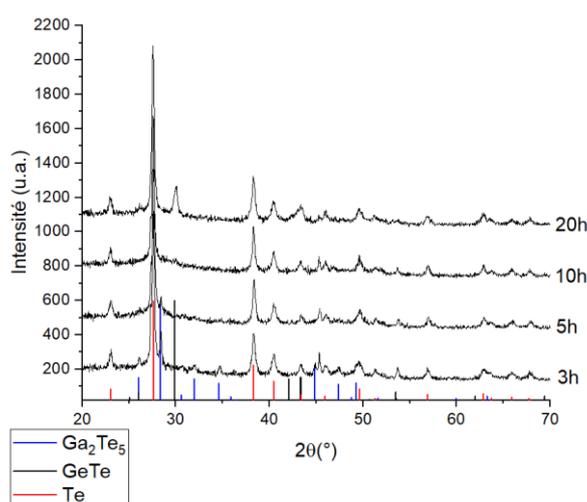


Figure 12 : Suivi DRX de la poudre obtenue au cours de la mécanosynthèse jusqu'à 30h de broyage. Programme DRX de routine (pas de $0,026^\circ$, 40s/pas).

La diminution des pics commence dès 5h de broyage. De manière identique à l'essai réalisé sur le PM100, on observe que le pic majeur du Ga_2Te_5 (ICDD 01-071-0186) est celui qui décroît le plus rapidement jusqu'à disparaître après 10h de broyage. Comme précédemment, aucune évolution n'est observée pour les autres éléments. On note néanmoins l'apparition d'un pic à 30° , correspondant au pic majeur du GeTe (ICDD 00-047-1079). L'apparition de cette phase se produit beaucoup plus rapidement que lors de l'essai précédent. D'après Abdellaoui et al. [29], le produit final d'un broyage dépend uniquement de la puissance des chocs, qui est le produit de l'énergie et de la fréquence de ces derniers. Cela explique que l'on obtienne des résultats équivalents entre nos deux essais. Le temps nécessaire pour chaque essai étant conséquent (plus de 100h), l'utilisation du PM100 a été préférée pour produire un volume plus important d'échantillon en vue d'une application industrielle.

La présence du gallium est considérée comme une aide à l'homogénéisation, permettant une bonne réaction des produits entre eux lors du broyage [30,31], dû à sa température de fusion faible qui permet d'obtenir une phase liquide facilitant l'interaction des éléments. Néanmoins, cette présence se révèle également être une gêne lors de la récupération du produit car la phase liquide se solidifie et adhère fortement aux parois des bols de broyage lors du refroidissement. Cela a motivé la volonté de s'en soustraire dans les compositions étudiées par la suite.

Bien que les essais de mécanosynthèse n'aient pas permis d'aboutir à une poudre amorphe monophasée, des essais de frittage ont été réalisés en parallèle sur cette composition, afin de déterminer les paramètres optimaux.

3 Spark Plasma Sintering (SPS)

3.1 Etat de l'art

Le frittage consiste à former un matériau massif à partir de sa forme pulvérulente, à une température inférieure à sa température de fusion. Le mécanisme mis en place pour sa réalisation, établi par Frenkel, suit un modèle d'écoulement visqueux [32]. Ce modèle considère que la poudre est constituée de particules sphériques de même taille. Bien que ces conditions soient rarement respectées, le fonctionnement reste le même. On observe 3 étapes (figure 13) [33] :

- Dans la première étape, les particules de diamètre x se soudent les unes aux autres formant des ponts entre elles. À ce stade les particules conservent leurs tailles, et le matériau ne se densifie pas ou peu.
- La seconde étape correspond à l'élargissement des ponts par déplacement de la matière. Les centres des particules se rapprochent, et les pores s'arrondissent progressivement.
- La troisième étape est lorsque les centres des particules se rejoignent, les fusionnant, ce qui forme alors une seule particule de diamètre $1,26x$. On obtient une augmentation de la densité du matériau.

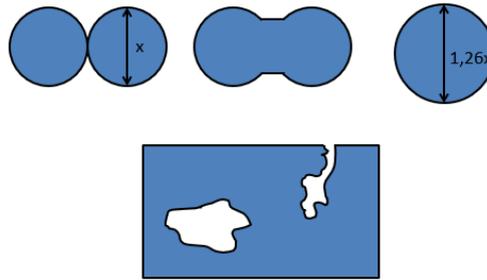


Figure 13 : Haut : Étapes du phénomène de frittage. Bas : Illustration d'un pore fermé (gauche) et d'un pore ouvert (droite).

Au terme de ces étapes, une densité maximale n'est en général pas atteinte. Cela s'explique par la présence de pores résiduels, dû à la réduction du réseau poreux présent initialement. Deux types de pores existent : les pores ouverts et les pores fermés. Les pores ouverts sont reliés à la surface du matériau les rendant plus faciles à faire disparaître. Les pores fermés sont, comme leur nom l'indique, des espaces à l'intérieur du matériau sans lien avec la surface. Leur suppression nécessite une diffusion de la matière, processus lent mais nécessaire à l'obtention d'une densité élevée.

On peut vérifier le taux de densification à terme d'un frittage en calculant la densité relative d'un échantillon. Il s'agit du rapport entre la densité du composé uniforme et celle du produit fritté obtenu. On mesure ces densités par la méthode d'Archimède. Elle consiste à peser une première fois l'échantillon sur une balance suspendue, puis une seconde fois en l'immergeant dans l'eau. La variation de la masse mesurée est équivalente à la masse d'eau déplacée. On obtient ainsi le volume de l'échantillon, qui permet ensuite de remonter à la valeur de la masse volumique, grâce à l'équation suivante :

$$\rho = \frac{M_{air}}{\left(\frac{M_{air}-M_{eau}}{\rho_{eau}}\right)} \quad (2.6)$$

M_{air} : masse mesurée sur la balance suspendue

M_{eau} : masse mesurée sur la balance immergée

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau

ρ : masse volumique de l'échantillon

Une densité relative de 100% correspondrait théoriquement à un frittage parfait, avec l'absence complète de pores résiduels. Néanmoins, dû à l'incertitude de la mesure, on considère qu'une densité relative supérieure à 98% correspond à un frittage satisfaisant.

Le SPS est une technique de frittage évoquée pour la première fois en 1906 [34], et brevetée dans les années 60 par Inoue [35,36]. Ce n'est que suite à l'expiration de ces brevets que de nouveaux développements ont pu être réalisés, lors des récentes décennies. Cette technique consiste à appliquer un courant à un échantillon contenu dans un moule conducteur, tel que du graphite, pour provoquer un échauffement par effet Joule, couplé à une pression uniaxiale [37]. Ce traitement se fait le plus souvent sous vide ou en atmosphère inerte.

Plusieurs cas de figures peuvent être observés : dans le cas d'un échantillon isolant, le courant se propage dans le moule, qui s'échauffe et transmet la chaleur au produit à fritter par conduction. Si l'échantillon est conducteur, le courant traversera préférentiellement le composé, donnant lieu à divers phénomènes, tels que des effets de percolation du courant, l'effet Peltier, des réactions électrochimiques aux interfaces, et de l'électromigration [37]. Ces phénomènes peuvent avoir un intérêt pour certaines applications, qui seront détaillées par la suite.

Il est important de prêter attention au choix de la température, de la pression, ainsi que son temps d'application. Il a été montré qu'une pression trop forte entraîne une baisse de la transmission, attribuée à une augmentation de la diffusion optique liée à la création de défauts dans le matériau. D'après les précédentes études réalisées au laboratoire, une force de 5kN (soit une pression de 60 MPa) est un bon compromis pour un frittage dans un moule de diamètre 10mm. La figure 14 montre un schéma type du fonctionnement d'un appareillage SPS

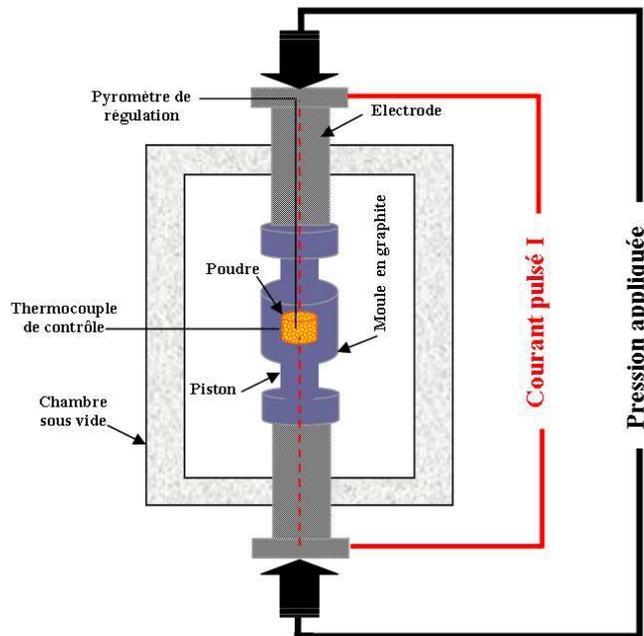


Figure 14 : Schéma d'un appareillage SPS.

Le SPS présente de nombreux intérêts par rapport aux autres techniques de frittage. Le phénomène de chauffage par effet Joule permet d'atteindre des températures élevées en un temps court, jusqu'à 1000°C/min [38]. Cela permet l'obtention de densités importantes avec des cycles plus courts qu'un frittage traditionnel, et donc une économie de temps et d'énergie. De plus cette capacité de chauffage rapide présente d'autres intérêts pour de nombreuses applications ; cela peut permettre par exemple de conserver des tailles de grain faibles, pouvant avoir un impact sur les propriétés mécaniques et/ou optiques du matériau. Elle permet également d'effectuer un frittage à des températures inférieures à celles attendues. Cela rend cette technique particulièrement intéressante pour la mise en forme

de matériaux réfractaires, demandant normalement des températures de frittage importantes.

L'utilisation d'un courant électrique donne également au SPS des possibilités de synthèse uniques, dans le cas d'un échantillon conducteur. L'échantillon sous forme de poudre n'est jamais complètement homogène, le courant appliqué ne le traverse donc pas non plus de manière homogène, ce qui a pour effet de créer un réseau complexe dans le matériau. L'effet joule se produit alors en suivant ce réseau, ce qui peut provoquer l'apparition de points plus chauds dans le matériau comparé à la température moyenne du procédé, pouvant alors mener à la formation de microstructures très particulières [36].

Face aux difficultés rencontrées lors des essais de mécanosynthèse, principalement l'apparition de diverses cristallites au cours du processus, il a été décidé de faire des premiers essais de frittage de ce verre à partir d'échantillons synthétisés par la méthode de fusion-trempe. Ces échantillons ont été broyés au mortier et pilon en boîte à gants puis frittés par SPS. L'objectif est d'identifier les paramètres nécessaires à l'obtention d'un échantillon fritté possédant des propriétés optiques similaires au verre d'origine.

3.2 Synthèse du verre

La méthode de préparation des échantillons de verres de chalcogénures est expliquée dans le chapitre précédent. L'ampoule une fois fermée est mise dans un four basculant, chauffée à 700°C en 6h, et maintenue à cette température pendant 12h. Un palier à 650°C est réalisé pendant 1h avant de tremper l'ampoule dans l'eau à température ambiante. Un recuit de 3h à $T_g-10^\circ\text{C}$ est ensuite effectué. La figure 15 donne une représentation graphique de ce protocole.

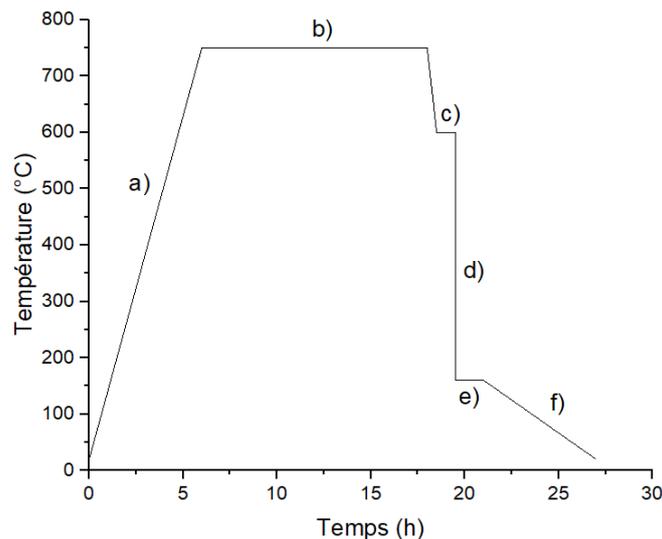


Figure 15 : Graphique représentant l'évolution de la température au cours de la synthèse : a) chauffe à 2°C/min b) palier de 12h à 750°C c) palier de 1h à 600°C d) trempe à l'eau froide e) recuit de 3h à $T_g-10^\circ\text{C}$ f) refroidissement jusqu'à température ambiante.

Le palier c) a été ajouté suite aux premières synthèses. La caractérisation de ces échantillons met en évidence la présence de volutes (gradient d'indice dans le matériau dû à une

inhomogénéité de la composition) dans le verre (figure 16 gauche). Cela peut avoir une incidence sur l'homogénéité de la poudre obtenue après broyage. La présence de volutes est associée à une trop faible viscosité du mélange au moment de la trempe. Un palier à 650°C de 1h a donc été intégré au protocole avant la trempe afin de diminuer la fluidité du liquide. Les échantillons obtenus par la suite ne présentent plus de volutes (figure 16 droite)

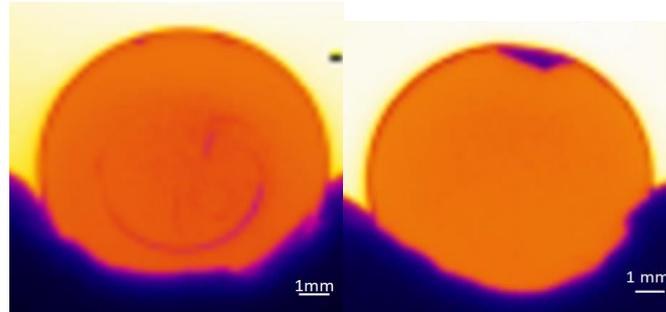


Figure16 : Images IR d'un échantillon de TGG synthétisés sans palier à 600°C (gauche) avec palier à 600°C (droite).

3.3 Préparation de l'échantillon

L'utilisation du SPS nécessite l'usage d'un moule composé d'un matériau conducteur. En l'occurrence, un moule en graphite a été utilisé pour nos expériences. Il est composé d'un cylindre percé d'un trou de diamètre 10,5mm, et de deux pistons de diamètre 10mm.

Les échantillons sont préparés dans des moules en graphite de diamètre 10mm. Une feuille de Papyex® (graphite) de 225µm est disposée sur la paroi interne du moule afin d'assurer un bon contact entre toutes les pièces du montage. Le jeu de 25µm de chaque côté du piston est nécessaire pour permettre l'insertion des pistons sans déchirer le Papyex®. Les pistons sont recouverts d'une épaisseur de Papyex®, également dans un souci de bon contact entre les pièces. Du nitrure de bore est tapissé sur les pistons pour faciliter le démoulage de l'échantillon après le frittage.

3.4 Détermination de la température de frittage optimale

Le programme de base utilisé pour les essais consiste en une montée à la température de frittage de l'échantillon en 5 minutes et un maintien de 3 minutes. L'échantillon est ensuite refroidi pendant un minimum de 3 minutes avant d'être récupéré. L'évolution de la température et de la pression au cours du programme est présentée en figure 17. Il est important de noter qu'une force de 3kN minimum est perpétuellement appliquée sur l'échantillon afin de pouvoir réaliser le programme de chauffe. Cette contrainte est imposée par l'appareil afin d'assurer un bon contact entre toutes les parties du montage pour que le courant puisse le parcourir dans de bonnes conditions. Cependant cela peut poser problème lors du refroidissement de l'échantillon, pouvant engendrer une fissuration de celui-ci ou des problèmes de laminage. Comme mentionné précédemment une pression maximale de 60MPa est ainsi appliquée au cours du frittage.

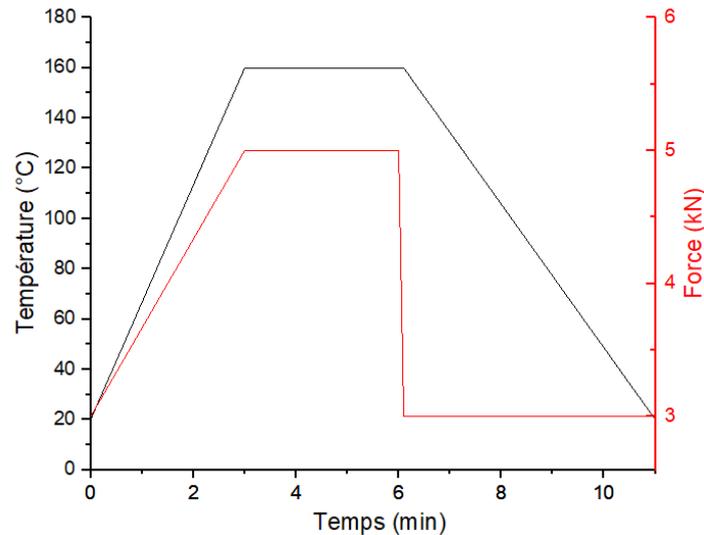


Figure 17 : Graphique présentant l'évolution type de la température (en noir) et de la force appliquée (en rouge) lors du frittage.

La température de transition vitreuse du TGG étant de 172°C, les tests pour optimiser la température de frittage ont débutés à $T_g - 10^\circ\text{C}$, soit 160°C. Une incrémentation de 10°C a été effectuée sur les essais successifs. Deux risques sont à anticiper lors de chaque augmentation de température : la cristallisation et la diminution de la viscosité lors du frittage. Le premier risque est à éviter car une cristallisation incontrôlée entraîne une perte rapide de la transmission par diffusion dans l'échantillon final. Le second risque est inhérent au matériel ; une viscosité trop faible peut entraîner un écoulement du matériau le long du piston, celui-ci au refroidissement adhère au moule et au piston avec un fort risque de casse de l'intégralité du dispositif au démoulage.

Le premier essai à 160°C n'a pas conduit à une densification, la pastille obtenue s'effritant rapidement. Les essais à des températures inférieures à 185°C présentent des joints de grains encore visibles après polissage. Une observation de la tranche de ces échantillons montre des grains non frittés encore visibles (figure 18).

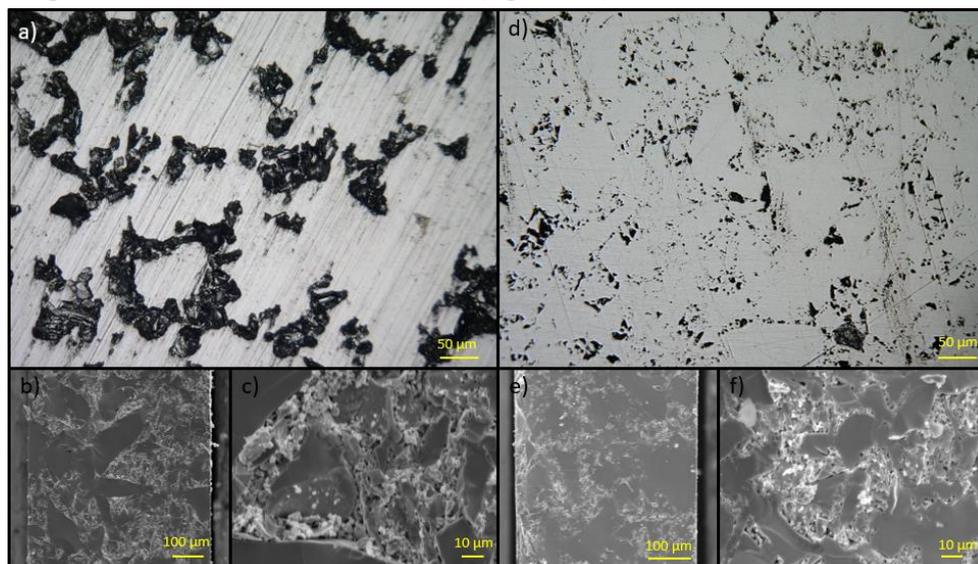


Figure 18 : Observation des pastilles frittées à 170°C et 180°C au microscope optique Keyence (a et d) et MEB (b, c, e et f). a) surface de la pastille frittée à 170°C, b) et c) sa tranche. d) surface de la pastille frittée à 180°C, e) et f) sa tranche.

Une pastille solide peut être produite à 170°C. Des pores sont encore largement visibles à la surface de l'échantillon obtenu suite à ce frittage (figure 18a). La pastille a été coupée en deux afin de pouvoir observer la tranche (figure 18b et c). À 180°C, le frittage est toujours incomplet, néanmoins, on observe une nette amélioration par rapport à l'essai précédent (figure 18d, e et f). La densification reste néanmoins insuffisante (<98%). Bien qu'une transmission commence à être observée dans l'infrarouge, elle reste limitée par d'importantes diffusions.

Cela met en évidence le faible frittage réalisé, les grains étant bien observables sur toute la profondeur du fritté obtenu. Les poudres utilisées pour ces essais ont été grossièrement broyées, comme on peut l'observer par les écarts de dimensions entre les différents grains observables. La granulométrie de la poudre utilisée est présentée dans la figure 19.

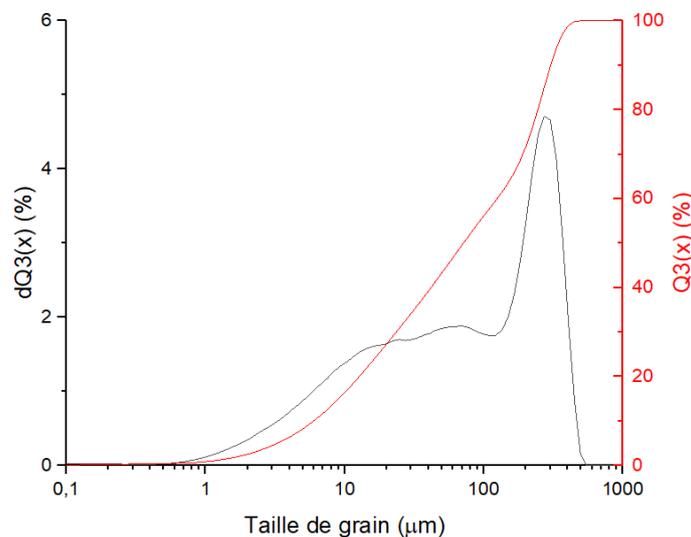


Figure 19 : Granulométrie de la poudre de TGG utilisée pour les tests préliminaires.

La granulométrie a été mesurée par diffraction laser, à l'aide d'un granulomètre Analysette 22 Nanotec de chez Fritsch. La poudre est mise en suspension, et la taille des grains est obtenue en fonction de l'angle de diffraction lors du passage du laser dans celle-ci. Deux lasers sont utilisés pour balayer un plus large domaine de taille de poudre ; le premier possède une longueur d'onde de 532nm d'une puissance de 10mW et un second une longueur d'onde de 850nm d'une puissance de 20mW. Les résultats sont donnés en distribution de taille cumulée ($Q3(x)$) et en distribution de fréquence de volume ($dQ3(x)$).

Au-delà de 185°C, il devient difficile d'observer des joints de grains encore visible à la surface (figure 20a). La densité relative des échantillons dépasse alors 98%. La qualité du frittage est donc déterminée par caméra IR et à l'aide de la mesure de la transmission optique entre 1,25 et 25µm (figure 20b) par un spectrophotomètre BRUKER Vector22.

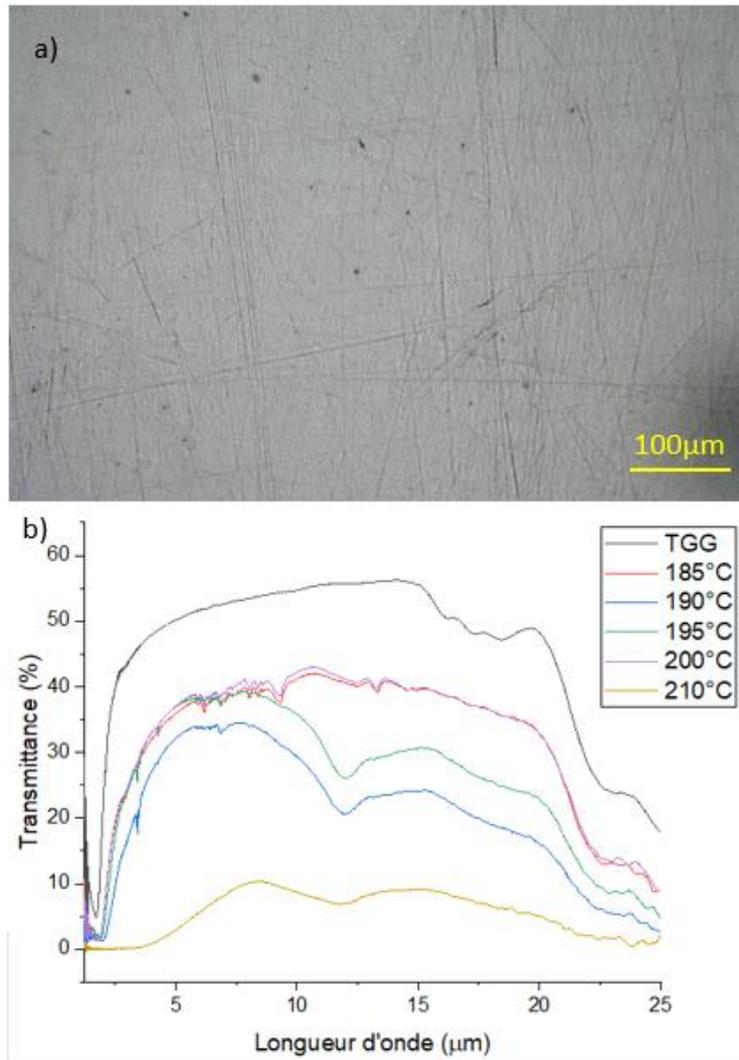


Figure 20 : a) Image de la surface d'un échantillon fritté à 185°C, observé au Keyence (x500). b) Comparaison de la transmission des meilleurs échantillons obtenus à diverses températures de frittage.

L'augmentation de la température jusqu'à 210°C cause une diminution de la transmission, probablement liée à une cristallisation incontrôlée de l'échantillon, difficilement observable aux DRX. On remarque une baisse de transparence dans les grandes longueurs d'onde à 190°C et 195°C comparativement aux essais réalisés à 185°C et 200°C. Ces deux groupes correspondent à des tests réalisés au SPS sur deux séances espacées de quelques jours. Un effet de vieillissement de la poudre est donc à considérer pour les essais réalisés à 190°C et 195°C. Bien que les poudres soient stockées en boîte à gants, des précautions quant à l'exposition de la poudre à l'air doivent être considérées. Aussi, il est indispensable de réaliser les pesées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

Une baisse de transparence avait déjà été observée dans certains échantillons de verre frittés par Calvez et al. Il avait été démontré que cela provenait de la présence de porteurs de charges [39].

Le maximum de transmission est obtenu entre 185°C et 200°C, néanmoins la qualité du frittage obtenue est très peu reproductible. Cela est illustré par les résultats obtenus sur la répétition des essais à 185°C (figure 21) : Un premier frittage donne une transmission

atteignant 38%, alors qu'un second essai, dans les mêmes conditions, n'atteint que 5%. La cause de ces variations a été attribuée à un écart dans le placement des pistons dans le moule. Un décalage entre la position du thermocouple et la position de la poudre dans le moule peut mener à des différences importantes de température ressentie par la poudre d'un essai à l'autre, et donc des variations dans la qualité du frittage. Une attention particulière doit donc être portée au moment de la préparation du moule.

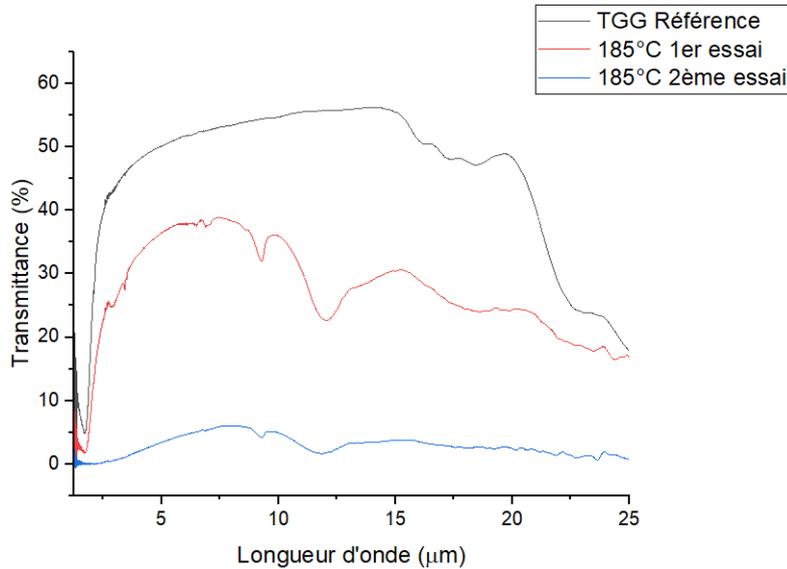


Figure 21 : Comparaison des transmittances mesurées sur deux échantillons de TGG frittés à 185°C.

La température de 200°C a été retenue pour les tests des autres paramètres. Comme mentionné précédemment, la diminution de la transmission à 210°C peut être expliquée par un début de cristallisation à l'approche d'une température excessive. Cela est confirmé par un frittage à 215°C conduisant à l'obtention d'un échantillon présentant une transmission nulle. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de cristallisation de tellure dans ces échantillons (figure 22). La température maximale à laquelle la composition peut être soumise est donc de 200°C.

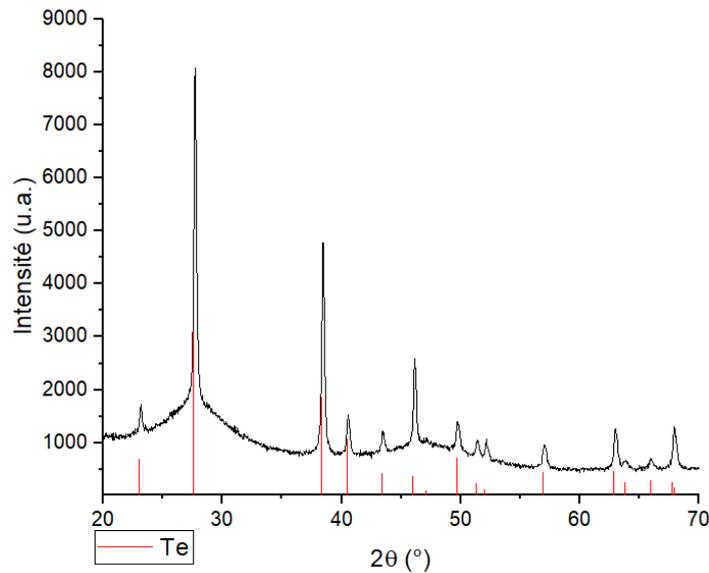


Figure 22 : Diagramme DRX d'un échantillon de TGG fritté à 215°C.

Les pics de diffraction apparaissent dans des échantillons frittés à 215°C, maintenu 3 minutes à cette température, alors que les DSC montrent une cristallisation ne s'initiant seulement qu'aux alentours de 230°C. Cela met en évidence la capacité du SPS à provoquer rapidement des changements structuraux dans les matériaux à des températures inférieures à la T_x observée en DSC.

3.5 Influence de la taille de poudre

D'après Bertrand et al. [40], la taille de la poudre joue un rôle prépondérant dans la pollution par la diffusion de graphite observée dans le résultat du frittage. D'après cette étude, une taille de grain aux alentours de 200 μm , entre 100 et 500 μm , est à privilégier. Afin de vérifier ces faits, la poudre initiale a été passée dans un tamis 100 μm afin d'en séparer deux populations, inférieure et supérieure à 100 μm (figure 23 gauche). Les transmissions des frittages résultants ont ensuite été mesurées (figure 23 droite).

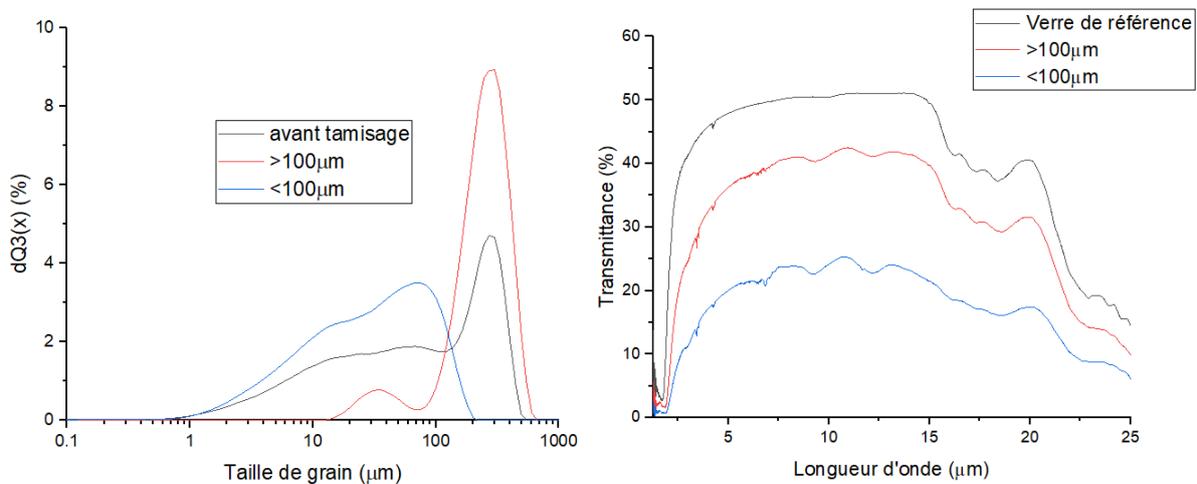


Figure 23 : Gauche : Comparaison des tailles de grains obtenues avant et après tamisage. Droite : Comparaison des transmissions obtenues après frittage des deux populations de poudre à 200°C avec le verre de référence.

La pastille obtenue à partir d'une population de poudre supérieure à $100\mu\text{m}$ présente une relativement bonne transmission par rapport aux essais précédents. A contrario, la pastille obtenue avec une population de poudre inférieure à $100\mu\text{m}$ présente une plus faible transmission à traitement identique. L'observation à la caméra infrarouge (figure 24) montre une quantité d'impuretés plus importante expliquant la perte de transmission. L'hypothèse formulée est qu'une taille plus fine de la poudre forme un réseau avec une haute multiplicité de canaux entre les grains, fournissant plus de points d'accès pour une contamination par le carbone. Une poudre trop fine est donc à éviter dans la mesure du possible.

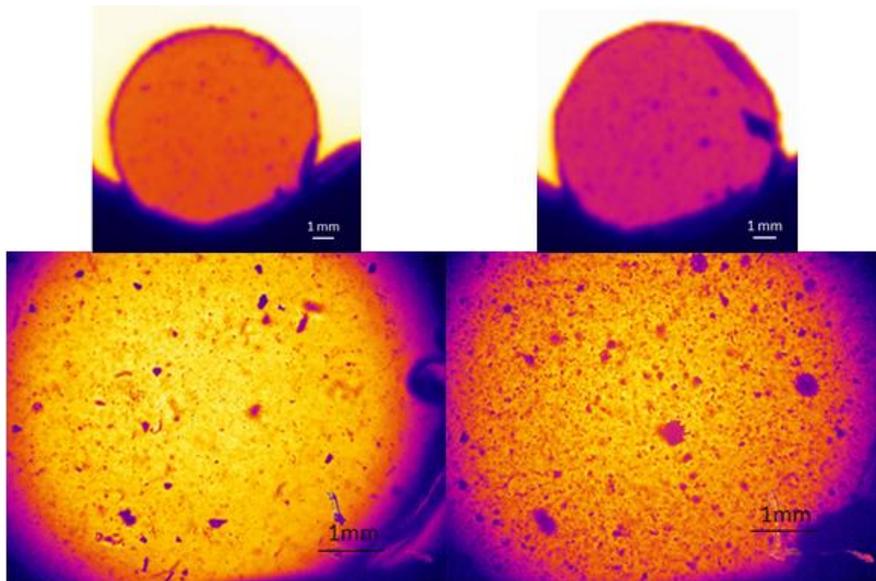


Figure 24 : Vues à la caméra infrarouge d'échantillons de TGG frittés à 200°C à base de poudre de taille supérieure à $100\mu\text{m}$ (gauche) et inférieure à $100\mu\text{m}$ (droite).

3.6 Influence des entretoises

Bien qu'une poudre grossière permette une diminution de la pollution, celle-ci reste omniprésente. Afin de limiter la pollution en carbone apportée par le Papyex®, il a été proposé d'ajouter des entretoises métalliques entre les pistons et la poudre plutôt que l'utilisation conventionnelle de feuilles Papyex® et de nitrure de bore comme démoulant.

Des entretoises en aluminium d'une épaisseur de 5mm ont été testées. Nous avons noté par analyse EDS sur la tranche de l'échantillon que le frittage, dans ces conditions, entraîne une diffusion de l'aluminium sur l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon. La quantité diffusée est très faible ($\approx 1,5\%$ atomique en moyenne, figure 25) et n'est pas forcément néfaste, cet élément étant parfois utilisé pour la purification des verres de chalcogénures [41]. En outre, des mesures PEC et de résistivité électrique ont été réalisées afin d'estimer l'intérêt que la présence d'aluminium pourrait avoir en tant que potentiel porteur de charge.

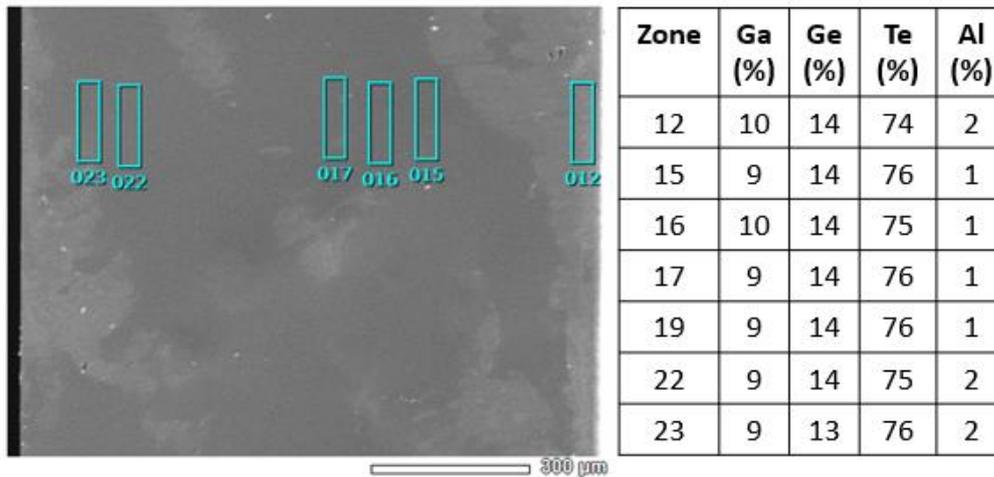


Figure 25 : Image MEB de la surface d'un échantillon de TGG fritté (200°C, entretoise d'aluminium). Les résultats de l'analyse EDS correspondants aux zones étudiées sont présentés à droite. L'erreur sur les mesures est de $\pm 0,5\%$.

Un second effet de ces entretoises est une perte importante de transmission, comme montré sur la figure 26, qui s'explique par une conductivité thermique et électrique plus faibles. Le processus de frittage est ainsi impacté et nécessite une chauffe plus importante de la poudre. Bien que l'échantillon apparaisse uniforme, cette variation en addition à l'insertion d'aluminium dans le réseau vitreux accentue la diffusion, et donc les pertes optiques.

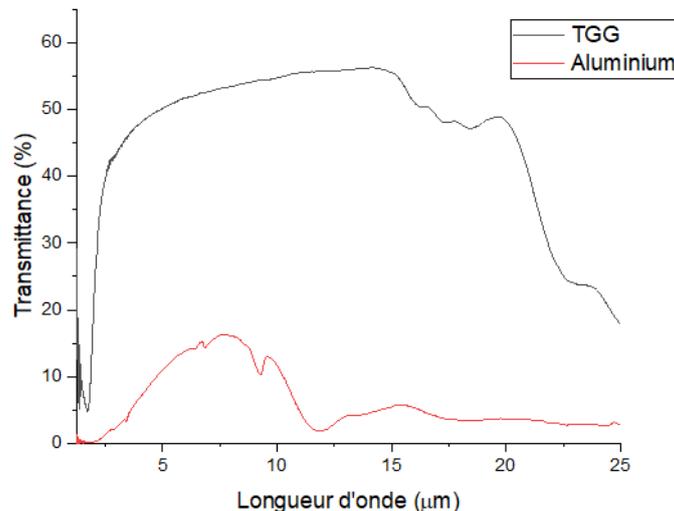


Figure 26 : Transmission IR maximum obtenue lors d'un frittage avec des entretoises d'aluminium.

De nouvelles entretoises ont été utilisées, cette fois en acier inox 316L (acier avec une teneur en carbone de 0,03%). Ces entretoises sont plus fines, d'une épaisseur de 2,5mm. Aucune diffusion de ce matériau n'a été observée après frittage. Leur utilisation permet également de faciliter le démoulage, en causant moins d'adhérence, dû à leurs surfaces planes. Bien que les propriétés de ce matériau soient également différentes des feuilles Papyex® et des entretoises en aluminium, on observe une perte moindre de la transmission (figure 27). Le profil de la courbe est similaire à celui du verre initial.

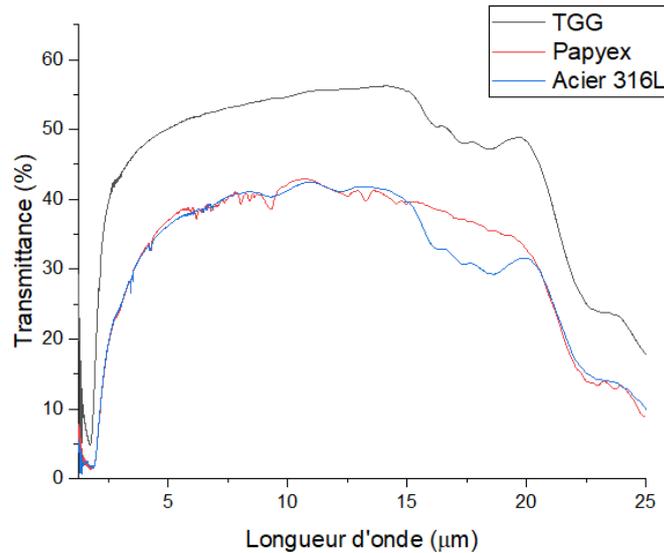


Figure 27 : Comparaison des transmissions IR de frittage utilisant des entretoises en acier 316L ou des feuilles de Papyex® et du nitrure de bore.

De plus, l'utilisation de ces entretoises offre l'avantage d'avoir une surface de pastille plus plane, permettant une première estimation de la qualité des lentilles à la caméra IR sans polissage.

3.6.1 Résistivité électrique

Bien que faible, la présence d'atome d'aluminium dans le verre se traduit potentiellement par une plus grande quantité de porteurs de charge libres dans le réseau. Nous avons donc souhaité regarder quel était l'impact de cette insertion sur les propriétés électrique et photo-électrique de notre matériau. La résistivité électrique d'un matériau étant liée à la densité et la mobilité de ces porteurs, cela pourrait améliorer la conductivité de ce matériau. Des mesures ont donc été effectuées pour tester cette hypothèse

La méthode classique de mesure de la résistivité électrique est la méthode des deux pointes. Néanmoins, celle-ci nécessite que la résistivité à mesurer soit grande par rapport à celle des contacts. Dans la plupart des cas, cette condition n'est pas satisfaite avec les semi-conducteurs. Pour les caractériser, on utilise donc la méthode dite des quatre pointes.

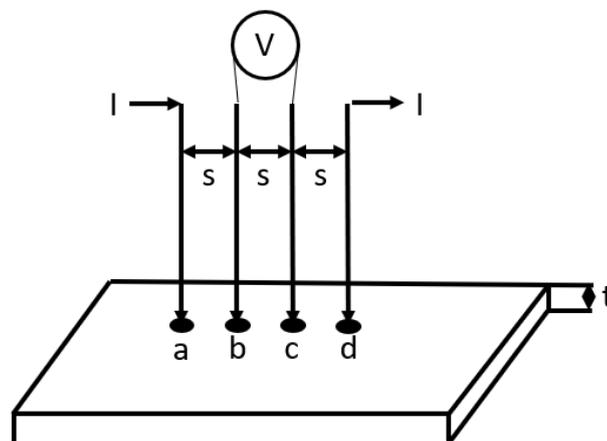


Figure 28 : Schéma du dispositif de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes.

Cette mesure s'effectue en injectant un courant entre les points a et d (figure 28) et on mesure la tension entre les points b et c. Ces quatre points sont placés au centre de l'échantillon, tous séparés d'une distance s . De cette façon, la mesure de tension est découplée de l'injection du courant, éliminant l'effet de résistance de contact.

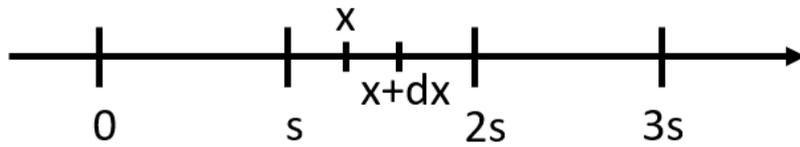


Figure 29 : Illustration des points considérés pour le principe de mesure.

On considère les quatre points alignés sur le passage du courant, avec un espace s entre eux. Si on prend un premier point d'abscisse x et un second d'abscisse $x+dx$ (figure 29), l'élément de résistance dR est donné par :

$$dR = \rho \frac{dx}{S} \quad (2.7)$$

$$R = \int_s^{2s} dR = \int_s^{2s} \frac{dx}{S} \quad (2.8)$$

Avec S la surface

Ici, notre échantillon est mince, c'est-à-dire avec une épaisseur t inférieure à l'écart s entre les pointes. On considère donc les équipotentielles comme cylindriques, et la résistance totale donnée entre les pointes b et c correspond à :

$$R = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{\pi \cdot x \cdot t} = \frac{\rho}{\pi \cdot t} \ln 2 \quad (2.9)$$

Avec ρ la résistivité.

La résistivité est donc égale à :

$$\rho = 4,53 \cdot t \cdot R = 4,53 \cdot t \cdot \frac{V}{I} \quad (2.10)$$

Avec V la tension mesurée et I l'intensité de mesure.

Cette mesure a été effectuée sur trois échantillons frittés sans contamination par l'aluminium de différentes épaisseurs, avec une intensité de mesure de $1\mu A$, afin de servir de références. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Résultats des mesures de résistivité électrique par la méthode des 4 pointes.

Echantillon	Epaisseur (mm)	Tension mesurée (mV)	Résistivité électrique ($\Omega.cm$)
1	0,5	30,1	$7 \cdot 10^4$
2	1	20,7	$9 \cdot 10^4$
3	2	13	$12 \cdot 10^4$

On obtient une résistivité de l'ordre de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui correspond à un matériau isolant. On peut néanmoins noter que ce verre possède une résistivité électrique faible comparé aux autres verres de chalcogénures, par exemple le $GeSe_4$ pour qui cette valeur est de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante [42]. On voit que l'épaisseur a une influence sur la mesure, l'ordre de grandeur restant le même.

La mesure sur une pastille de 1mm d'épaisseur de verre contaminé donne un résultat similaire à celui de la référence ($8 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$). Cela indique que l'insertion de 1,5% d'aluminium n'a pas d'impact sur cette propriété.

3.6.2 Photo Electro Chemical (PEC)

La mesure PEC permet de mesurer le potentiel d'un matériau pour l'application photovoltaïque. La mesure est effectuée par la méthode des trois électrodes. Le montage utilisé est présenté dans la figure 30.

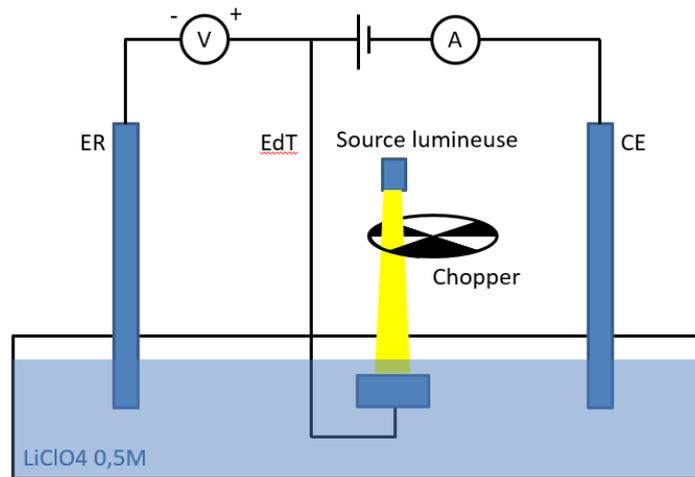


Figure 30 : Schéma du montage utilisé pour la mesure PEC. ER : électrode de référence, EdT : électrode de travail, CE : contre-électrode.

L'échantillon à mesurer est utilisé en tant qu'électrode de travail, avec une contre-électrode de platine et une électrode de référence $Ag/AgCl$. Une solution de $LiClO_4$ 0,5M est utilisée comme électrolyte. La différence de potentiel est mesurée entre les électrodes de travail et de référence, et la densité de courant est mesurée entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Un potentiostat AUTOLAB METROHM et une lumière blanche de 150W avec une intensité lumineuse de 30 mW/cm^2 émise sur l'échantillon à traversant un chopper ont été utilisés pour mesurer les variations de densités de courant en fonction de la différence de potentiel et de l'exposition. Ces résultats sont ensuite recueillis par le logiciel NOVA, et présentés dans la figure 31.

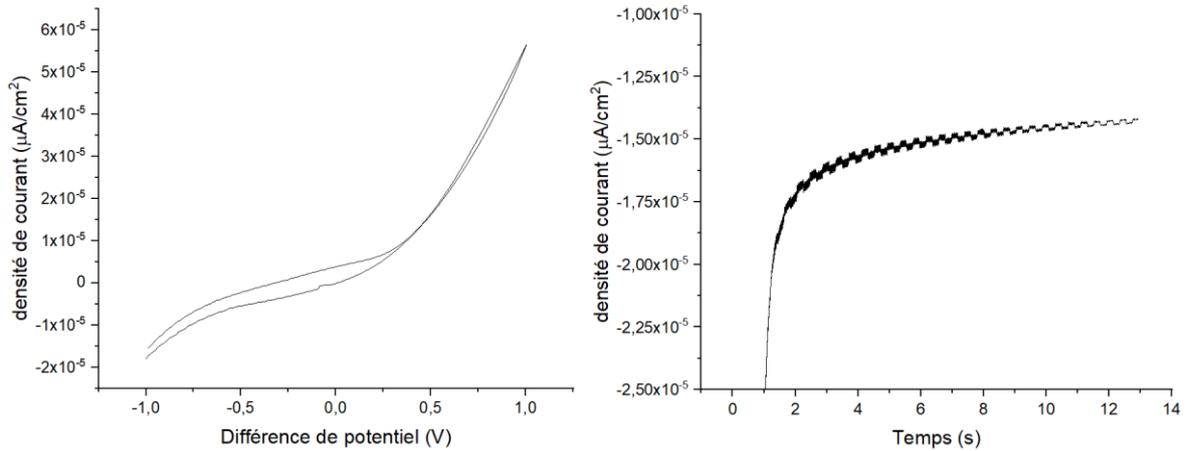


Figure 31 : Gauche : Courbe mesurée de la variation de la densité de courant en fonction de la différence de potentiel.
 Droite: Courbe mesurée de la variation de la densité de courant en fonction du temps.

En traçant ces courbes, on peut estimer l'intérêt du matériau pour une application photoélectrique. Dans le cas présent, les variations observées sont présentes mais d'une amplitude faible. Par comparaison, les variations de densité de courant en fonction de la différence de potentiel et de l'exposition à la lumière sont respectivement de l'ordre de $150\mu A/cm^2$ et $1,5\mu A/cm^2$ pour un matériau photoélectrique [43]. Il est donc conclu que l'insertion de 1,5% d'aluminium dans le matériau n'affecte pas les propriétés électriques du matériau.

3.7 Frittage poudre de mécanosynthèse

Les essais initiaux ayant été réalisés sur de la poudre de verre obtenue par fusion-trempe, des essais de frittage ont été effectués sur la poudre obtenue par mécanosynthèse dans la partie 1.2 de ce chapitre. La poudre présentant une phase majoritairement amorphe, il paraît concevable que l'on puisse obtenir une vitrocéramique présentant une certaine transparence en maîtrisant l'évolution de la cristallisation. Les paramètres ayant permis d'obtenir les meilleurs résultats avec les poudres broyées de verres synthétisés par fusion-trempe ont été utilisés. Les échantillons ont donc subi une chauffe à $200^\circ C$ suivi d'un recuit court à $160^\circ C$, avec des entretoises en acier inox. La granulométrie d'une taille inférieure à $100\mu m$, bien que propice à une contamination plus importante, nous est imposée par la mécanosynthèse (figure 32).

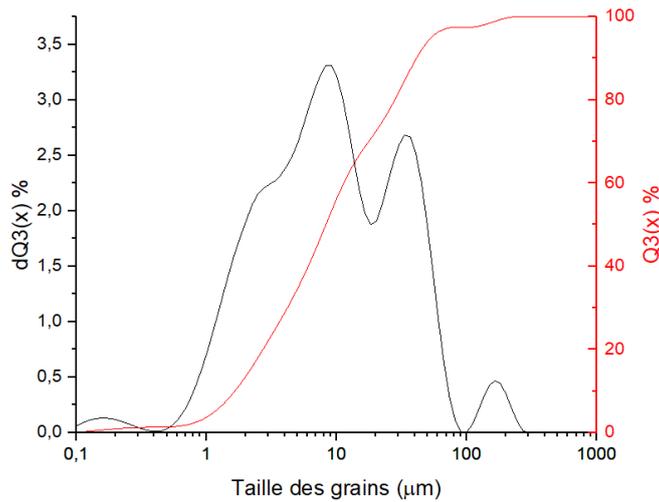


Figure 32 : Granulométrie de la poudre obtenue à terme de l'essai de mécanosynthèse de TGG.

Le résultat obtenu est une pastille complètement opaque dans le domaine optique étudié. Une analyse par DRX (figure 33) montre la présence de cristaux de Te et Ga_2Te_3 . Ceux-ci avaient déjà été identifiés comme présents dans la poudre précédemment.

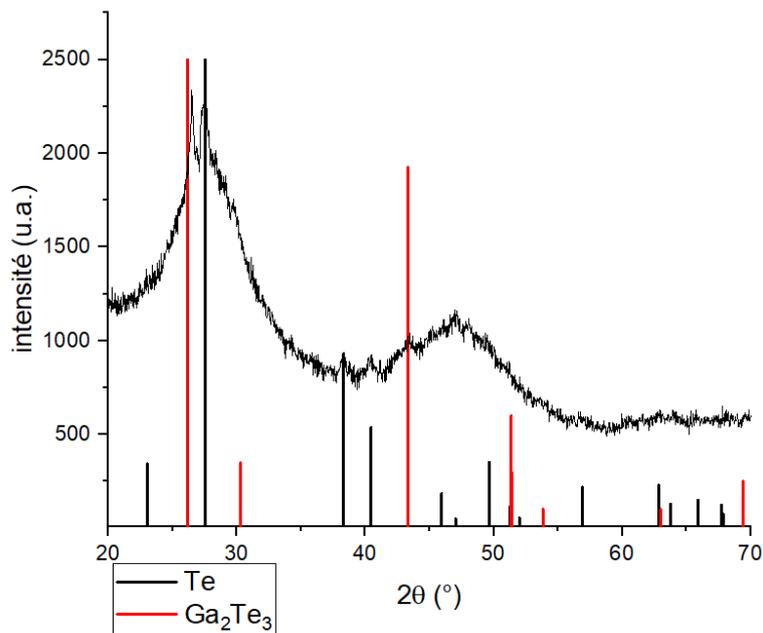


Figure 33 : Diagramme DRX (routine) sur pastille frittée par SPS (200°C) à partir de poudre obtenue par mécanosynthèse.

Il est intéressant de noter que l'intensité de ces pics est moindre par rapport à ceux observés en chauffant la poudre pendant 1h. De plus le $GeTe$ n'est pas observable, probablement dû à la basse température de frittage. Cela illustre l'intérêt du SPS pour limiter la cristallisation au cours d'un frittage.

On observe toujours une importante phase amorphe, indiquant qu'il s'agit d'une vitrocéramique. La phase cristalline est néanmoins trop importante pour que l'échantillon puisse conserver les propriétés optiques du verre, les cristallites engendrant une diffusion de

type Mie au sein du matériau. Ces cristaux n'ayant pas pu être observés, ni au microscope optique ni au MEB, leur taille est indéterminée.

4 Conclusion

La composition $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ a été choisie comme candidate pour ses propriétés optiques et physiques en adéquation avec les critères recherchés pour une application en tant que verre de lentille dans un système automobile. L'objectif consiste à tester sa réactivité à la mécanosynthèse en combinaison avec le frittage SPS pour produire des lentilles à haut indice de réfraction. Ce composé appartient au système Ga-Ge-Te, déjà connu pour ses propriétés optiques dans l'IR avec une large transparence jusqu'à $20\mu m$ et un indice de réfraction élevé (3,39). Des caractérisations supplémentaires ont été réalisées, notamment la mesure de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température.

Les éléments purs ont été broyés en quantité stœchiométrique dans un broyeur planétaire pendant plusieurs heures. Les analyses par DRX montrent que les pics de diffraction associés aux éléments de départ diminuent progressivement jusqu'à ne plus être détectables, et un halo de diffusion apparaît. La mécanosynthèse entraîne un processus d'amorphisation progressif. Néanmoins, les pics de diffraction d'une nouvelle phase cristalline apparaissent vers la fin du processus, celle-ci étant identifiée comme GeTe. L'analyse thermique a également confirmée l'apparition de phases additionnelles. La chauffe de cette poudre a montrée la cristallisation de deux autres espèces en plus du GeTe, à savoir le Ga_2Te_3 et le Te. La mécanosynthèse du TGG conduit donc à l'obtention d'une phase majoritairement amorphe, mais contenant une part non négligeable d'éléments cristallins. Cependant n'ayant été observée que par l'intermédiaire de la DRX, il est difficile d'obtenir une quantification de ces phases.

Une recherche des paramètres de frittage optimaux a été menée sur du verre synthétisé de manière classique par fusion-trempe puis broyé. Les principaux paramètres testés ont été la température, la taille de la poudre, et l'environnement de frittage (entretoises).

Le frittage à partir de $185^\circ C$ permet d'obtenir des pastilles d'une densité relative supérieure à 98%. La transmission infrarouge obtenue se situe aux alentours des 40% lors des meilleurs essais. Néanmoins les valeurs de transmission mesurées pour ces échantillons sont peu reproductibles. Cela souligne la présence de facteurs mal maîtrisés impactant le bon déroulement du frittage SPS, tels que la position exacte des pistons et donc de la poudre dans le moule, ou la répartition homogène de la poudre sur les surfaces de contacts.

La taille de la poudre a été identifiée comme un paramètre clé lors du frittage. Une poudre grossière, de taille supérieure à $100\mu m$, donne un résultat bien meilleur que son homologue inférieure à $100\mu m$. Les deux populations sont décorréélées par tamisage, assurant leur similarité d'un point de vue chimique. Cette différence de qualité s'explique par une contamination plus importante dans le cas de la fine poudre, liée à un plus grand nombre d'interstices et une surface réactionnelle plus importante.

Des essais avec des entretoises métalliques de deux natures ont été réalisés dans l'espoir de diminuer la pollution en réduisant la quantité de Papyex® en contact avec la poudre. Des

entretroises en aluminium ont d'abord été testées. Celles-ci causent une diffusion de 1,5% d'aluminium dans l'ensemble de l'échantillon ainsi qu'une perte de la transmission dans les échantillons, probablement liée à cette diffusion. Des tests supplémentaires de PEC et de conductivité électrique ont été effectués afin de chercher une potentielle application à cette particularité. Néanmoins aucun de ces tests n'a révélé de variation dans les propriétés du verre ainsi traité.

Des entretroises d'acier 316L ont finalement été testées. Celles-ci parviennent à maintenir une transmission similaire à celles obtenus précédemment, avec un profil proche de celui du verre obtenu par fusion-trempe. L'utilisation de ces entretroises permet un démoulage plus aisé des pastilles, car présentant moins d'adhérence que les feuilles de Papyex®.

Une fois ces paramètres déterminés, un frittage de la poudre obtenue par mécanosynthèse a été réalisé. Après frittage, une pastille contenant des cristaux de Ga_2Te_3 et de Te est produite. Néanmoins l'absence de GeTe visible et la taille moindre des pics montre l'intérêt de la technique SPS pour limiter la cristallisation au cours du frittage. Cependant, la pastille reste inutilisable du fait d'une opacité totale dans le domaine IR.

La composition actuelle présente un défaut dans sa stabilité au cours du broyage. L'élément Ga, utilisé pour la stabilisation, s'est également montré gênant lors de la mécanosynthèse en rendant difficile la récupération de la poudre collée aux rebords des bols. Le choix a donc été fait de chercher une alternative pour stabiliser une base de $GeTe_4$. Dans cette optique, l'ajout d'une quantité de sélénium au sein du verre, élément connu pour vitrifier seul, a été proposé pour augmenter la résistance à la cristallisation. La recherche d'une composition stable dans le système Ge-Se-Te, possédant des propriétés compatibles avec notre application recherchée, fait ainsi l'objet du chapitre suivant.

5 Bibliographie

- [1] N. N. Apykhtin, M. D. Mikhailov, and V. R. Panus, "Glass formation and properties of glasses in the systems Ge-Te-Ga and Ge-Te-In" *Fizika i Khimiya Stekla* **6**, 383–8 (1980).
- [2] L. Kaltenecker and M. Fridlund, "The Darwin mission: Search for extra-solar planets" *Advances in Space Research* **36**, 1114–1122 (2005).
- [3] S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel, X.-H. Zhang, F. Smektala, and J. Lucas, "A Family of Far-Infrared-Transmitting Glasses in the Ga–Ge–Te System for Space Applications" *Advanced Functional Materials* **16**, 1847–1852 (2006).
- [4] M. A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides* (Springer Science & Business Media, 2001).
- [5] M. Hubert, E. Petracovschi, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Synthesis of Germanium–Gallium–Tellurium (Ge–Ga–Te) Ceramics by Ball-Milling and Sintering" *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 1444–1449 (2013).
- [6] S. Zhang, X. Zhang, M. Barillot, L. Calvez, C. Boussard, B. Bureau, J. Lucas, V. Kirschner, and G. Parent, "Purification of $Te_{75}Ga_{10}Ge_{15}$ glass for far infrared transmitting optics for space application" *Optical Materials* **32**, 1055–1059 (2010).
- [7] K. Wolski, G. L. Caër, P. Delcroix, R. Fillit, F. Thévenot, and J. L. Coze, "Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying" *Materials Science and Engineering: A* **207**, 97–104 (1996).
- [8] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, and G. Martin, "Ball-milling-induced amorphization in NixZry compounds: A parametric study" *Phys. Rev. B* **48**, 14–21 (1993).
- [9] J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying" *Metal Mater Trans B* **1**, 2943–2951 (1970).
- [10] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, and J. O. Scarbrough, "Preparation of "amorphous" $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying" *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017–1019 (1983).
- [11] P. Pierre, "Physique des transitions de phases" (2017).
- [12] A. W. Weeber and H. Bakker, "Amorphization by ball milling. A review" *Physica B: Condensed Matter* **153**, 93–135 (1988).
- [13] Y. He, G. J. Shiflet, and S. J. Poon, "Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses" *Acta Metallurgica et Materialia* **43**, 83–91 (1995).
- [14] M. Sherif El-Eskandarany, L. A. Al-Hajji, and A. Al-Hazza, "Fabrication of new metallic glassy $Ti_{40.6}Cu_{15.4}Ni_{8.5}Al_{5.5}W_{30}$ alloy powders by mechanical alloying and subsequent SPS consolidation" *Advanced Powder Technology* **28**, 814–819 (2017).
- [15] S. M. Souza, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, and P. S. Pizani, "Structural, thermal and optical studies of mechanical alloyed $Ga_{40}Se_{60}$ mixture" *Solid State Communications* **139**, 70–75 (2006).
- [16] S. M. de Souza, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi, and D. M. Trichês, "Ageing-induced structural evolution of mechanically alloyed $Ga_{40}Se_{60}$ " *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 345226 (2008).

- [17] Y. Shirakawa, T. Matsuda, Y. Tani, A. Shimosaka, and J. Hidaka, "Amorphization of Ge–GeSe mixtures in mechanical alloying process" *Journal of Non-Crystalline Solids* **293–295**, 764–768 (2001).
- [18] E. Petracovschi, M. Hubert, J.-L. Adam, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Synthesis of GeSe₄ glass by mechanical alloying and sintering" *physica status solidi (b)* **251**, 1330–1333 (2014).
- [19] E. Petracovschi, B. Bureau, A. Moreac, C. Roiland, J.-L. Adam, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Structural study by Raman spectroscopy and ⁷⁷Se NMR of GeSe₄ and 80GeSe₂–20Ga₂Se₃ glasses synthesized by mechanical milling" *Journal of Non-Crystalline Solids* **431**, 16–20 (2016).
- [20] L. Calvez, E. Lavanant, A. Novikova, C. Goncalves, B. Bureau, V. Nazabal, T. Jouan, and X.-H. Zhang, "Te-As-Se glass destabilization using high energy milling" *Journal of Non-Crystalline Solids* **480**, 28–33 (2018).
- [21] H. J. Fecht, "Defect-induced melting and solid-state amorphization" *Nature* **356**, 133–135 (1992).
- [22] A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Toda, P. J. Barham, and G. Goldbeck-Wood, "An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald's rule of stages" *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* **29**, 2579–2604 (1994).
- [23] M. Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders* (Elsevier, 2010).
- [24] A. Calka, "Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying" *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1568–1569 (1991).
- [25] Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atzumi, and K. Yoshioka, "Nitriding of Transition Metal Powders by Ball Milling in Nitrogen Gas" *Materials Transactions, JIM* **34**, 1212–1216 (1993).
- [26] Y. Chen, Z. L. Li, and J. S. Williams, "The evolution of hydriding and nitriding reactions during ball milling of titanium in ammonia" *J Mater Sci Lett* **14**, 542–544 (1995).
- [27] T. Klassen, W. Oelerich, and R. Bormann, "Nanocrystalline Mg-Based Hydrides: Hydrogen Storage for the Zero-Emission Vehicle" *Materials Science Forum* **360–362**, 603–608 (2001).
- [28] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling" *Progress in Materials Science* **46**, 1–184 (2001).
- [29] M. Abdellaoui and E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment" *Acta Metallurgica et Materialia* **43**, 1087–1098 (1995).
- [30] K. Denoue, D. Le coq, C. Calers, A. Gautier, L. Verger, and L. Calvez, "New synthesis route for glasses and glass-ceramics in the Ga₂S₃Na₂S binary system" *Materials Research Bulletin* **142**, 111423 (2021).
- [31] K. Dénoue, F. Cheviré, C. Calers, L. Verger, D. Le Coq, and L. Calvez, "Mechanochemical synthesis and structural characterization of gallium sulfide Ga₂S₃" *Journal of Solid State Chemistry* **292**, 121743 (2020).

- [32] J. J. FRENKEL, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension" *J. Phys.* **9**, 385 (1945).
- [33] R. M. German, "1 - Thermodynamics of sintering" in *Sintering of Advanced Materials*, Z. Fang, ed., Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering (Woodhead Publishing, 2010), pp. 3–32.
- [34] J. Lux, "Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof" GB patent **27**, (1906).
- [35] I. Kiyoshi, "Electric-discharge sintering" United States patent (March 22, 1966).
- [36] I. Kiyoshi, "Method of electrically sintering discrete bodies" United States patent (September 5, 1967).
- [37] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, and M. Herrmann, "Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments" *Advanced Engineering Materials* **16**, 830–849 (2014).
- [38] G. Delaizir, Y. Gueguen, M. Hubert, X. H. Zhang, J. Monnier, C. Godart, and L. Calvez, "Investigation of the Mechanisms Involved in the Sintering of Chalcogenide Glasses and the Preparation of Glass-Ceramics by Spark Plasma Sintering" *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 2211–2217 (2012).
- [39] L. Calvez, "New glass and glass-ceramics transparent in the infrared for thermal imaging application" thèse, Université Rennes 1 (2006).
- [40] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, and P. Thomas, "A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)" *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 163–172 (2014).
- [41] V. S. Shiryayev, A. P. Velmuzhov, M. F. Churbanov, A. D. Plekhovich, C. Boussard-Plédel, J. Troles, C. Conseil, and V. G. Plotnichenko, "Preparation and investigation of high purity Ge–Te–AgI glasses for optical application" *Journal of Non-Crystalline Solids* **377**, 1–7 (2013).
- [42] N. Tohge, T. Minami, Y. Yamamoto, and M. Tanaka, "Electrical and optical properties of n -type semiconducting chalcogenide glasses in the system Ge-Bi-Se" *Journal of Applied Physics* **51**, 1048–1053 (1980).
- [43] S. Chen, X. Qiao, Z. Zheng, M. Cathelinaud, H. Ma, X. Fan, and X. Zhang, "Enhanced electrical conductivity and photoconductive properties of Sn-doped Sb_2Se_3 crystals" *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 6465–6470 (2018).

**Chapitre III : Nouvelle composition
à indice élevé pour l'optique LWIR :
 $\text{Ge}_{25} \text{Se}_{10} \text{Te}_{65}$**

1 Choix du système

Dans le chapitre précédent, des essais de mécanosynthèse suivis de frittage par SPS de la composition TGG ($Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$) n'ont pas permis d'atteindre l'objectif fixé, à savoir d'obtenir par frittage SPS un échantillon transparent dans l'infrarouge à partir d'une poudre synthétisée par mécanosynthèse. Face à ce constat, la recherche d'une composition alternative a dû être effectuée.

Comme défini dans les chapitres précédents, le verre utilisé doit répondre à certains critères qui sont, dans l'ordre de priorité:

- Fenêtre de transmission couvrant la gamme spectrale de 8 à $14\mu\text{m}$
- n le plus grand possible (>3)
- T_g supérieure à 180°C
- ΔT supérieur à celle du verre TGG, soit $>$ à 113°C

De plus le gallium a été jugé indésirable car rendant la récupération des échantillons difficile en causant des adhérences au bol lors du broyage.

Dans ce contexte, le système germanium-sélénium-tellure (Ge-Se-Te) a été proposé comme alternative. Étudié par Maurugeon et al.[1] dans le cadre du projet DARWIN, ce système se base également sur l'idée d'obtenir un verre ayant pour base $GeTe_4$ avec des propriétés thermiques améliorées, en utilisant cette fois le sélénium à la place du gallium. D'après cette étude, ce système présente des compositions possédant des propriétés en accord avec les critères établis. D'autres éléments, tels que l'arsenic ou l'antimoine, sont régulièrement utilisés pour stabiliser les verres de chalcogénures[2,3]. Néanmoins, le respect de la norme REACH[4], dans le contexte du projet HELIAUS, nous en interdit l'usage.

Ce système a été plus largement étudié en 1976 par Sarrach et al.[5], ce qui nous permet d'avoir une vue d'ensemble sur ses propriétés thermiques. La figure 1 montre les compositions de verres obtenues en utilisant trois méthodes de trempe : « Water quench », « Spray » et « Sputter ».

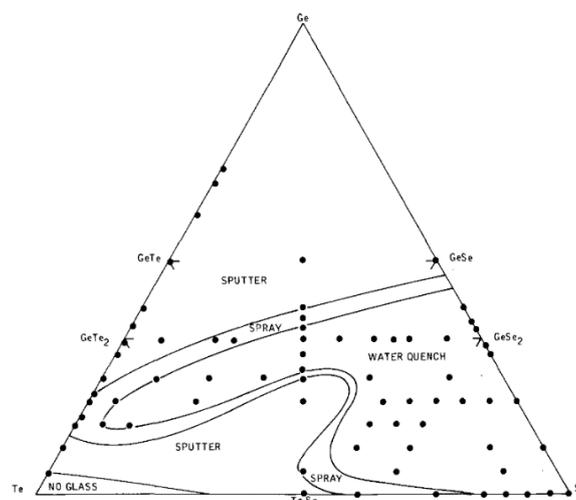


Figure 1 : Formation de verres dans le système Te-Ge-Se. Les points correspondent aux compositions ayant pu être obtenues sous forme amorphe monophasée [5].

« Water quench » est la méthode de trempe classique, par immersion dans de l'eau à température ambiante, ce qui correspond à un refroidissement d'environ $100^{\circ}C/s$. « Spray » est une méthode de trempe qui consiste à pulvériser le verre fondu sous forme de fines gouttelettes dans un bain d'huile de silicone, ce qui permet d'obtenir une vitesse de trempe plus importante que la trempe classique ($10^3^{\circ}C/s$)[6]. « Sputter » correspond à la pulvérisation par radiofréquence ; un gaz neutre est ionisé et vient bombarder les éléments constituant le verre visé. Ceux-ci sont alors pulvérisés sous forme d'atomes sur une cible, formant une couche mince. Ce processus permet une vitesse de trempe encore plus importante que la technique « Spray » ($10^4^{\circ}C/s$) [7].

Les techniques de Sputtering et Spray sont des techniques complexes demandant un équipement spécifique. Elles permettent une trempe très rapide, et donc l'obtention d'un verre même avec une composition très instable face à la cristallisation. Dans notre étude, où la stabilité thermique est un paramètre important, les compositions ne pouvant être obtenues qu'à l'aide de ces deux techniques ont été considérées comme inexploitable. On se limite donc dans notre étude à la zone « Water quench » comme zone de formation vitreuse.

Ainsi, il est possible d'obtenir dans ce système des verres relativement stables dont la composition s'étend dans la partie riche en Te du diagramme ternaire. Une recherche bibliographique a été menée afin de déterminer une composition possédant des propriétés en accord avec les critères définis.

La figure 2 présente les isothermes des T_g et T_x dans le système Ge-Se-Te. On observe que ces deux valeurs, ainsi que leur différence (ΔT), diminuent en s'éloignant de la composition $GeSe_2$.

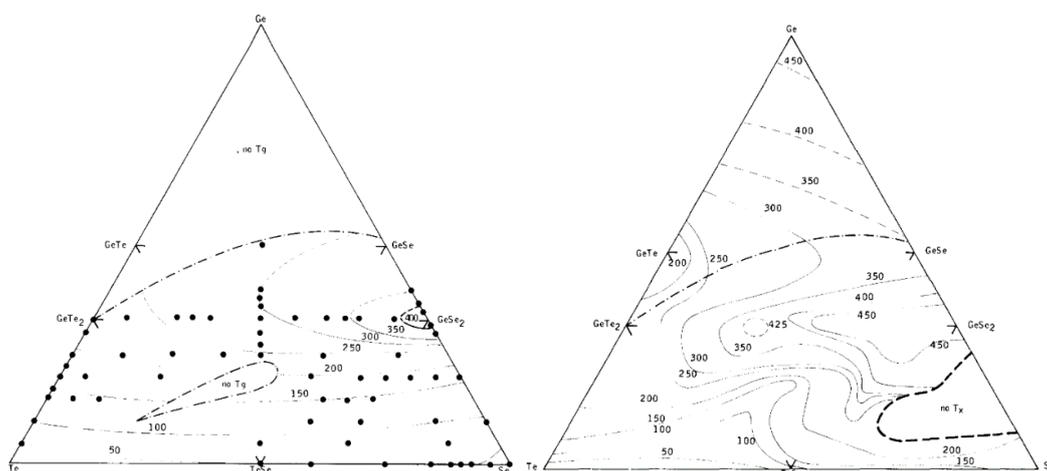


Figure 2: Gauche : Isotherme des températures de transition vitreuse dans le système Te-Ge-Se. Les points montrent les compositions amorphes monophasées dont la T_g a pu être obtenue par DSC. Droite : Isotherme des températures de cristallisation dans le système Te-Ge-Se [5].

Les effets d'une forte proportion de Se et de Te sont antagonistes l'une par rapport à l'autre, une teneur croissante en sélénium conduisant à de meilleurs propriétés thermiques (T_g , T_x) mais une diminution de l'indice de réfraction, car plus léger. En augmentant la proportion de Te, l'indice de réfraction est augmenté, mais le ΔT diminue, ce qui se traduit par une stabilité

plus faible. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour optimiser les propriétés optiques et thermiques du verre Ge-Se-Te.

Les propriétés thermiques de quelques-unes des compositions considérées sont détaillées dans le tableau 1. L'indice de réfraction, lorsque disponible dans la bibliographie, a également été ajouté.

Tableau 1 : Comparaison des propriétés thermiques et indices de réfraction de compositions du système Te-Ge-Se.

Composition	n(λ)	T _g	T _x	ΔT	Référence
Te ₈₂ Ge ₁₅ Se ₃		127	217	90	[1]
Te _{77,5} Ge ₁₉ Se _{3,5}		148	257	109	[1]
Te ₇₉ Ge ₂₀ Se ₁		155	235	80	[8]
Ge ₂₀ Se ₂ Te ₇₈	3,42 (8 μ m)	153	250	97	[8,9]
Ge ₂₀ Se ₃ Te ₇₇		155	261	106	[8]
Ge ₂₀ Se ₄ Te ₇₆		156	262	106	[8]
Ge ₂₀ Se ₅ Te ₇₅		157	269	112	[8]
Ge ₂₀ Se ₁₀ Te ₇₀	3,26 (8 μ m)	156	236	80	[8]
Ge _{20,5} Se ₃ Te _{76,5}		160	269	109	[1]
Ge _{20,5} Se _{3,5} Te ₇₆		154	266	112	[1]
Ge _{20,5} Se ₄ Te _{75,5}		153	276	123	[1]
Ge ₂₁ Se ₃ Te ₇₆		160	283	123	[1]
Ge ₂₁ Se _{3,5} Te _{75,5}		160	272	112	[1]
Ge ₂₁ Se ₄ Te ₇₅		158	268	110	[1]
Ge ₂₁ Se ₅ Te ₇₄		166	248	82	[1]
Ge _{21,5} Se ₃ Te _{75,5}		163	279	116	[1]
Ge _{21,5} Se _{3,5} Te ₇₅		162	282	120	[1]
Ge ₂₂ Se ₃ Te ₇₅		166	275	109	[1]
Ge ₂₄ Se ₃ Te ₇₃		176	290	114	[1]
Ge ₂₆ Se ₃ Te ₇₁		152	225	73	[1]
Ge ₅ Se ₆₅ Te ₃₀		82	220	138	[5]
Ge ₁₀ Se ₅₅ Te ₃₅		106	236	130	[5]
Ge ₁₅ Se ₅₅ Te ₃₀		151	289	138	[5]
Ge ₂₀ Se ₅₅ Te ₂₅		185	365	180	[5]
Ge ₂₀ Se ₆₀ Te ₂₀	2,55 (8 μ m)	188	405	217	[5,9]
Ge ₂₀ Se ₆₅ Te ₁₅		190	>415	>225	[5]
Ge ₂₀ Se ₇₀ Te ₁₀	2,5 (8 μ m)	175	430	255	[5,9]
Ge ₂₅ Se ₁₀ Te ₆₅	3,3 (6 μ m)	189	340	151	[5,10]
Ge ₂₅ Se ₂₀ Te ₅₅		210	338	128	[5]
Ge ₂₅ Se ₃₀ Te ₄₅		208	350	142	[5]
Ge ₂₅ Se ₆₅ Te ₁₀		252	>400	>148	[5]
Ge _{33,3} Se ₆₀ Te _{6,7}		338	460	122	[5]

Dans le but de faciliter la sélection, un code couleur a été établi afin de trier les compositions entre elles. Les critères utilisés sont détaillés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Critères de sélection utilisés pour le choix de la composition.

n	n < 3	3 > n > 3,2	n > 3,2
	Se > 50	40 > Te > 70	Te > 70
T_g	T _g < 160	160 > T _g > 180	T _g > 180
ΔT	ΔT < 100	100 > ΔT > 113	ΔT > 113

Une composition comprenant au moins un critère rouge n'est pas considérée pour l'étape ultérieure. Comme attendu, les compositions riches en Se possèdent des ΔT plus importants, néanmoins l'indice devient trop faible avec une augmentation importante de sélénium. De la même manière, un nombre important de compositions présentant une part importante de Te possèdent une T_g et/ou un ΔT trop faible pour être considérées comme suffisamment stables pour cette étude.

Après une première sélection, sept compositions présentant des propriétés en adéquation avec les critères établis pour le projet HELIAUS ont été retenues (tableau 3).

Tableau 3: Compositions sélectionnées pour les propriétés thermiques et indice de réfraction estimés.

Composition	n(λ)	T _g	T _x	ΔT
Ge ₂₁ Se ₃ Te ₇₆		160	283	123
Ge _{21,5} Se ₃ Te _{75,5}		163	279	116
Ge _{21,5} Se _{3,5} Te ₇₅		162	282	120
Ge ₂₄ Se ₃ Te ₇₃		176	290	114
Ge ₂₅ Se ₁₀ Te ₆₅	3,3(6μm)	189	340	151
Ge ₂₅ Se ₂₀ Te ₅₅		210	338	128
Ge ₂₅ Se ₃₀ Te ₄₅		208	350	142

Parmi elles, la composition Ge₂₅Se₁₀Te₆₅ a été sélectionnée. Il s'agit de la composition présentant le ΔT le plus élevé et des valeurs satisfaisantes pour les trois propriétés considérées, en plus d'être la seule pour laquelle la valeur de l'indice n a été mesurée. Une caractérisation de l'ensemble de ses propriétés est ainsi réalisée pour confirmer ce choix.

2 Caractérisation de la composition choisie : $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$

La recherche bibliographique effectuée portant principalement sur les propriétés thermiques caractéristiques du verre (T_g, T_x, ΔT), il est nécessaire de mesurer l'ensemble des propriétés physiques et mécaniques pertinentes afin de pouvoir l'utiliser en tant qu'optique IR. Des échantillons de verre Ge₂₅Se₁₀Te₆₅ ont été synthétisés avec la méthode classique de

fusion-trempe en tube de silice décrite précédemment (cf. Chapitre I) dans le but de réaliser ces mesures.

Les données telles que la transmission optique, l'indice de réfraction, la masse volumique, le module d'Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, la dureté, la ténacité, et la conductivité thermique ont donc été mesurées.

2.1 Température de transition vitreuse (T_g) et température de cristallisation (T_x)

Les propriétés thermiques ont été mesurées sur des échantillons sous forme de poudre avec un appareil DSC TA Q20 avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le résultat est présenté en figure 3.

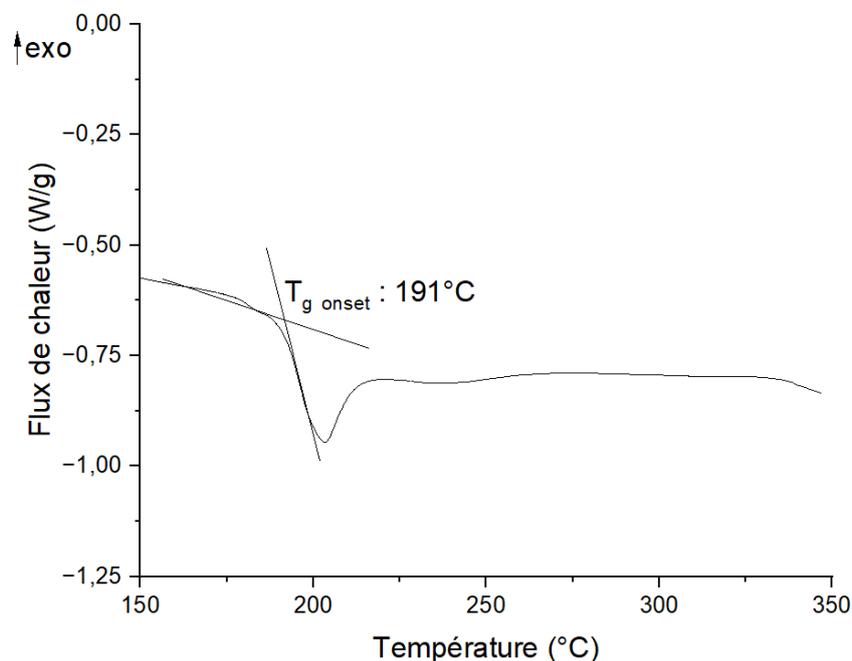


Figure 3 : Analyse DSC du verre de composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$.

Ce verre présente une T_g (onset) de 191°C , en accord avec ce qui est présenté dans la bibliographie. Aucune T_x n'est observée, donnant une indication sur la bonne stabilité de ce verre.

2.2 Transmission optique

Le respect de la fenêtre optique visée est une propriété capitale pour le matériau. La caméra devant fonctionner dans le domaine LWIR ($8\text{-}14\mu\text{m}$), un matériau ne couvrant pas au minimum cette gamme ne serait pas exploitable. La transmission a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre BRUKER Tensor 37 FTIR sur un échantillon de 2mm d'épaisseur. La mesure, effectuée entre $1,25$ et $25\mu\text{m}$, est présentée dans la figure 4.

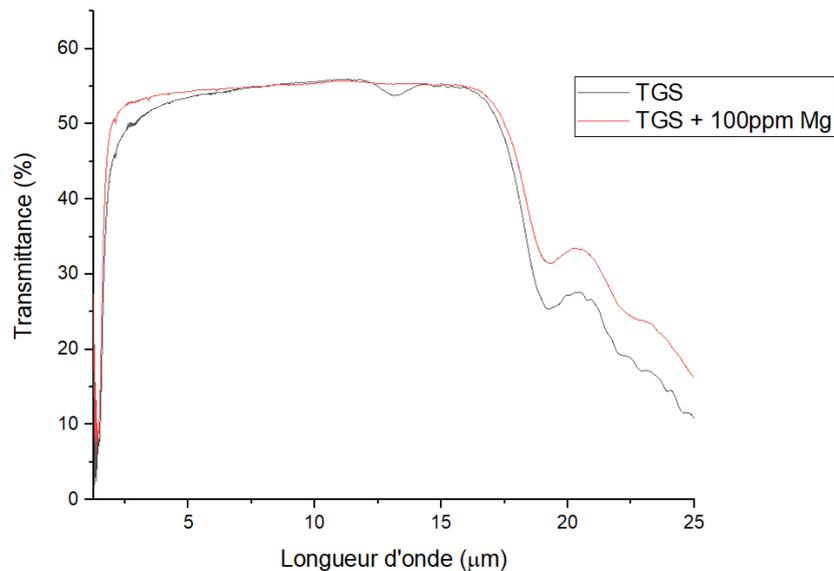


Figure 4 : Transmission optique du verre de composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$, avec et sans purification par ajout de 100ppm de magnésium lors de la synthèse.

Le verre présente une transmission allant d'environ 2 à 17 μm , avec un maximum de transmission de 55%, couvrant parfaitement la fenêtre visée. L'absorption observable à 12,8 μm correspond aux vibrations des liaisons Ge-O. Plusieurs méthodes existent pour s'en débarrasser [5,8,10–12]. Néanmoins, l'addition de 100ppm de Mg lors de la synthèse est la plus simple à mettre en œuvre et suffit à faire disparaître cette absorption [7]. Cette purification n'a pas été effectuée systématiquement, afin d'éviter d'éventuelles interactions lors des frittages.

2.3 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est une donnée critique pour le choix de la composition. Comme expliqué dans les chapitres précédents, cette valeur influence grandement le design de la lentille, un indice élevé permettant de réduire la taille de la lentille en maintenant un pouvoir optique important tout en diminuant son rayon de courbure.

Trois méthodes peuvent être utilisées afin de déterminer l'indice de réfraction d'un matériau : la mesure par prisme, la mesure par Metricon, et l'ellipsométrie. Nous allons ici les détailler.

2.3.1 Prisme (Littrow)

La méthode de mesure d'indice dite de Littrow permet de mesurer l'indice de réfraction dans une gamme de 1 à 14 μm à l'aide d'un prisme. Celui-ci doit être poli à $\lambda/2$ minimum sur deux faces et un dépôt d'or est réalisé sur l'une d'elles afin de la rendre réfléchissante. Le prisme doit être d'une taille suffisante, la précision obtenue en dépendant, un prisme trop petit donnant un pic dû à l'autocollimation de faible intensité. Un prisme ayant des surfaces de 45x45mm permet d'atteindre des précisions supérieures à $2 \cdot 10^{-4}$.

Le montage expérimental est présenté dans la figure 5. Le prisme est monté sur un goniomètre qui permet de déterminer avec précision l'angle du prisme par autocollimation

d'un laser He-Ne à 632nm sur la surface réfléchissante de l'échantillon. Un premier angle θ_1 est déterminé directement sur la face réfléchissante (figure 5a), et un second angle θ_2 est déterminé en faisant l'autocollimation en traversant l'échantillon (figure 5b).

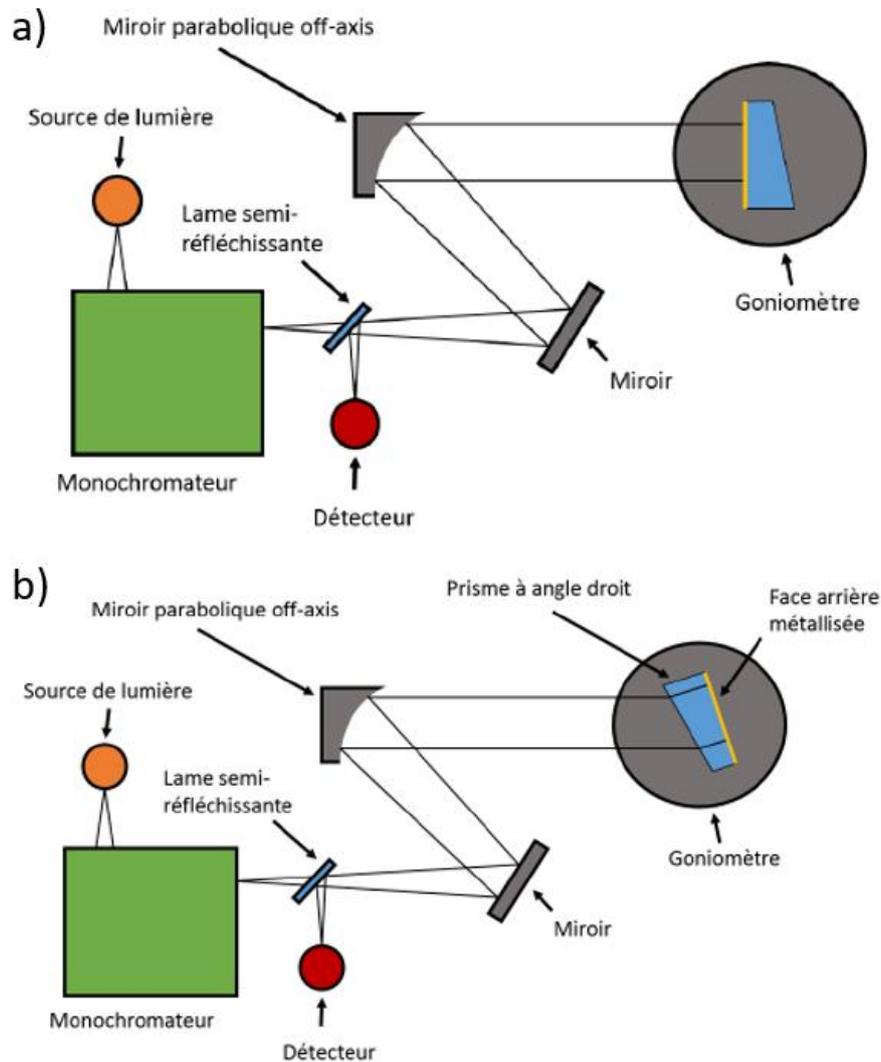


Figure 5 : Schéma du montage de mesure de l'indice de réfraction par la méthode de Littrow. a) mesure de l'angle θ_1 avec la face dorée du prisme b) mesure de l'angle θ_2 avec la face opposée.

À partir de ces deux angles, θ_1 et θ_2 , on calcule un premier angle D : celui-ci, avec l'angle du sommet du prisme (A), permet de remonter à l'indice de réfraction selon l'équation 3.2.

$$D = \theta_1 - \theta_2 - 180^\circ \quad (3.1)$$

$$n = \frac{\sin(A + D)}{\sin A} \quad (3.2)$$

Cette méthode, bien que très précise, n'est pas utilisable pour notre matériau. En effet, comme dit précédemment, elle nécessite l'utilisation d'un prisme d'une taille relativement importante. Or la composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ est trop instable, la synthèse en tube étant limitée à un diamètre de 13mm avant qu'une dévitrification ne se produise.

2.3.2 Metricon

Le Metricon model 2010/m est un appareil permettant de mesurer l'indice de réfraction d'un matériau sous forme de film ou de massif, en mesurant l'angle critique. Le matériau est maintenu contre le prisme, sur lequel un faisceau laser est focalisé. Celui-ci traverse le prisme et vient à la rencontre du matériau avec un angle θ , que l'on fait varier. La mesure de l'intensité de la réflexion au cours de cette variation permet de déterminer l'angle critique θ_c , qui correspond à la valeur d'angle à partir de laquelle on observe une réflexion totale [14]. L'intensité de la partie réfléchie augmente donc drastiquement à partir de ce point. On obtient une mesure de l'indice d'une précision de $\pm 10^{-3}$. La figure 6 illustre ce fonctionnement.

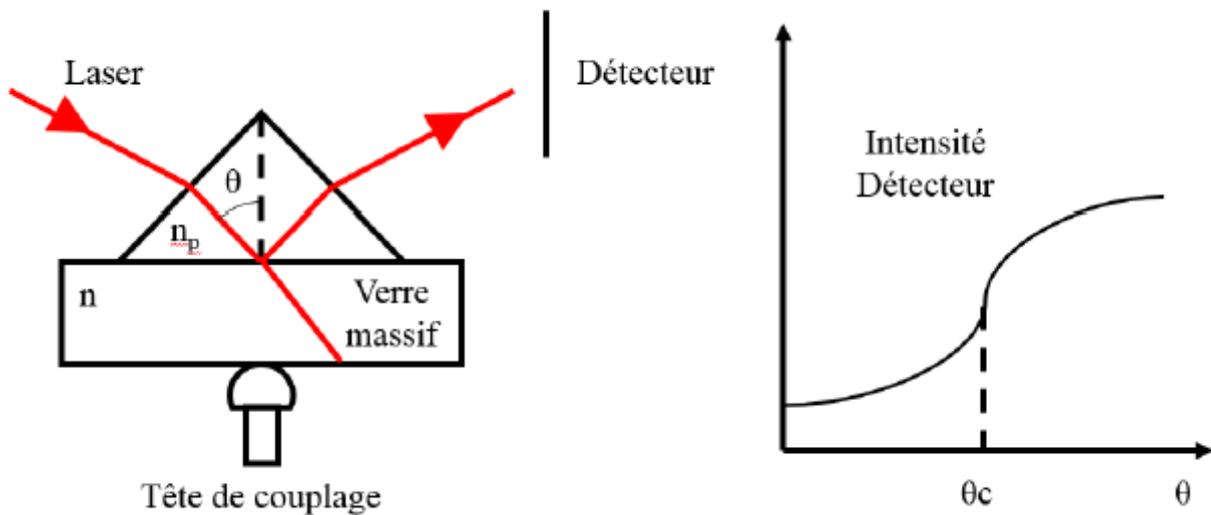


Figure 6: Principe de fonctionnement de la mesure d'indice par Metricon.

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n}{n_p}\right) \quad (3.3)$$

θ_c : angle critique

n : indice de réfraction du massif

n_p : indice de réfraction du prisme

Cette méthode nécessite une source laser différente pour chaque longueur d'onde pour laquelle on souhaite mesurer l'indice de réfraction. Les sources à disposition à l'ISCR se limitent aux longueurs d'onde de 633nm, 1061nm, 1311nm et 1511nm, qui ne correspondent pas au domaine du LWIR qui nous intéresse.

2.3.3 Ellipsométrie

L'ellipsométrie consiste à analyser la variation de la polarisation d'un rayon incident après sa réflexion sur un échantillon. Le principe de mesure est présenté dans la figure 7.

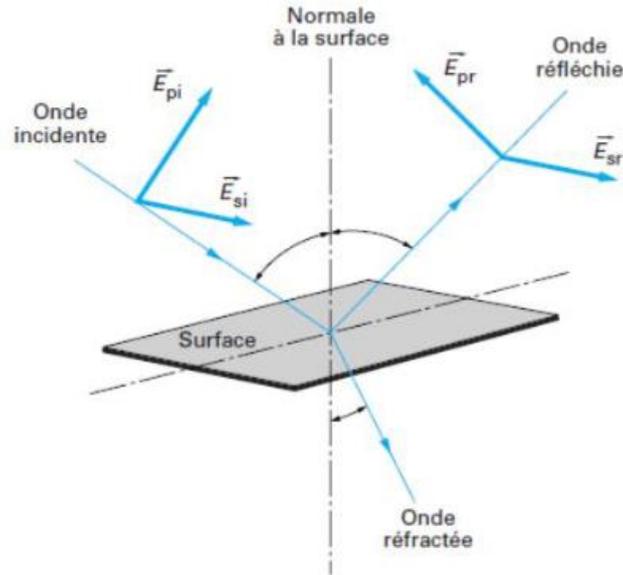


Figure 7: Principe de mesure de l'ellipsométrie.

Le champ électrique \vec{E} du rayon incident est composé de deux composantes distinctes ; l'une parallèle au plan d'incidence (pi), et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence et parallèle à la surface de l'échantillon (si). Après la réflexion, ces deux composantes se trouvent modifiées. On les nomme alors respectivement pr et sr. Ces modifications sont caractérisées par le coefficient de réflexion d'une onde polarisée perpendiculaire au plan d'incidence (r_s) et le coefficient de réflexion d'une onde polarisée parallèlement au plan d'incidence (r_p). L'analyse se déroule en utilisant la grandeur ρ , qui correspond au rapport entre ces deux coefficients.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.4)$$

Ψ : rapport des modules des coefficients de réflexion.

$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$: différence de phase introduite par la réflexion

Une étape de modélisation est nécessaire pour obtenir l'indice de réfraction à partir des valeurs de Ψ et de Δ . Les équations de Sellmeier[15] ont été utilisées pour la modélisation.

$$n^2 - 1 = A_0 + \sum_{n=1}^N \frac{A_n \lambda^2}{\lambda^2 - a_n^2} \quad (3.5)$$

L'indice de réfraction dans la gamme de 3 à 25 μm a été mesuré sur un disque de verre poli sur une seule face ($\varnothing 13\text{mm}$), avec une précision de $\pm 10^{-3}$. La mesure a été effectuée sur un ellipsomètre spectroscopique IR à angle variable (IR-VASE, J.A. Woollam, Lincoln, NE) par Zhiyong Yang, de l'université de Jiangsu[16]. Les résultats sont présentés dans la figure 8.

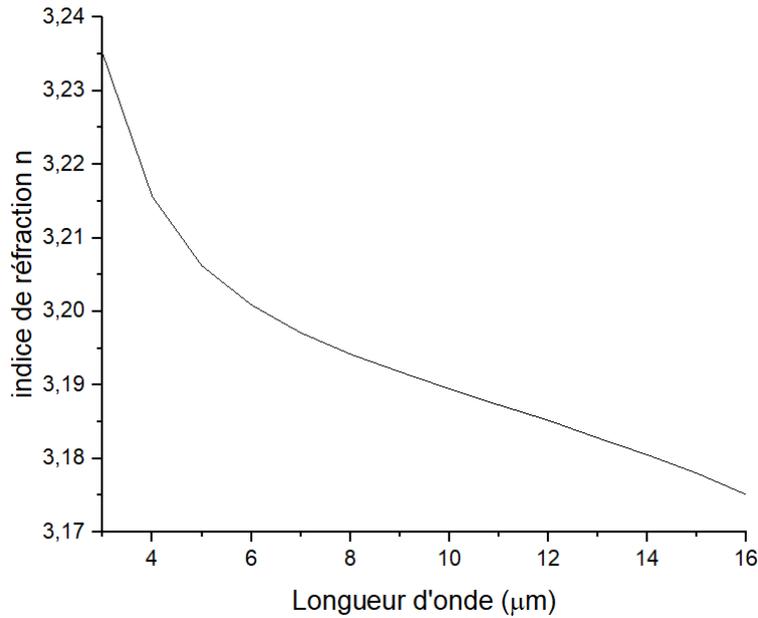


Figure 8 : Indice de réfraction du verre $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$.

La valeur trouvée dans la bibliographie [10], mesurée par la même méthode, annonçait un indice de 3,3 à $6\mu\text{m}$, ce qui est un peu plus élevé que le résultat obtenu ici. L'indice varie entre 3,18 et 3,19 dans la zone d'intérêt de 8 à $14\mu\text{m}$, correspondant tout de même au cahier des charges établi.

2.4 Propriétés mécaniques

Le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson décrivent le comportement du verre lorsqu'il est soumis à différents types de contraintes.

Ces données ont été obtenues en calculant la vitesse de propagation des ultrasons dans le verre. Deux transducteurs piézoélectriques sont utilisés, générant chacun des ondes longitudinales ou transversales (figure 9). Le temps nécessaire à l'aller-retour des ondes divisé par l'épaisseur de l'échantillon (H) permet de déterminer la vitesse des ondes transversales (v_T) et des ondes longitudinales (v_L). Ces valeurs permettent de remonter aux propriétés mécaniques recherchées.

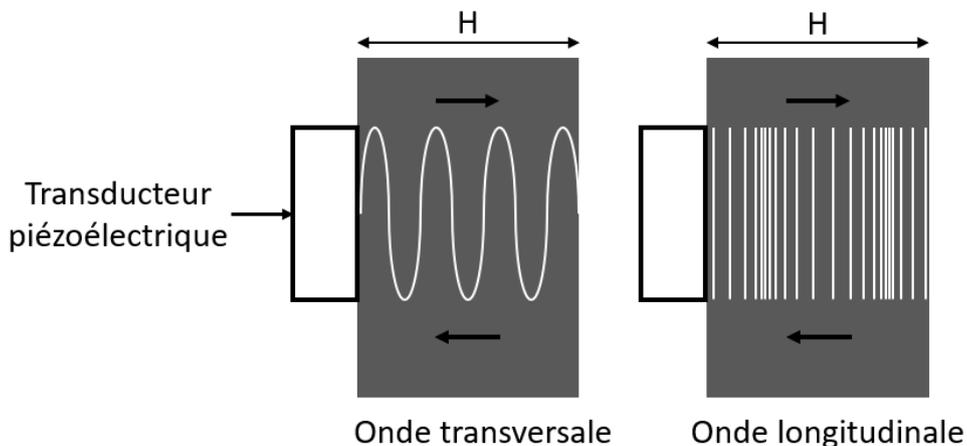


Figure 9: Principe de la mesure de la propagation des ondes transversales et longitudinales dans le matériau.

2.4.1 Module de Young

Le module de Young (E), relie la contrainte appliquée sur le matériau et la déformation qui en résulte, selon la loi de Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.6)$$

σ : contrainte (Pa)

ε : déformation

Suite aux mesures effectuées, on peut calculer E grâce à l'équation suivante :

$$E = \rho \times \left(\frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{\left(\frac{v_L^2}{v_T^2}\right) - 1} \right) \quad (3.7)$$

ρ : densité du matériau

On obtient pour le TGS un module d'Young de $19,8 \pm 2$ GPa.

2.4.2 Module de cisaillement

Le module de cisaillement (G) caractérise les déformations causées par des efforts de cisaillement, et est calculé grâce à l'équation suivante :

$$G = \rho \times v_T^2 \quad (3.8)$$

On obtient pour le TGS un module de cisaillement égal à $7,8 \pm 0,5$ GPa

2.4.3 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson (ν) caractérise la déformation du matériau dans une direction perpendiculaire à la contrainte.

Le module d'Young, le module de cisaillement et le coefficient de poisson étant liés, la détermination des deux précédents permet de remonter au dernier grâce à la relation suivante :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (3.9)$$

On obtient pour le TGS un coefficient de poisson égal à $0,268 \pm 0,01$

2.5 Dureté / Ténacité

La mesure de dureté Vickers se fait par indentation du matériau par une pointe de forme pyramidale normalisée. La force et le temps d'indentation sont maîtrisés. Cela laisse sur le matériau une empreinte de forme carrée, dont on mesure les diagonales (a et b sur la figure 10). Les mesures au laboratoire ont été effectuées à l'aide d'un microindenteur Vickers MATSUZAWA sur une moyenne de 12 mesures, avec une charge de 100g pour 5s.

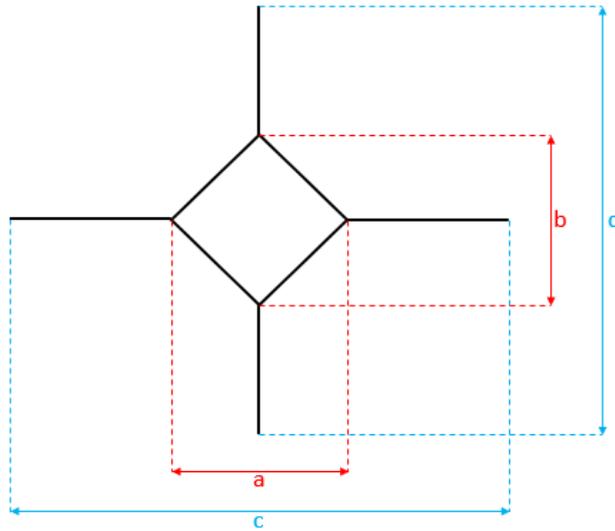


Figure 10: Schéma représentant une microindentation, et les données nécessaires à la détermination des propriétés. a et b : diagonales de l'indentation, c et d : longueurs des fissures formées.

En connaissant la force d'indentation appliquée (F) et la moyenne des diagonales, on peut déterminer la valeur de la dureté de Vickers grâce à l'équation :

$$H_v = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{9.80665 \cdot d^2} \approx 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (3.10)$$

H_v = dureté de Vickers ($kg_f \cdot mm^{-2}$)

F = force appliquée (N)

d = moyenne des diagonales de l'empreinte (mm)

On obtient ainsi une dureté de Vickers de $140 \pm 5 \text{ kg}_f \cdot \text{mm}^{-2}$. À partir de ce résultat, et en connaissant le module d'Young du matériau, il est possible de remonter à la valeur de la ténacité du matériau. Il faut pour cela convertir la dureté Vickers en celle de Meyer, grâce à la relation 3.11. Il est également nécessaire de mesurer la taille des fissures provoquées par l'indentation effectuée pour mesurer la dureté (c et d sur la figure 10). On calcule alors la ténacité en utilisant l'équation 3.12.

$$H_M = H_v \times \frac{0.009807}{0.927} \quad (3.11)$$

$$K_C = 0.016 \cdot \left(\frac{E}{H_M}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{F}{c^2}\right) \quad (3.12)$$

H_M = dureté Meyer (GPa)

K_C = ténacité par indentation ($mPa \cdot m^{1/2}$)

E = module de Young (GPa)

c = demi-longueur de fissure (m)

On obtient ainsi pour le $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ une valeur de $0,176 \text{ mPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

2.6 Conductivité thermique (Hot spot)

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode dite du hot spot [17]. La cellule utilisée pour cela est présentée dans la figure 11. Cette cellule est maintenue entre deux échantillons de verres de tailles similaires, condition nécessaire pour une diffusion homogène de la chaleur. Un courant est appliqué à la cellule, d'une durée et d'une intensité connues, causant un échauffement qui est mesuré en retour par la même cellule. La comparaison des valeurs attendues et mesurées permet de déterminer la conductivité électrique grâce à l'équation 3.13.

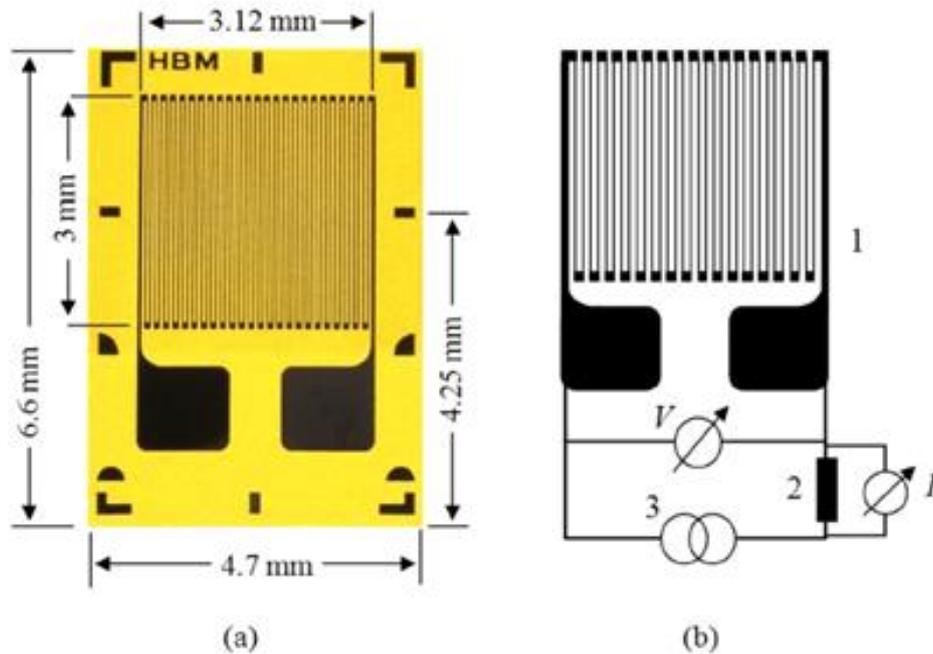


Figure 11 : a) Capteur du point chaud transitoire (TT-3/100) b) diagramme du circuit électrique du capteur de température type TT-3/100. 1 : capteur, 2 : résistance de dérivation, 3: source du système/ampèremètre.

$$\lambda = \frac{\Phi}{4\pi r n} = \frac{I^2 R^*}{4\pi r n} \quad (3.13)$$

λ : conductivité thermique ($W m^{-1} K^{-1}$)

Φ : taux du flux de chaleur (W)

r : rayon effectif du capteur (m)

n : interception du signal de sortie

I : courant appliqué à l'élément thermoélectrique(A)

R^* : résistance électrique (Ω)

La valeur obtenue pour cette composition est de $0,152 \pm 0,019 W/m.K$. On trouve dans la bibliographie des valeurs du même ordre de grandeur pour d'autres verres de chalcogénures, tel $Ge_{20}Se_{25}Te_{30}As_{25}$ ($0,190 W/m.K$) [18].

Cet appareillage est une acquisition récente au laboratoire. Cette mesure a donc été l'occasion d'évaluer la reproductibilité des résultats obtenus. À cette fin, les conductivités

thermiques de plusieurs échantillons de même composition ($Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$), variant en diamètre et/ou en épaisseur, ont été mesurées. Le temps de mesure et l'intensité utilisés ont également été testés.

VRF-210112 : $\varnothing 13\text{mm}$, $e=1,13\text{mm}$

Temps de mesure	Intensité	Température de la mesure	Résultat
10s	5mA	23,4°C	0,153W/m.K
	10mA	24°C	0,160W/m.K
	15mA	24,3°C	0,171W/m.K
15s	5mA	23,8°C	0,155W/m.K

VRF-210201 : $\varnothing 10\text{mm}$, $e=1,03\text{mm}$

Temps de mesure	Intensité	Température de la mesure	Résultat
10s	5mA	24,1°C	0,158W/m.K
	10mA	24,4°C	0,162W/m.K
15s	5mA	24,2°C	0,155W/m.K

VRF-200720 : $\varnothing 10\text{mm}$, $e=1,96\text{mm}$

Temps de mesure	Intensité	Température de la mesure	Résultat
10s	5mA	24,3°C	0,137W/m.K
	10mA	24,4°C	0,142W/m.K
15s	5mA	24,3°C	0,137W/m.K

VRF-200923 : $\varnothing 10\text{mm}$, $e=1,65\text{mm}$

Temps de mesure	Intensité	Température de la mesure	Résultat
10s	5mA	24,1°C	0,147W/m.K
	10mA	24,4°C	0,154W/m.K
15s	5mA	24,2°C	0,146W/m.K
	10mA	24,5°C	0,153W/m.K

L'incertitude sur la mesure de la cellule TT-3/100 utilisée est de $\pm 0,0165$ W/m.K. On note qu'à intensité de mesure égale sur un même échantillon, en variant uniquement le temps de mesure, on obtient un résultat sensiblement similaire ($\pm 0,003$ W/m.K). La variation du diamètre ne semble pas non plus avoir d'impact sur la mesure. En revanche, une augmentation de l'intensité utilisée pour la mesure ainsi qu'une diminution de l'épaisseur de l'échantillon affecte la valeur mesurée, en donnant une valeur plus importante. Sur

l'ensemble des mesures, l'écart le plus important entre les mesures est de 0,034W/m.K, ce qui est supérieur à l'incertitude de la mesure.

Suite à ces observations, on peut en conclure que les résultats obtenus dans des conditions identiques sont reproductibles, mais qu'il est important de normaliser l'épaisseur des échantillons et l'intensité de mesure pour pouvoir comparer différents échantillons.

2.7 Résumé des valeurs mesurées

Suite aux tests décrits dans cette partie, de nombreuses propriétés ont été déterminées. Celles-ci sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Résumé des propriétés mesurées du verre $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ et comparaison avec celles d'un verre commercialisé GASIR5® (As_2Se_3) [19].

	$Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$	GASIR5®
T_g (°C)	191	180
T_x (°C)	Non observée	298
Fenêtre de transmission (μm)	2-17,5 μm	0,8-16 μm
Maximum de transmission (%)	55@11,4 μm	64,2@12 μm
Masse volumique (g/cm^3)	5,224±0,02	4,62±0,01
Indice de réfraction (@10 μm)	3,189±0,001	2,78
Module de Young (GPa)	19,8±2	19,2
Module de cisaillement (GPa)	7,8±0,5	7,0
Coefficient de Poisson	0,268±0,01	0,29
Dureté de Vickers ($kg_f \cdot mm^{-2}$)	140±5	144
Ténacité ($mPa \cdot m^{1/2}$)	0,176	0,256
Conductivité thermique (W/m.K)	0,152±0,019	

En comparant ses propriétés avec celles d'un verre commercialisé tel que le GASIR5®, on peut constater qu'ils rivalisent sur de nombreux paramètres, tels que la T_g , la fenêtre de transmission, et les propriétés mécaniques. Néanmoins, le verre $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ présente un indice de réfraction, qui est la propriété que l'on cherche à maximiser dans cette étude, nettement plus élevé.

Les propriétés nécessaires à l'exploitation de ce matériau étant maintenant connues, on se tourne vers son utilisation pour la voie alternative de fabrication d'optiques que nous proposons. La première étape consiste donc à synthétiser ce verre par mécanosynthèse.

3 Mécano synthèse

L'utilisation de la mécanosynthèse a été choisie pour tenter de contourner les problèmes posés par la méthode de synthèse classique, par fusion-trempe. L'inconvénient majeur est l'utilisation de la silice, néanmoins la composition étudiée ici pose également le problème de présenter une cristallisation lorsque le diamètre de l'échantillon synthétisé dépasse un diamètre de 13mm. Cette cristallisation s'explique par une vitesse de trempe insuffisante au cœur de l'échantillon, notamment à cause de la faible conductivité thermique de la silice qui limite le refroidissement à environ 100°C/s. La mécanosynthèse ayant prouvé son efficacité à

amorphiser des compositions instables, cette technologie pourrait pallier aux inconvénients préalablement cités.

3.1 Essais de mécanosynthèse

Le broyage dans les conditions similaires à celles utilisées pour le TGG a été réalisé afin de pouvoir comparer l'évolution de l'amorphisation en fonction des compositions. Les paramètres sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres initialement utilisés pour la mécanosynthèse du TGS.

Volume bol	125mL
Billes	6 billes Ø20mm
Masse mélange	20g
Ratio m(billes)/m(poudre)	18,75/1
Vitesse de rotation	400 rpm
Temps de rotation	3 min
Temps de pause	3min

L'évolution de la réaction a été suivie par DRX et DSC. Les figures 12 et 13 présentent ces résultats. Les programmes dits de « routine » et « temps long » sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre précédent, soit un pas de $0,026^\circ$ et respectivement 40s/pas et 400s/pas.

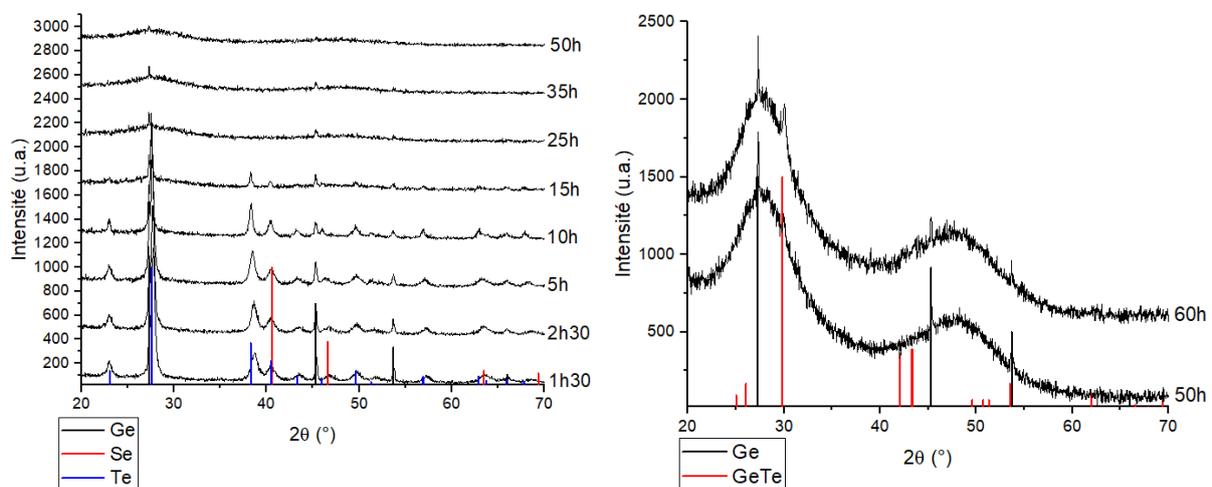


Figure 12 : Suivi DRX de la mécanosynthèse du TGS avec un temps de pause de 3 minutes entre chaque cycle de rotation. Gauche : programme « routine », droite : programme « temps long ».

On observe sur les diffractogrammes de rayons X que les pics correspondant aux éléments purs Ge (ICDD 01-089-2768), Se (ICDD 00-047-1514) et Te (ICDD 01-079-0736) diminuent graduellement jusqu'à 15h. Au-delà, seuls les pics correspondant au Ge sont encore observables. Cela fait écho aux résultats obtenus lors des tests pour le TGG. Le temps nécessaire à ce que le Ge ne soit plus observable avec le programme « routine » est d'ici de 50h, alors qu'il était de 30h seulement dans la composition TGG, ce qui va dans le sens que le gallium aidait à la réaction. Après le changement de programme, une phase de GeTe

cristallin (ICDD 00-047-1079) apparaît à 60h, alors que le Ge est toujours présent. L'essai a été interrompu pour limiter cette nouvelle cristallisation. Une analyse DSC est réalisée pour mieux comprendre ces résultats (figure 13).

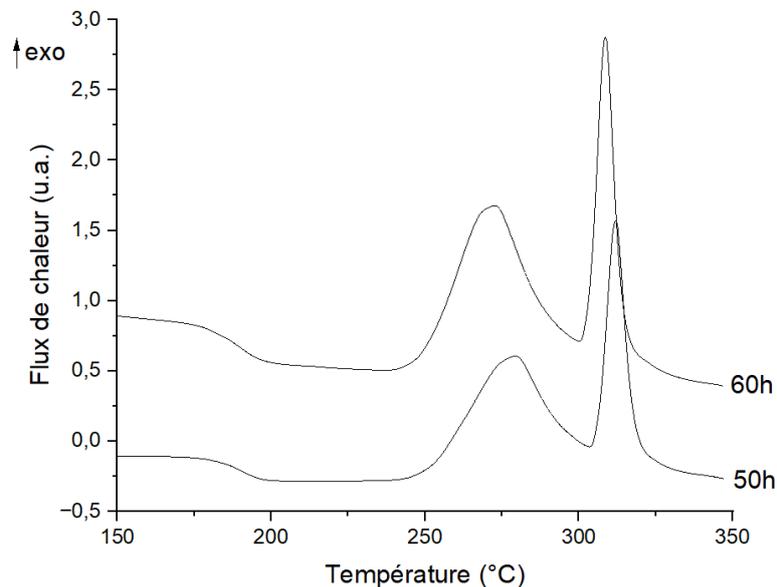


Figure 13 : DSC de la poudre obtenue à terme de la mécanosynthèse du TGS avec un temps de pause de 3 minutes.

Les courbes DSC réalisées à 50 et 60h montrent une T_g de 180°C. Cette valeur est plus faible que celle obtenue sur le verre synthétisé par fusion-trempe (191°C), mais la différence de voie de synthèse peut expliquer une variation de cette valeur. On peut considérer que la mécanosynthèse conduit à une moins bonne insertion du Ge dans le réseau vitreux, menant à une moindre réticulation du réseau et donc une T_g plus basse. En revanche, on observe deux pics de cristallisation, à 255°C et 305°C, correspondant respectivement à la cristallisation du GeTe, visible aux DRX, puis à celle du verre résiduel. En effet, d'après Arachchige et al.[20], le GeTe amorphe cristallise dès 170°C. Cette température augmente au fur et à mesure que la taille diminue, pouvant monter jusqu'à 320°C quand la taille de poudre atteint 20nm. Bien que les pics de diffractions correspondant au GeTe ne soit pas observables à 50h, on peut faire l'hypothèse qu'il soit déjà présent, mais sous forme de cristaux de taille inférieure au seuil de détection de l'appareil qui croissent au cours de la chauffe, d'après les résultats de l'analyse DSC.

Suite à l'apparition de GeTe lors de la mécanosynthèse, de manière similaire aux tests précédents sur le TGG, l'hypothèse que cette dissociation est provoquée par l'échauffement au cours du broyage a été formulée. D'après plusieurs études [21,22], des températures dépassant les 200°C peuvent être atteintes lors de broyage dans des broyeurs planétaires dues aux chocs des billes entre elles ainsi qu'avec le bol. Bien qu'un temps de pause soit déjà mis en place pour limiter cet échauffement, la faible température de cristallisation de notre composition fait que le risque qu'une température suffisante soit atteinte lors du broyage reste très présent. Le temps de pause a donc été allongé à 5min, au lieu des 3min lors de

l'essai précédent. Les paramètres utilisés pour ce second essai sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6: Paramètres utilisés pour le second essai de mécanosynthèse du TGS.

Volume bol	125mL
Billes	6 billes Ø20mm
Masse mélange	20g
Ratio m(billes)/m(poudre)	18,75/1
Vitesse de rotation	400 rpm
Temps de rotation	3 min
Temps de pause	5min

Comme l'essai précédent, la réaction a été suivie par DRX et DSC. Les résultats sont présentés dans les figures 14 et 15.

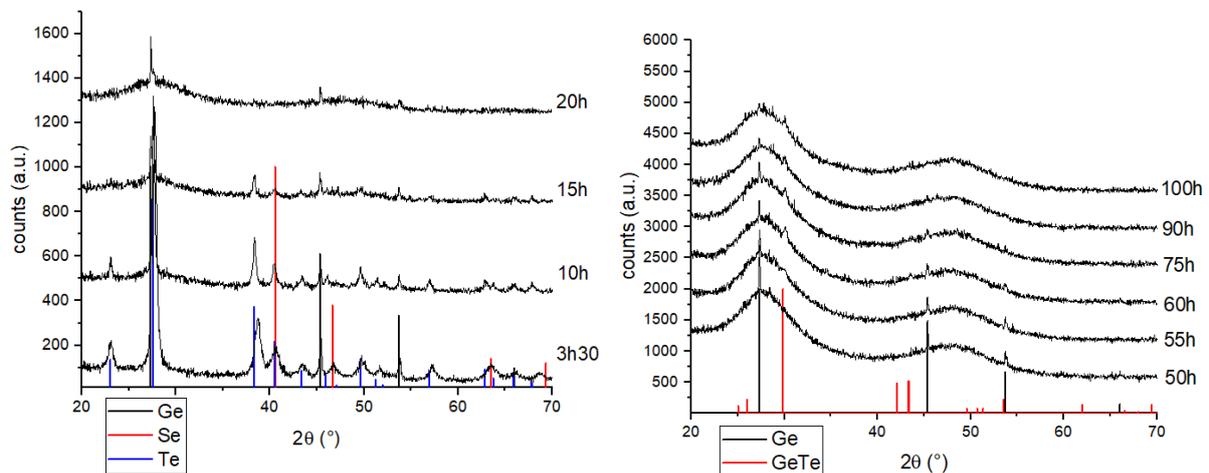


Figure 14: Suivi DRX de la mécanosynthèse du TGS avec un temps de pause de 5 minutes. Gauche : programme « routine », droite : programme « temps long ».

Les pics correspondant au GeTe font leur apparition à partir de 60h, ce qui correspond au temps nécessaire à leur apparition dans l'essai précédent. L'apparition du GeTe cristallin n'est donc pas impactée par la modification de ce paramètre. Cela démontre que l'augmentation de la température dans le bol n'est pas la cause de cette évolution. Les analyses DSC réalisées au cours de cet essai sont présentées dans la figure 15.

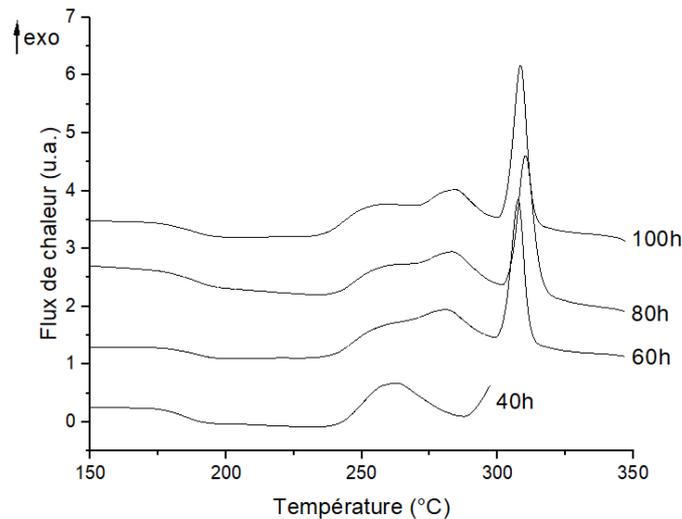


Figure 15 : Suivi DSC de la poudre obtenue à terme de la mécanosynthèse du TGS avec un temps de pause de 5 minutes.

Les analyses DSC dévoilent une T_g à 180°C . On remarque également une T_x à 305°C . Ces deux valeurs permettent d'affirmer qu'un verre similaire à celui obtenu lors de l'essai précédent a été formé ici. Une deuxième T_x visible à 250°C semble être la même que celle apparaissant lors de l'essai précédent, attribuée à la cristallisation du GeTe. Néanmoins, une troisième devient également visible à partir de 60h, aux alentours de 270°C . L'origine de cette nouvelle T_x n'a pas été déterminée, aucun pic de diffraction supplémentaire par rapport à l'essai précédent n'étant visible. Il est possible qu'elle indique la présence d'une nouvelle phase apparaissant lors de la chauffe au cours de la DSC.

Bien que la présence de cristaux de GeTe soit avérée après 100h de broyage, des essais de frittage ont été réalisés sur la poudre obtenue afin de déterminer son impact sur la qualité optique du matériau final pouvant être obtenue. Le processus et les paramètres utilisés pour ces frittages seront développés dans la partie 4 de ce chapitre. Les images obtenues par caméra IR sont présentées dans la figure 16.

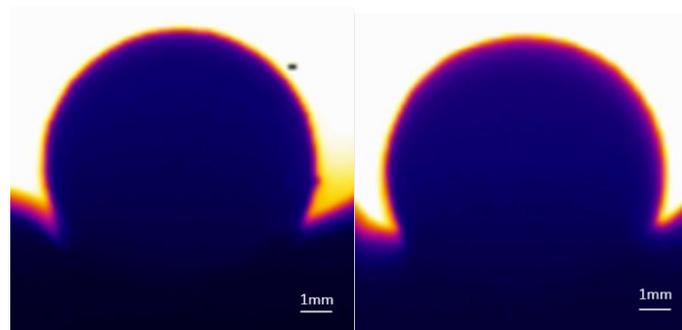


Figure 16: Images IR des échantillons frittés à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse. Droite : poudre obtenue avec des temps de pause de 3 minutes. Gauche : Poudre obtenue avec des temps de pause de 5 minutes.

Le frittage des poudres obtenues au terme des deux mécanosynthèses produit des échantillons ne présentant aucune transmission dans l'infrarouge. La cause de cette opacité a été attribuée à la présence des cristaux de GeTe, causant une diffusion Mie. L'adaptation

de la méthode de synthèse pour éviter leur apparition a donc été l'objectif principal pour la suite de ce travail.

À cette fin, la première étape est de déterminer si le problème vient de la méthode utilisée, ou de la composition qui ne supporte pas les conditions (température, énergie des chocs, etc) qu'elle subit au cours du broyage avec les paramètres utilisés jusqu'ici.

3.2 Broyage du verre après fusion-trempe

Le GeTe apparaît au cours de la mécanosynthèse pour l'ensemble des essais réalisés. Une hypothèse proposée est que le verre parvient à se former, mais qu'une dévitrification se produit lorsqu'il est soumis à ces mêmes paramètres de broyage. Le problème viendrait donc de la composition, trop instable, plutôt que de la méthode.

Afin de vérifier cette hypothèse, un verre synthétisé par fusion-trempe a été broyé pendant 1h avec les mêmes paramètres que le premier essai de mécanosynthèse. Les analyses DRX et DSC des poudres obtenues par mécanosynthèse et par broyage d'un verre synthétisé par fusion-trempe puis broyé 1h à 400rpm sont présentés dans les figures 17 et 18.

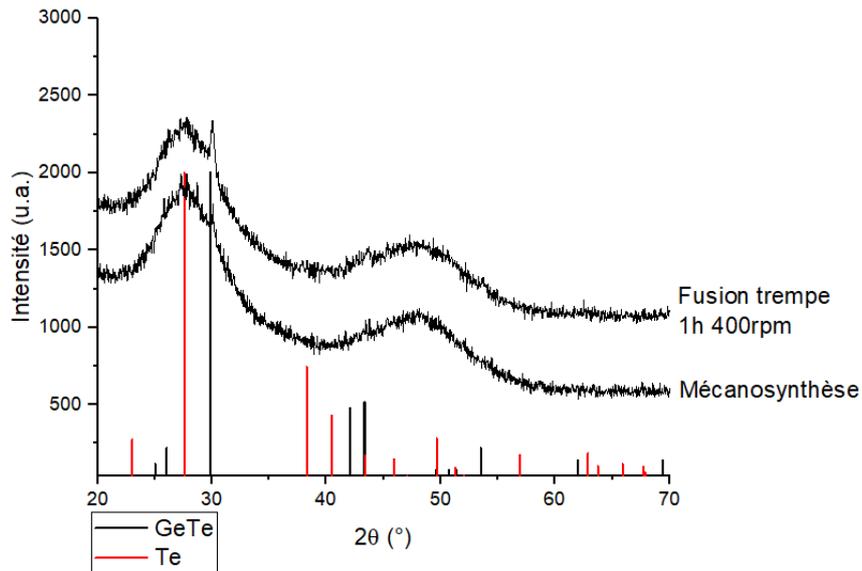


Figure 17 : Comparaison des DRX des poudres obtenues par mécanosynthèse et par broyage d'un verre synthétisé par fusion-trempe puis broyé 1h à 400rpm.

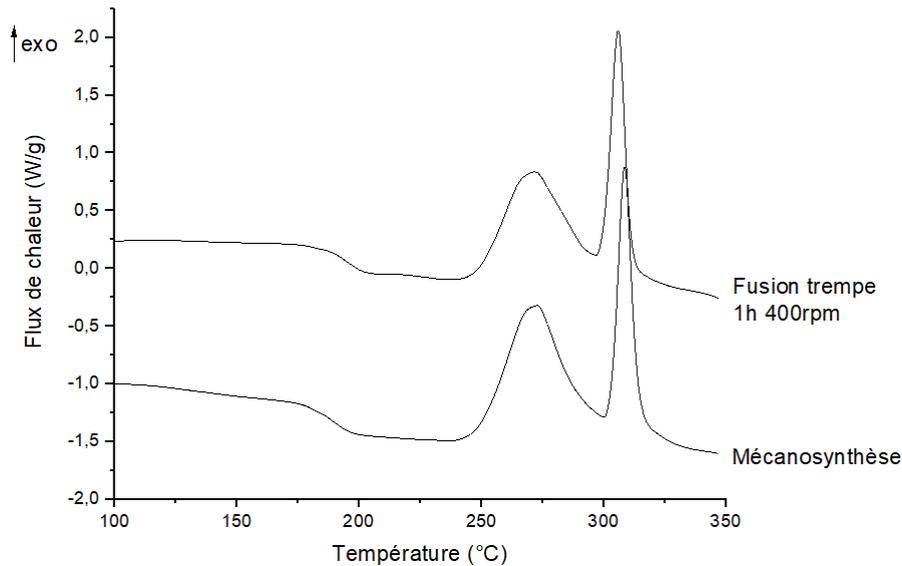


Figure 18: Comparaison de DSC des poudres obtenues par mécanosynthèse et par broyage d'un verre synthétisé par fusion-trempe puis broyé 1h à 400rpm.

On obtient des résultats similaires entre les deux expériences, avec l'apparition d'une phase de GeTe visible aux analyses DRX et DSC. Cette ressemblance des profils semble indiquer que le processus par lequel se forme le GeTe est identique dans les deux cas. On fait l'hypothèse que le résultat que l'on obtient après 1h de broyage d'un verre synthétisé par fusion-trempe est le même que celui obtenu au terme d'une mécanosynthèse de plusieurs dizaines d'heures en utilisant les mêmes paramètres.

Plusieurs paramètres de broyage ont donc été étudiés sur des poudres de verres synthétisés classiquement. Ce procédé visant à broyer de la poudre de verre synthétisé par une voie classique permet d'observer l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de la mécanosynthèse, en réduisant drastiquement le temps d'expérimentation.

3.2.1 Influence de la vitesse de rotation

Le premier paramètre testé est la vitesse de rotation du broyeur. Celui-ci impacte directement la force des impacts des billes. Une vitesse moindre, soit une énergie transmise au composé plus faible [23], pourrait limiter le phénomène de cristallisation du GeTe qui se produit à 400rpm, mais également en contrepartie allonger le temps nécessaire à l'amorphisation.

Trois vitesses de broyage ont été testées : 400rpm, 350rpm et 200rpm. Des échantillons de verres synthétisés par fusion trempe ont été légèrement broyés à la main, afin de reproduire des conditions de broyage similaires aux éléments purs au début de la mécanosynthèse (taille de matériau de départ de l'ordre du millimètre). Les paramètres de broyage autres que la vitesse, tels que la taille de billes, le ratio billes/poudre et les cycles de broyage ont été maintenus identiques aux essais précédents de mécanosynthèse. Les diffractogrammes de rayons X des poudres obtenues après 30min de broyage sont présentés dans la figure 19. Le pic de diffraction majeur de la phase GeTe se situe à $29,8^\circ$. Partant de ce constat, un nouveau programme de DRX a été utilisé, couvrant une gamme d'angle plus étroite de 15° à

40°, un pas de 0,013° et un temps cumulé par pas de 400s permettant une meilleure résolution.

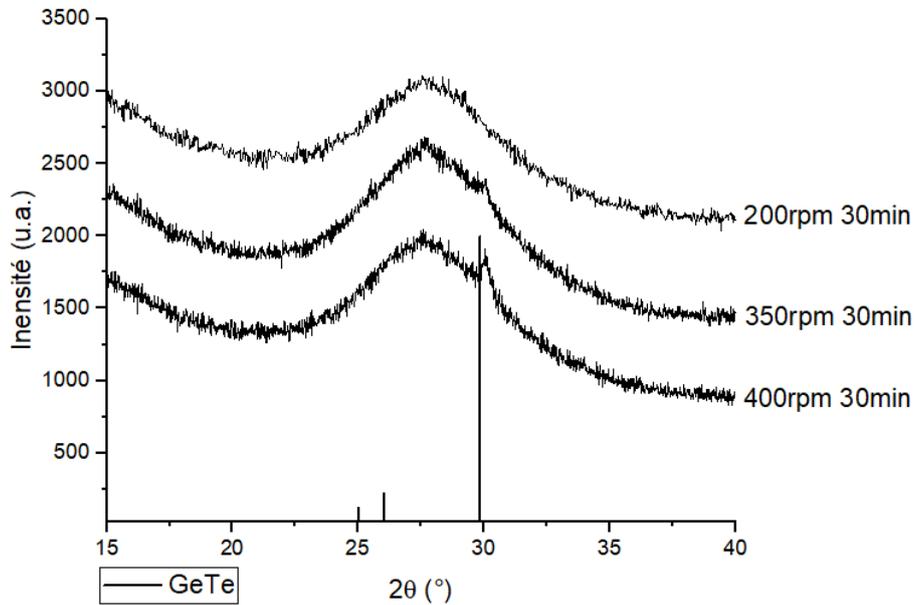


Figure 19 : DRX de poudres de TGS synthétisé par fusion-trempe et broyé à différentes vitesses.

En comparant les résultats de broyage à différentes vitesses à temps égal, on observe une diminution de l'apparition de cristaux de GeTe avec une vitesse de broyage moindre. Néanmoins ces résultats sont obtenus sur un temps court (30 min de broyage). La mécanosynthèse se déroulant sur une échelle de temps bien plus importante, cette stabilité doit se démontrer sur un temps de broyage plus long. La poudre broyée à 200rpm ne présentant pas de cristallisation visible, elle a donc été soumise au broyage pendant 10h. Les analyses DRX sont présentées dans la figure 20.

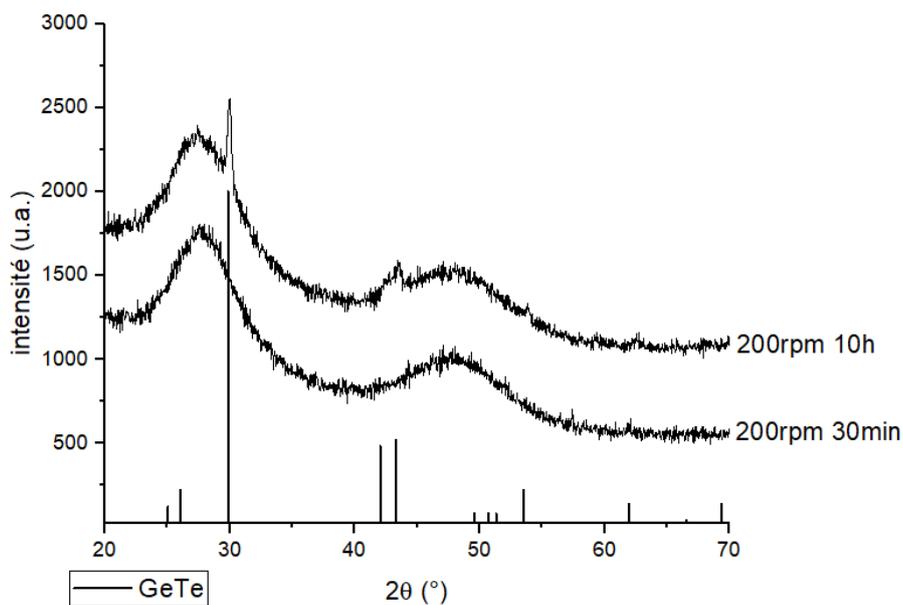


Figure 20 : DRX comparant une poudre de TGS obtenue par fusion trempe après avoir été broyée pendant 30 min et 10h.

En étendant le broyage à 200rpm sur une période de 10h, la formation de cristaux de GeTe devient apparente. La conclusion de cette expérience est donc que la variation de la vitesse de rotation affecte la vitesse de cristallisation, sans pour autant l'empêcher de survenir. Il est également possible que cette différence de temps nécessaire soit liée à un mouvement des billes différent selon la vitesse de rotation (cf. Chapitre II 2.2). De plus les essais de mécanosynthèse ont démontrés que 20h de broyage à minima sont nécessaires pour amorphiser les éléments les plus mous (Se, Te). On peut estimer qu'une diminution de la vitesse augmenterait également le temps nécessaire à la bonne réaction des éléments. Le résultat final serait alors équivalent à celui obtenu en broyant à 400rpm.

3.2.2 Influence de la taille des billes

La taille des billes utilisées est un paramètre influant également sur l'énergie transmise. Une énergie trop importante au moment de l'impact, dû à la taille des billes utilisées jusqu'ici, pourrait être la cause de la cristallisation de GeTe se produisant systématiquement au cours de la mécanosynthèse. Afin de vérifier cette hypothèse, une comparaison a été effectuée en broyant deux verres en modifiant uniquement la taille des billes. Une diminution de la taille des billes diminue l'énergie transmise au composé [24]. Quarante-six billes de diamètre 10mm ont été utilisées, pour respecter le ratio massique entre les billes et le verre (18,75/1). Les autres paramètres ont été conservés à l'identique. La figure 21 présente les diffractogrammes obtenus sur ces échantillons de poudre.

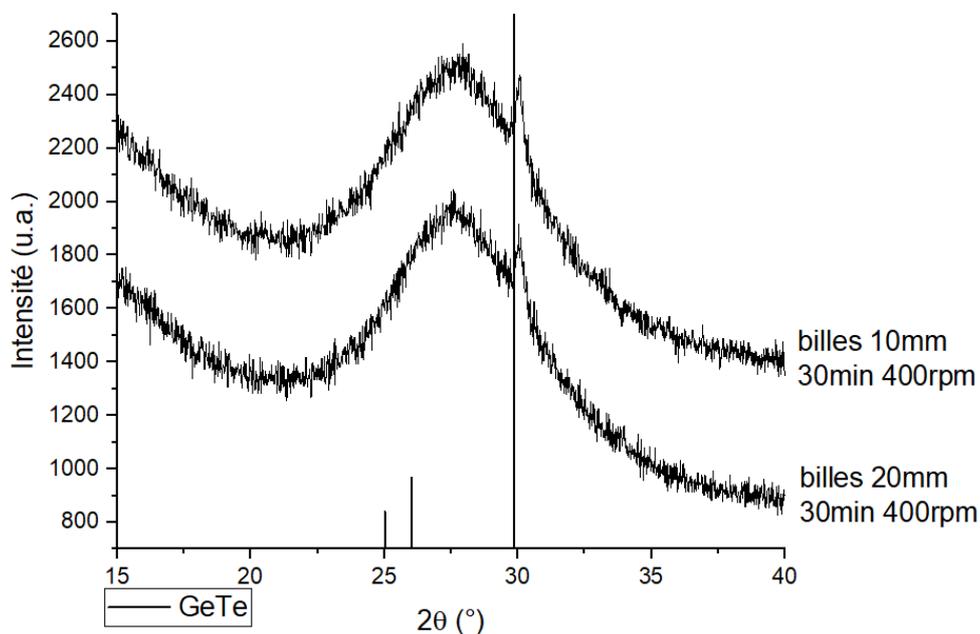


Figure 21: Comparaison des diffractogrammes d'échantillons de poudres broyées avec différentes tailles de billes.

Quel que soit le nombre de billes, on observe que le résultat obtenu au bout de seulement 30min de broyage est similaire, le pic de diffraction majeur du GeTe étant bien observable dans les deux cas. Les tests n'ont donc pas été poursuivis sur des temps plus longs. Bien que les impacts soient réduits, ceux-ci sont plus nombreux. L'énergie produite avec les deux

tailles de billes dans l'ensemble du bol est difficile à estimer et donc à comparer, mais on voit qu'elle reste suffisante dans les deux cas pour provoquer une dévitrification identique.

D'après ces observations, il apparaît évident que le problème ne vient pas de la méthode utilisée, la mécanosynthèse, mais du manque de stabilité de notre composition. Même en broyant à une faible vitesse de 200rpm, ou en utilisant des billes plus petites, on aboutit à des poudres contenant des phases cristallines. Cette constatation nous a conduit à explorer le système Ge-Se-Te de manière plus approfondie pour chercher une composition résistante à la cristallisation. Cette recherche est présentée dans le chapitre IV.

4 Frittage par SPS

Les tests de frittage par SPS ont débutés en parallèle de ceux de mécanosynthèse présentés précédemment. Le verre de composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ a donc été synthétisé par fusion-trempe, avec l'objectif de déterminer les paramètres (température, pression, temps de palier, etc.) optimaux pour ce matériau. De manière similaire à la synthèse du composé TGG, il a été observé la présence de volutes (inhomogénéité de la composition dans l'échantillon) dans les échantillons. L'ajout d'un palier de température à 650°C pendant 1h avant la trempe permet de supprimer ce défaut. La figure 22 montre la différence d'homogénéité obtenue dans le verre entre ces deux procédés.

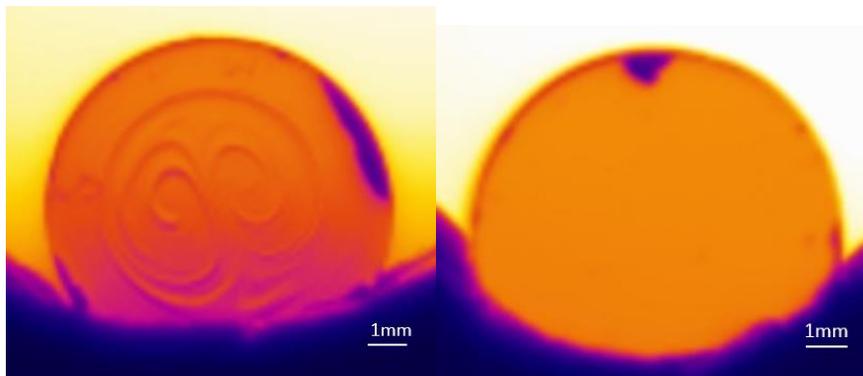


Figure 22 : Images IR de coupe de barreaux de verre obtenus avant l'ajout d'un palier avant la trempe (gauche) et après l'ajout du palier isotherme à 650°C avant la trempe (droite).

Afin d'obtenir un frittage de la meilleure qualité possible, on s'intéresse à l'ensemble des paramètres pouvant avoir une influence sur son bon déroulement. On cherche donc à déterminer les paramètres du programme de chauffe, et plus particulièrement à la température, l'état de la poudre initiale, et enfin à l'environnement dans lequel se trouve la poudre au cours du frittage. Une fois ces conditions optimales atteintes, des essais de mise en forme seront effectués.

4.1 Détermination de la température de frittage optimale.

De la même manière que pour la composition précédente (TGG), des études ont été réalisées sur le verre de composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ pour déterminer la température de

chauffe optimale. Les autres paramètres contrôlés par le programme de chauffe, tels que la vitesse de chauffe, le temps de palier et la pression n'ont pas été investigués ici. En effet, d'après les travaux d'Anna Novikova au cours de sa thèse à l'ISCR [25], ces paramètres n'ont qu'une influence mineure sur le résultat final du frittage. De plus les moules étant en graphite, une pression excessive risque de les briser. En se basant sur ses observations, une montée en température d'environ $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, un temps de palier de 3 minutes et une pression de 60MPa ont été adoptés comme valeurs de référence pour la suite des expériences. Un moule d'un diamètre de 10mm est utilisé.

Les essais ont été réalisés en commençant à une température de $T_g - 10^{\circ}\text{C}$, soit 180°C , puis en l'incrémentant par pas de 10°C jusqu'à ce qu'une diminution de la transmission soit observée. Ces tests sont effectués sur de la poudre de verre broyée à la main et non tamisée.

Aucune transmission n'est obtenue pour des échantillons frittés à moins de 210°C (figure 23)

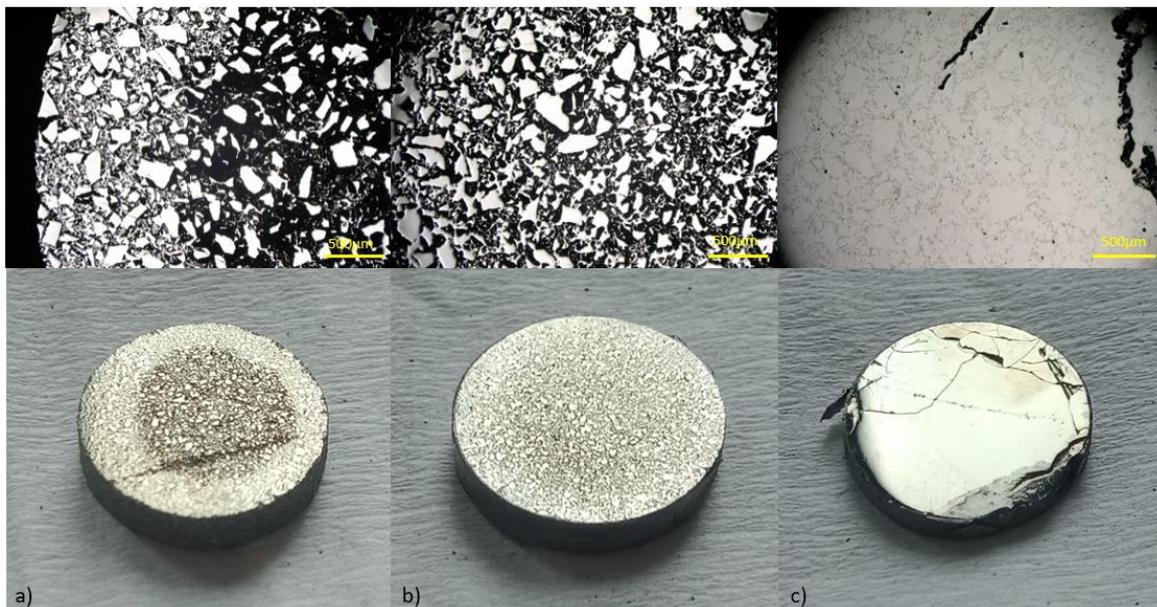


Figure 23 : Résultats de frittage à a) 180°C b) 190°C c) 200°C . Haut : vue au microscope optique Keyence (grossissement $\times 100$). Bas : photo de l'aspect générale des échantillons obtenus, après polissage.

Les trois premiers essais réalisés (180°C , 190°C et 200°C) nous permettent d'avoir une idée des étapes durant le déroulement du frittage au cours du programme de chauffe. À 180°C , les grains sont grossièrement soudés, on les distingue encore facilement. De plus, ceux situés au centre sont moins frittés que ceux proches de l'extérieur, ce qui induit la présence d'un gradient de température. Il apparaît que la chauffe se fait de manière radiale depuis le contour de l'échantillon. On atteint ici une densité relative de seulement 89,3%. L'échantillon densifié à 190°C présente également un frittage incomplet et les grains sont toujours visibles, néanmoins la différence entre le centre et le contour n'est plus apparente, et une densité relative de 92,6% est atteinte. L'essai à 200°C donne un échantillon d'aspect bien fritté, avec une surface uniforme et brillante après polissage. Néanmoins, l'observation au microscope optique met en évidence la présence de joints de grains visibles avec un

faible grossissement (x100). Une densité relative de 96,2% est atteinte, ce qui est encore insuffisant pour observer de la transparence.

À partir de 210°C, les pastilles ne présentent plus de défauts visibles au microscope. La mesure de transmission IR et l'observation à la caméra IR permettent alors de juger de la qualité de l'échantillon. Ces mesures sont présentées dans la figure 24. Lors des premiers essais, de nombreuses pastilles ont été brisées lors du démoulage. En effet, au cours du frittage le verre est comprimé verticalement, et vient en réponse exercer une force sur l'intérieur du moule, qui persiste partiellement après le refroidissement. Un démoulage trop rapide cause donc un relâchement soudain de ces pressions, en plus de frictions entre l'échantillon et la paroi interne du moule, ce qui peut mener à une rupture de la pastille. Néanmoins, les morceaux obtenus sont de tailles suffisantes pour mesurer la transmission et observer leur transparence à la caméra IR (figure 24).

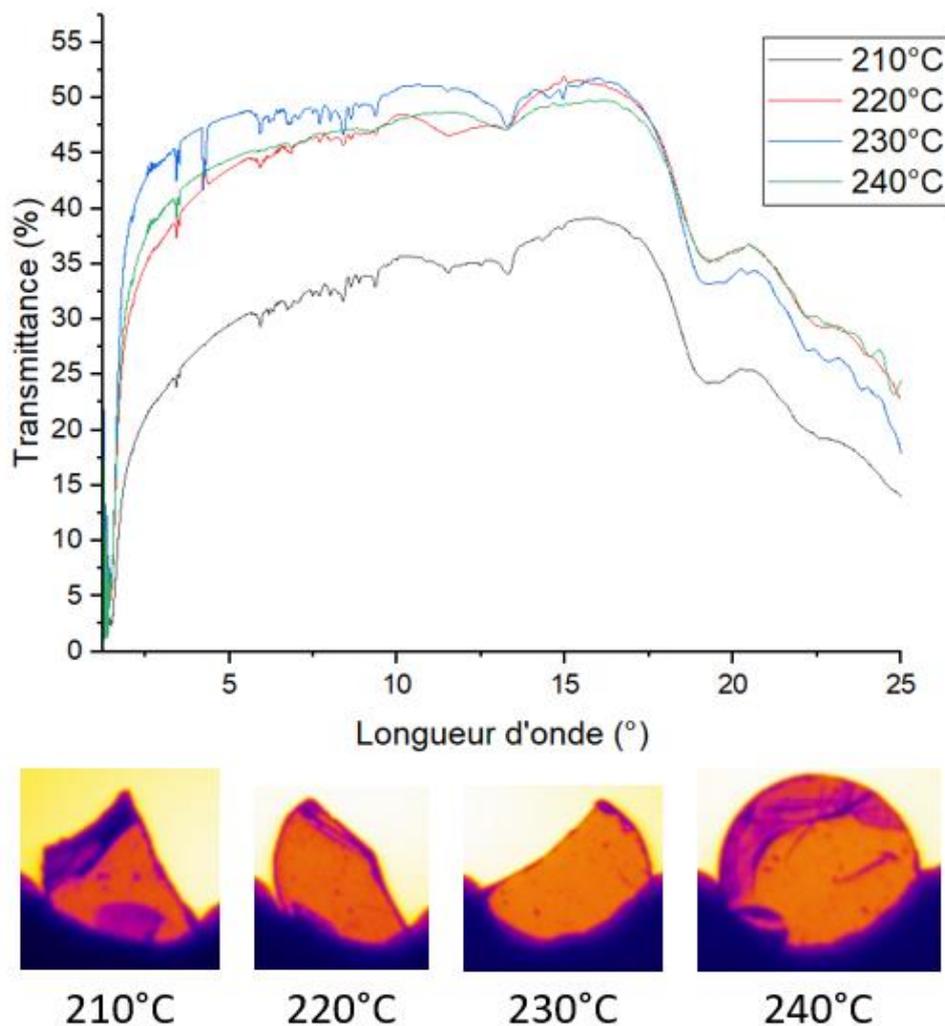


Figure 24: Transmissions et images IR de pastilles obtenues suite aux frittages de verre TGS à 210, 220, 230 et 240°C.

Une augmentation progressive de la température de 210 à 230°C permet d'améliorer la transmission IR, et s'accompagne d'une amélioration de la densité relative des échantillons (tableau 7).

Tableau 7 : Mesures des masses volumiques et densités relatives correspondantes des échantillons frittés présentant une transmission dans l'infrarouge.

Échantillon	Masse volumique (g/cm ³)	Densité relative
TGS fusion-trempe	5,35	100%
Frittage 210°C	5,22	97,6%
Frittage 220°C	5,26	98,4%
Frittage 230°C	5,31	99,2%
Frittage 240°C	5,23	97,8%

Un frittage à 240°C cause une légère diminution de transparence puis un échantillon opaque est obtenu à partir de 250°C. Cela met en évidence l'instabilité du verre et l'importance de maîtriser la température de frittage. La diminution de densité relative entre les échantillons frittés à 230°C et 240°C peut venir de la présence de lésions internes au matériau, que l'on voit à la caméra infrarouge (zones plus violettes). L'opacité de l'échantillon à 250°C a été attribuée à l'apparition de cristaux dans l'échantillon, amenant à considérer cette température comme la limite haute pour le frittage. Les essais effectués par la suite ont donc été réalisés à 230°C, cette température permettant d'obtenir la meilleure transmission et de limiter le risque de cristallisation.

Les paramètres du programme de chauffe ayant été fixés, on s'intéresse maintenant à la granulométrie de poudre à privilégier pour un frittage de qualité.

4.2 Influence de la taille de poudre.

Comme discuté dans le chapitre précédent, la taille de la poudre est un paramètre important pour la bonne réalisation du frittage. Un tamisage a été réalisé manuellement avec un tamis de 100µm pour séparer les deux populations. Les granulométries avant et après le tamisage sont présentées dans la figure 25 et les spectres de transmission après frittage à 230°C sont comparés dans la figure 26.

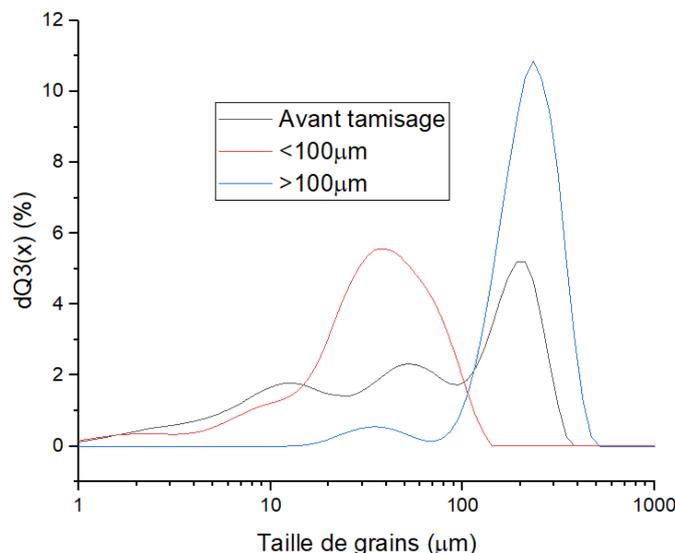


Figure 25:Granulométrie des poudres utilisées pour le frittage.

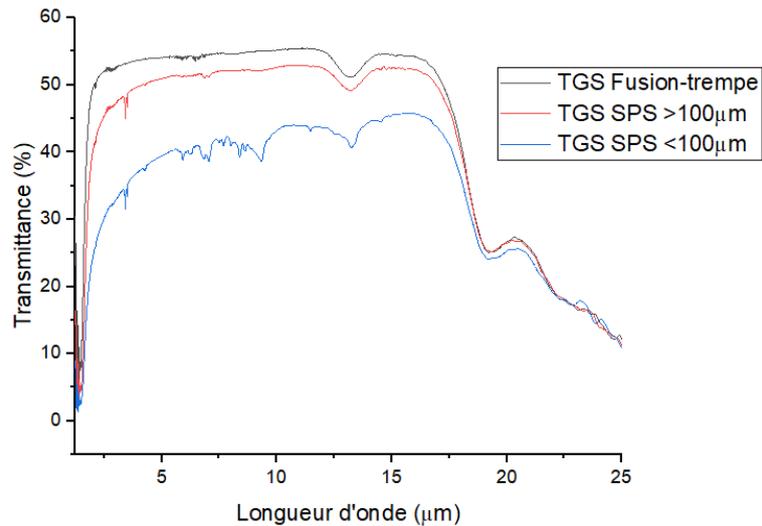


Figure 26 : Comparaison des transmissions obtenues après des frittages à l'aide de poudres de tailles inférieures et supérieures à 100 μm avec le verre TGS de base.

Ces deux échantillons présentent une densité relative supérieure à 99%. Comme attendu, les résultats sont en accord avec ceux effectués avec la composition $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ (TGG) : le frittage de la poudre fine (taille inférieure à 100μm) mène à un échantillon présentant une transmission moindre. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre de centres de diffusion sous la forme de pores et par une pollution au graphite plus importante [26]. À l'inverse, l'utilisation de la poudre grossière (d'une taille supérieure à 100μm) permet d'obtenir un échantillon avec une transmission améliorée et moins de pollution. Ces différences sont bien visibles sur les images IR (figure 27).

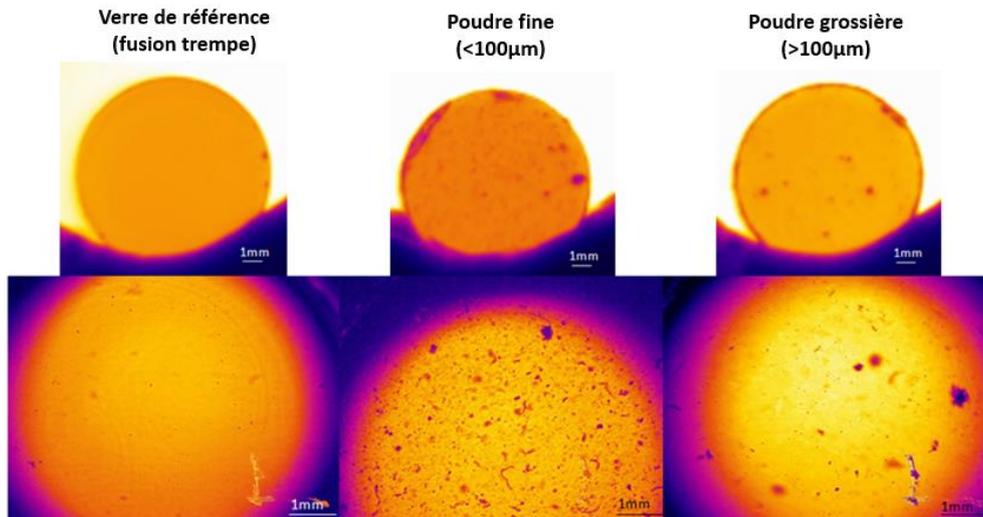


Figure 27 : Images IR de a) verre TGS de base, b) pastille obtenue en frittant la poudre fine, c) pastille obtenue en frittant la poudre grossière.

Il est donc nécessaire d'utiliser une poudre assez grossière pour réaliser un frittage de qualité. Néanmoins, les poudres obtenues suite au broyage présentent une taille plus fine, comme montré dans la figure 28.

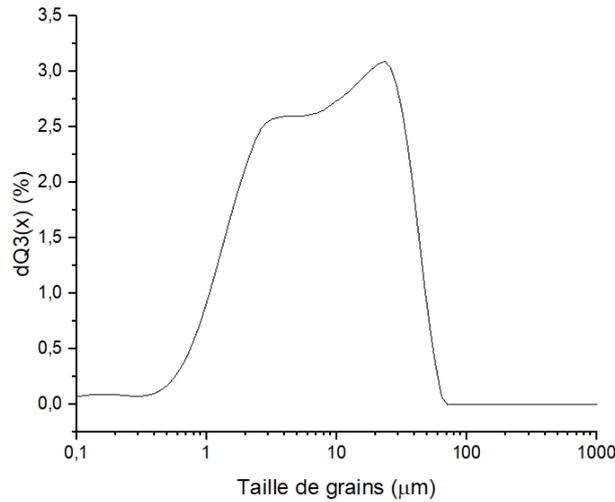


Figure 28 : Granulométrie de la poudre de verre de composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ obtenue par mécanosynthèse.

Dans cette poudre, on distingue deux populations majeures, centrées aux alentours de $3\mu m$ et $25\mu m$. Afin de pallier à ce problème, il a été proposé de réaliser un traitement préliminaire au frittage afin de faire grossir les grains ou au moins de diminuer les pores ouverts et donc les pollutions.

Deux méthodes ont été explorées : le prépastillage et l'agrégation des grains. La première consiste à réaliser un cru, c'est-à-dire à pastiller à froid sous vide la poudre fine et à la chauffer sous vide actif à la température de frittage ($230^{\circ}C$) pour fermer les pores sans appliquer de pression et en aspirant les potentielles pollutions, tels que des traces d'eau, de poussières, etc. Les pores fermés restants seront ensuite éliminés grâce au frittage à chaud. De cette manière, la pollution ne possédant pas de canaux d'accès vers le cœur de l'échantillon ne pourra y pénétrer. La mesure de transmittance de l'échantillon, résultat du frittage SPS de la pastille ainsi obtenue, est présentée en figure 29.

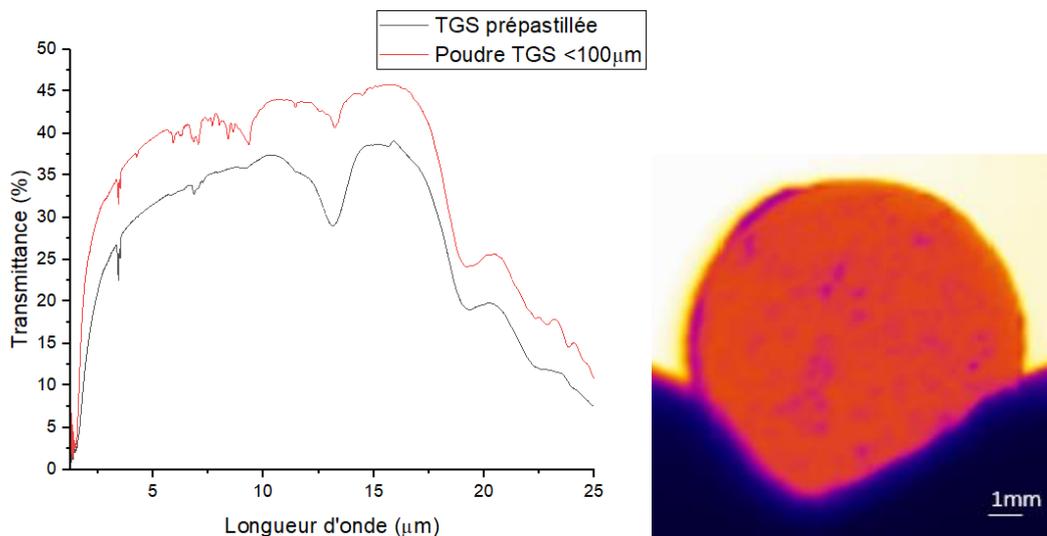


Figure 29 : Gauche : Transmittance obtenue après le frittage au SPS d'une pastille ayant été prépastillée et traitée thermiquement. Comparaison avec le résultat de frittage d'une poudre fine. Droite : image IR de l'échantillon après frittage SPS.

On parvient à obtenir une transmission, mais inférieure à celle obtenue avec de la poudre fine. De plus, l'observation à la caméra IR montre la présence de pollution. Le prépastillage à chaud et sous vide ne suffirait donc pas à fermer les pores suffisamment pour empêcher complètement l'entrée de la pollution, qui viendrait en partie du graphite des moules, dans l'échantillon. Néanmoins on note une diminution des absorptions IR liées aux impuretés de $5,8\mu\text{m}$ à $9,5\mu\text{m}$ sur le spectre de transmittance, qui correspondent à des composés organiques qui n'ont pas été identifiées. La présence importante de pores fermés avant même le début du frittage sous pression serait la cause de la diminution de la transmission.

La seconde méthode consiste à essayer d'agglomérer les grains d'une poudre fine afin de leur faire atteindre une granulométrie proche de celle des poudres grossières ($>100\mu\text{m}$), qui présentent des meilleurs résultats par frittage SPS. À cette fin, on chauffe à 230°C (température de frittage) les grains sous un flux d'azote. Ce gaz joue le rôle d'atmosphère neutre, n'étant pas réactif à cette température. L'utilisation de ce flux plutôt qu'un vide actif est préférée ici car la poudre, étant fine et non frittée, présente un risque d'être aspirée par la pompe à vide. Ce traitement a pour effet d'agglomérer la poudre en un bloc, que l'on peut briser et broyer légèrement pour obtenir une poudre de granulométrie plus importante qu'à l'origine. La figure 30 montre la granulométrie des poudres avant et après le traitement.

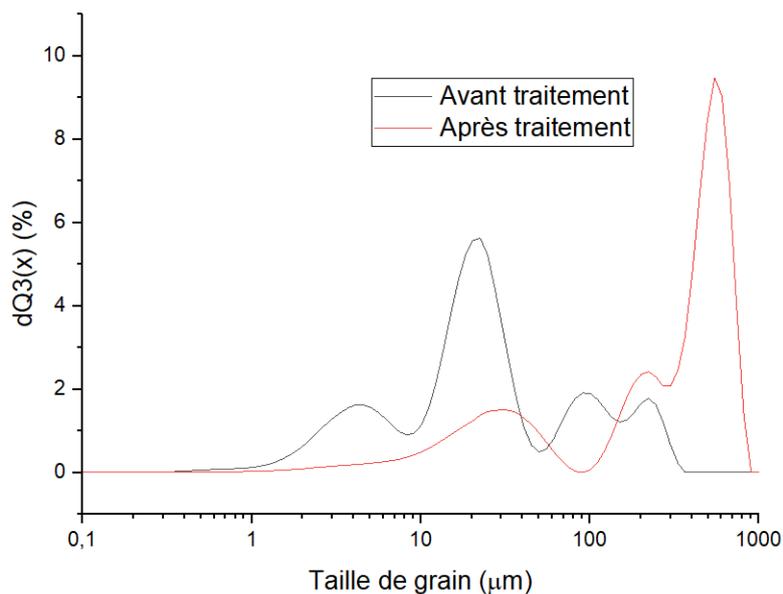


Figure 30: Granulométrie des poudres de TGS avant et après le traitement thermique à 230°C .

La poudre avant traitement contient des grains de tailles comprises entre 2 et $300\mu\text{m}$, avec la majorité aux alentours de $20\mu\text{m}$. Après le traitement, la majeure partie des grains ont une taille aux alentours de $600\mu\text{m}$. Une poudre grossière est donc obtenue grâce au traitement. Néanmoins, les échantillons frittés à partir de cette poudre sont systématiquement opaques. L'observation au MEB de la poudre a été réalisée (figure 31) pour essayer de comprendre la cause de ce phénomène.

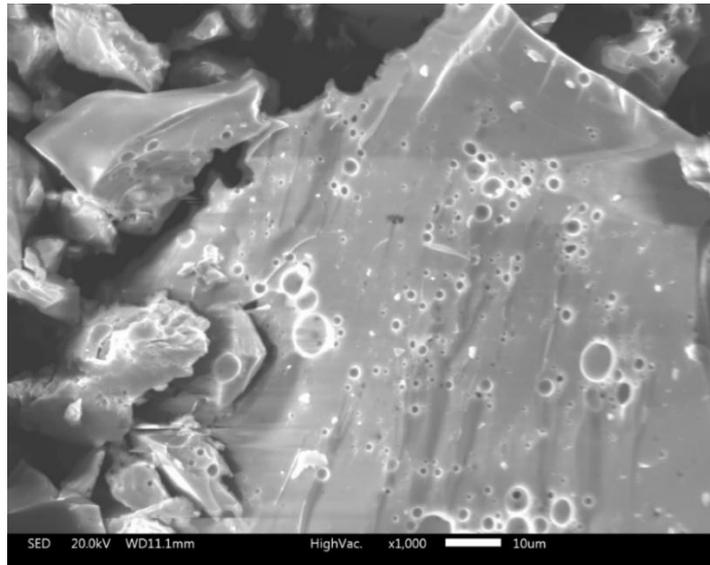


Figure 31 : Observation MEB de la poudre obtenue après le traitement thermique à 230°C.

On observe sur l'image MEB que le traitement thermique sous flux d'azote permet d'agglomérer les grains, mais crée par la même occasion un nombre important de pores. Le frittage de cette poudre produit un échantillon ayant conservé ces pores déjà présents, ce qui mène à un nombre de défauts plus élevé, qui est reflété par une faible densité relative de 93,2%.

Les deux méthodes échouent donc à corriger le problème de la poudre fine. Bien que cela ne soit pas un élément pouvant empêcher le frittage des poudres obtenues par mécanosynthèse, il limite néanmoins la qualité atteignable pour les optiques produites à partir de poudre issue de mécanosynthèse.

Les tests de frittage SPS dans la suite de cette étude sont donc réalisés avec de la poudre de verre synthétisé par fusion trempe broyé et tamisé afin de conserver la part de taille grossière (grains de taille supérieure à 100µm).

4.3 Optimisation de l'environnement de frittage

Le programme ayant été optimisé (chauffe de 40°C/min, palier à 230°C pendant 3minutes, pression de 60MPa) et la taille de poudre supérieure à 100µm ayant été fixée comme référence, le dernier paramètre pouvant affecter l'issue du frittage est l'environnement de la poudre. L'intérieur du moule et les pistons étant en contact direct avec la poudre, et le montage n'étant pas hermétiquement clos, l'ensemble de ces éléments peuvent avoir une influence importante sur le résultat du frittage, notamment en étant la cause de pollutions. Nous avons donc décidé d'ajouter des barrières de diffusion au carbone via l'ajout d'entretoise et/ou de feuille de tantale.

4.3.1 Entretoise

De la même manière qu'avec les essais du TGG, la présence d'impuretés est visible à la caméra IR. L'utilisation d'entretoises en acier d'une épaisseur de 2,4mm plutôt que les disques de Papyex® a donc été privilégiée. Les entretoises ont comme avantages

supplémentaires de se décoller plus aisément des pastilles et de donner une surface plus lisse, permettant de vérifier la présence d'une transmission même sans polissage. Ce changement est donc adopté pour la suite des expériences.

Ces nouvelles entretoises n'apportent pas de modification quant à la transmission et la contamination, ce qui nous indique que celle-ci serait radiale. Le contact avec la feuille de Papyex® tapissant l'intérieur du moule pourrait en être la cause.

4.3.2 Feuille interne de tantale

Malgré les améliorations que sont le contrôle de la taille de la poudre et l'utilisation d'entretoises en acier, la contamination est toujours présente. La feuille de Papyex® tapissant l'intérieur du moule a été considérée comme une source potentielle de pollution. D'après Bertrand et al. [26], l'utilisation d'une barrière de diffusion en tantale pour la remplacer sans exposer la poudre au graphite du moule s'avère efficace. L'utilisation d'une feuille de tantale d'une épaisseur de 0,25mm en remplacement de celle de Papyex®, en plus de l'utilisation des entretoises en acier, a donc été expérimentée.

Les frittages à 230 et 240°C, bien que permettant d'obtenir les meilleures transmissions avec une feuille de Papyex®, conduisent à l'obtention de pastilles ne présentant aucune transmission dans l'infrarouge. Comme on peut le voir sur les figures 32a et 32b, ces pastilles présentent des joints de grains encore visibles. L'augmentation jusqu'à 250°C provoque une cristallisation visible au microscope (figure 32c).

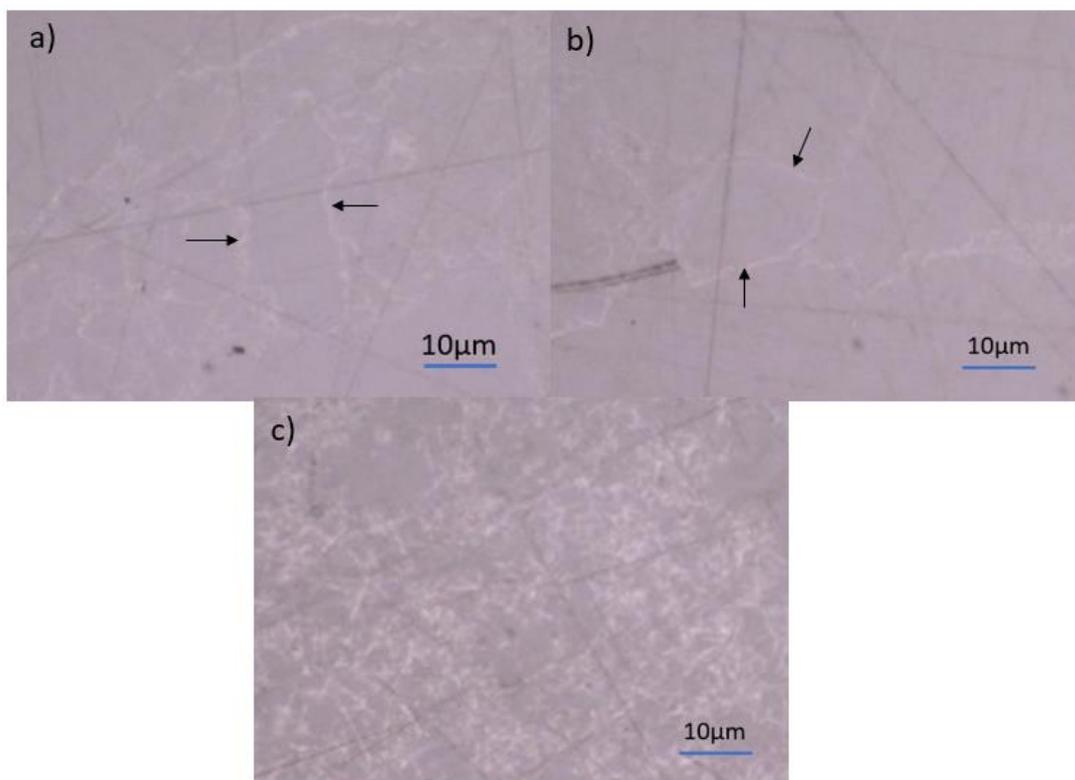


Figure 32: Images au microscope optique Keyence d'échantillons de TGS frittés en utilisant une feuille de tantale pour tapisser l'intérieur du moule. Chauffe maintenue 5 min à a) 230°C b) 240°C c) 250°C. Les flèches montrent les joints de grains.

On explique ce résultat par une conduction moindre du tantale par rapport au papyex (respectivement $50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [27], ce qui provoque une chauffe ressentie par l'échantillon et une homogénéisation de la température plus lente. Le temps de palier de 3 minutes serait donc trop court pour que l'échantillon n'atteigne réellement les conditions nécessaires à un bon frittage (230°C). La cristallisation se produit en atteignant les 250°C , en commençant sur le contour et se propageant au reste de l'échantillon, se produisant plus rapidement que le frittage, une fois initiée. Une autre possibilité est que la feuille de tantale, étant métallique, est plus rigide qu'une feuille de graphite. Cette dernière viendrait donc mieux adopter la forme des pistons, ce qui aboutit à un meilleur contact et donc une meilleure conduction du courant. Aucune solution n'a été proposée, un léger jeu ($\approx 10\mu\text{m}$) entre les pistons et la feuille interne étant nécessaire pour permettre le coulisement des pistons au cours du frittage.

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle le temps de palier est trop court pour une bonne homogénéisation de la température lorsqu'une feuille de tantale est utilisée, un essai a été effectué avec un temps de palier plus long, de 20 min. Ces conditions permettent d'obtenir une transmission mais elle est inférieure à celles obtenues en utilisant le Papyex®. La figure 33 montre la mesure de transmission IR et l'image IR de cet échantillon. On voit qu'en plus d'une transmission moindre, des contaminations sont encore visibles sur l'image IR. La poudre n'étant plus en contact direct avec le Papyex®, la seule source de pollution au cours du frittage restante à considérer est l'atmosphère dans laquelle il se produit.

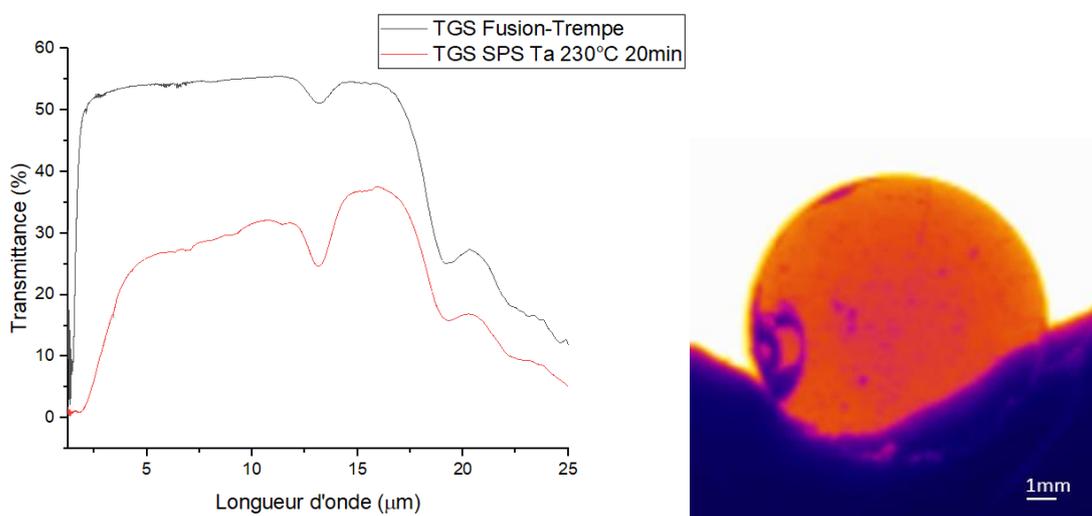


Figure 33 : Résultats de frittage avec une feuille de Tantale en augmentant le temps de palier. Gauche : Comparaison de la transmission avec la référence. Droite : Image IR de la pastille correspondante $\varnothing=10\text{mm}$.

En résumé, le tantale apparaît comme une mauvaise alternative au Papyex®. La seule solution permettant d'obtenir une transmission est d'allonger le temps de palier, ce qui va à l'encontre de l'intérêt principal du SPS. De plus, les résultats obtenus dans ces conditions sont moindres par rapport à ceux obtenus en utilisant du Papyex® et la pollution est toujours présente.

4.3.3 Atmosphère de frittage

La qualité de l'environnement de frittage a été remise en cause. Des essais ont donc été réalisés sur un second équipement SPS afin d'observer l'influence du matériel sur le résultat de frittage. Ces tests ont été effectués sur le montage SPS FUJI Model Dr Sinter SPS-2015ES placé en boîte à gants afin de mieux contrôler l'atmosphère de frittage et ainsi éviter un maximum de contaminations. Le programme a dû être adapté à l'appareil afin de reproduire les conditions ayant permis d'obtenir le meilleur frittage (palier à 230°C pendant de 3 minutes, pression de 60MPa). Ce processus consiste surtout à adapter les temps de montée en température, les temps de palier ont été gardés identiques. Néanmoins, en plus de travailler en boîte à gants, la chambre de frittage est pompée 1h sous vide secondaire, alors que le SPS hors boîte à gants n'atteint qu'un vide primaire. La comparaison des échantillons obtenus est présentée dans la figure 34.

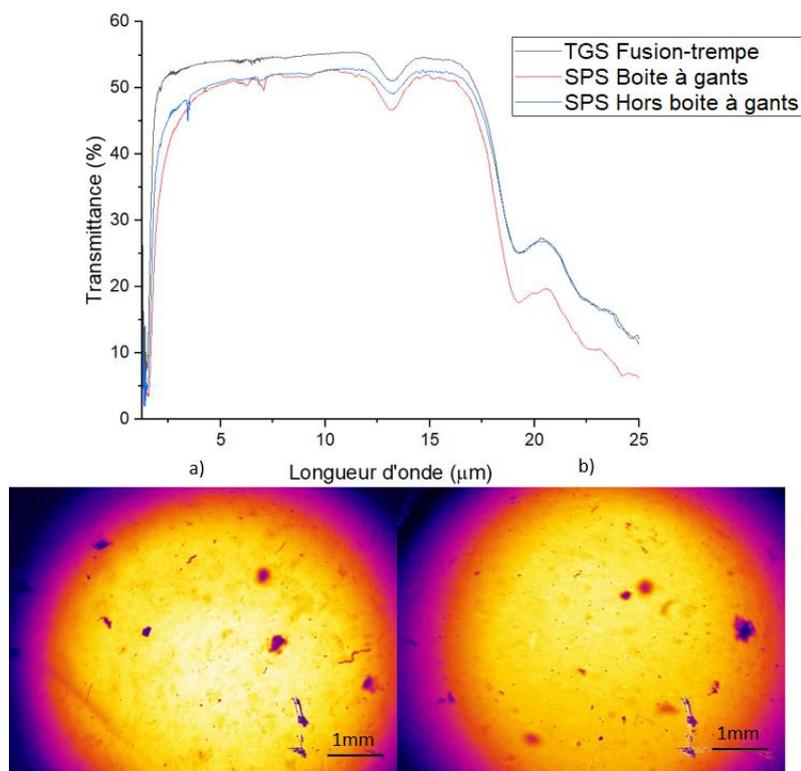


Figure 34: Comparaison des transmissions des échantillons frittés et des imageries IR des pastilles obtenues par frittage SPS en boîte à gants (a) et hors utilisation d'une boîte à gants (b).

On obtient dans les deux cas des transmissions proches de celle du verre synthétisé par fusion-trempe avant d'être broyé. Quelques absorptions parasites à 6,3 et 7 μm sont observées dans l'échantillon produit au SPS en boîte à gants, associées à des impuretés organiques. Leur source n'a pas été identifiée, mais l'hypothèse d'une légère pollution de la poudre lors de la préparation (poussière se déposant dans le moule avant la fermeture par exemple) est avancée. L'absorption à 12,8 μm correspondant à la liaison Ge-O est plus marquée dans l'échantillon fritté sur le SPS en boîte à gants et est attribuée au vieillissement de la poudre. Les images IR sont également très semblables. On observe dans les deux cas des microbulles et la présence de pollution sous la forme de taches noires.

Bien que de faibles différences au niveau du profil de transmission soit observées, ces résultats montrent que le frittage dans une atmosphère plus contrôlée (SPS en boîte à gants, vide plus important) n'apporte pas d'amélioration des propriétés optiques de l'échantillon obtenu par rapport aux essais précédents sur le SPS du laboratoire.

L'ensemble des paramètres influençant le processus de frittage ayant été considéré, la seule voie d'optimisation encore envisageable porte sur la préparation de l'échantillon, afin d'empêcher la pollution de la poudre avant qu'elle ne soit placée dans l'appareil de frittage SPS. Des précautions tels que l'ouverture de l'ampoule de synthèse et le broyage du verre en boîte à gants sont déjà respectées, mais apparaissent comme insuffisantes. Un travail sur les conditions de stockage de la poudre entre les essais devrait également être considéré, mais n'a pas été effectué dans cette étude.

Le protocole de frittage est considéré comme optimisé, tous les paramètres ayant été étudiés. Une chauffe de 40°C/min, un palier de température à 230°C pendant 3min, une pression de 60MPa pendant ce palier, l'utilisation d'entretoises en acier entre les pistons et une feuille de Papyex® couvrant l'intérieur du moule sont retenus comme les paramètres recommandés pour un frittage de poudre de verre de composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$. L'étape suivante est maintenant d'expérimenter sur la capacité d'obtenir des formes autre qu'un cylindre de diamètre 10mm.

4.4 Essais de mise en forme de lentilles

L'intérêt de la méthode de synthèse alternative couplant mécanosynthèse et frittage SPS est qu'elle ouvre la possibilité d'obtenir directement une pièce de la forme que l'on souhaite, en limitant voir éliminant les étapes de carottage et d'usinage de préforme. Afin de démontrer la faisabilité de mise en forme de poudres de composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ par frittage SPS, des essais avec différents diamètres et différentes formes ont été réalisés.

4.4.1 Changement d'échelle

Un problème rencontré avec la synthèse par fusion-trempe est la limite de taille imposée par la vitesse de trempe du fait de la faible conductivité thermique de la silice. Dans le cas de la présente composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ cette limite est de 13mm, une cristallisation se produisant au-delà.

L'utilisation du SPS permet de réaliser des pièces de tailles et de formes variables [28,29], ainsi la possibilité de fritter des pièces de dimensions supérieures à celles obtenues par fusion trempe a été explorée.

Une pièce de 20mm de diamètre, le double de celles réalisées jusqu'ici, a été obtenue. Les paramètres déterminés comme optimaux dans la partie 4.3 sont utilisés. Néanmoins, une modification du programme est nécessaire. En effet, celui-ci ne permet pas de régler la pression ressentie par l'échantillon, mais la force exercée. Avec un diamètre deux fois plus grand, donc une surface quatre fois plus grande, la force doit également être multipliée par quatre pour maintenir un niveau de pression équivalent, nécessaire à un bon frittage. Au lieu

des 5kN normalement utilisés pour obtenir une force de 60MPa, on applique donc ici une force de 20kN.

Les images IR (figure 35) montrent un aspect comparable entre un échantillon de diamètre 10mm et un de diamètre 20mm. Les images zoomées (figure 35a et 35b) dévoilent aussi une similarité des défauts observés. Ces échantillons présentent également des densités relatives proche, de 99,1% pour celui de diamètre 10mm et 98,8%, pour celui de diamètre 20mm.

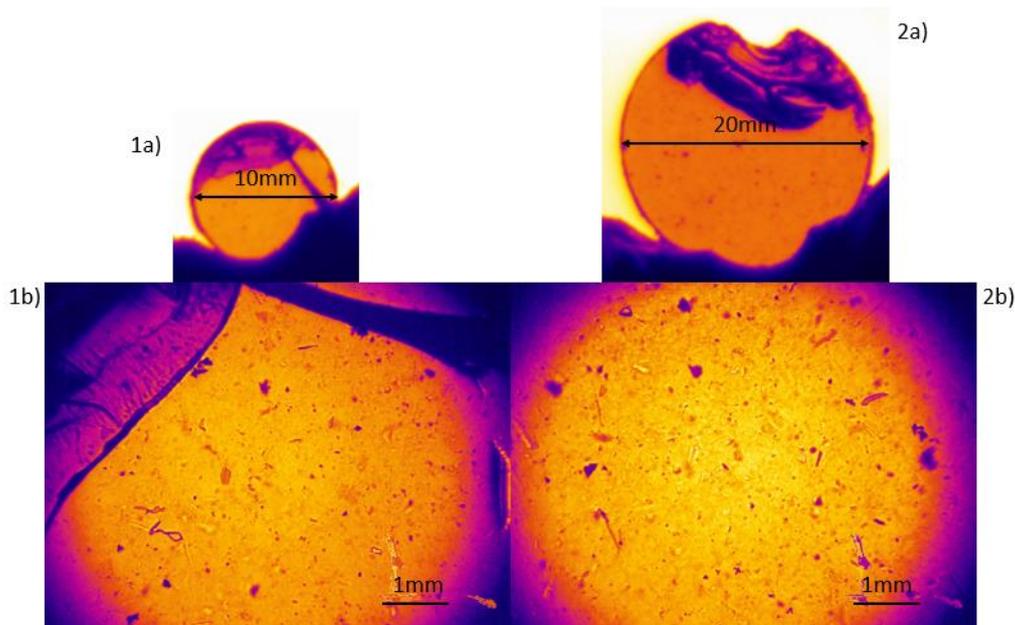


Figure 35 : Comparaison des images IR de pastilles de diamètres 1) 10mm et 2) 20mm. a) Vues générales des pastilles b) Zoom sur les pastilles correspondantes.

On démontre ainsi que la qualité de frittage obtenue sur un diamètre 10mm est transférable à une pièce frittée avec une dimension différente, à condition que les mêmes conditions soient appliquées sur la poudre.

En addition à cela, une pièce de diamètre 20mm est inatteignable avec la méthode de fusion-trempe, alors qu'aucun signe de cristallisation n'est visible sur cet essai. Cela montre un avantage non négligeable de cette méthode, elle permet de se soustraire à l'inconvénient majeur de la méthode de synthèse traditionnelle qui est la limite de taille imposée à l'échantillon produit dû à l'utilisation de la silice à faible conductivité thermique, obstacle à la production à échelle industrielle d'une composition relativement instable face à la cristallisation.

4.4.2 Mise en forme de lentilles

L'objectif est à terme d'obtenir à l'issue du frittage SPS une lentille de qualité optique. Il est donc nécessaire d'estimer le potentiel de mise en forme de la méthode. À cette fin, des entretoises de formes concave et convexe ont été utilisées, afin d'obtenir un échantillon de forme courbe. Les paramètres de frittage (temps, température, pression) utilisés sont les mêmes que pour les essais précédents à un diamètre 20mm.

Le but étant initialement de démontrer la faisabilité de la mise en forme, les premiers essais ont été réalisés avec des entretoises en aluminium, matériau facile à usiner et donc à mettre en forme pour nos tests. Tous ont menés à une forte adhérence de l'échantillon aux entretoises, rendant leur récupération en un état intact impossible. Il a été avancé qu'une différence du coefficient de dilatation thermique trop importante entre le matériau des entretoises et le verre pourrait être à la source de cette adhérence systématique. En effet, lors du refroidissement, la différence de contraction des matériaux causerait l'apparition de vides en divers points.

La solution proposée a été de chercher un matériau présentant une valeur de coefficient de dilatation thermique proche de celle de notre verre. Celui choisi a été l'acier 310S (acier avec une teneur en carbone de 0,08%). Les coefficients de dilatation des matériaux considérés sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Comparaison des coefficients de dilatation du TGS et des matériaux utilisés pour les entretoises.

Matériau	Coefficient de dilatation (K^{-1})
TGS	$17 \cdot 10^{-6}$
Aluminium	$23 \cdot 10^{-6}$
310S	$15-17 \cdot 10^{-6}$

L'utilisation de ces nouvelles entretoises a permis d'obtenir des échantillons frittés intacts, présentant une bonne transmission à la caméra IR (figure 36b). Des points noirs correspondant à des impuretés sont néanmoins encore visibles. La mesure de transmittance n'a pas été réalisée, celle-ci nécessitant un échantillon présentant des surfaces planes parallèles pour la mesure.

L'observation au microscope Keyence permet d'observer une reproduction des défauts des surfaces des entretoises sur les surfaces de l'échantillon (figures 36a et 36b).

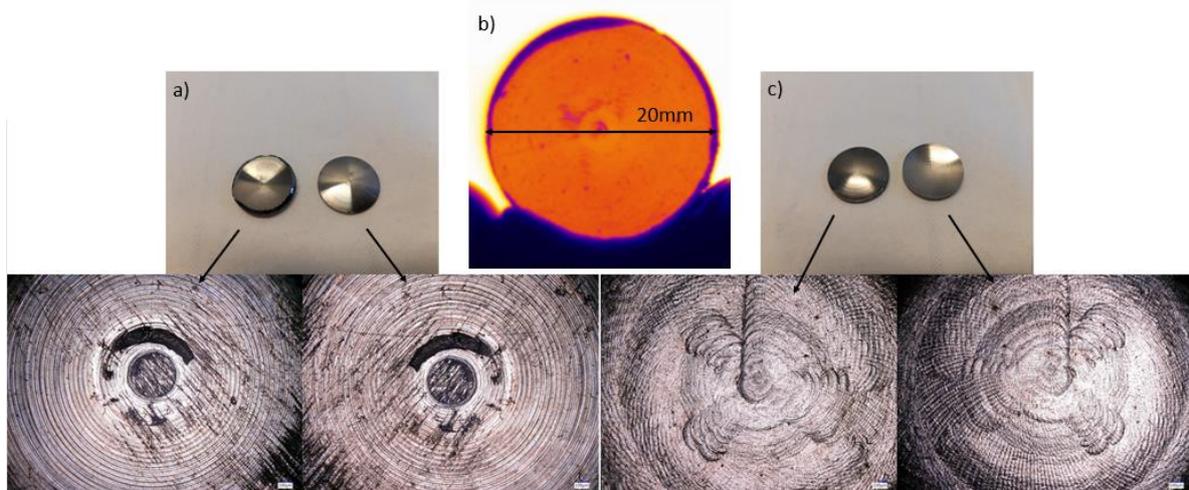


Figure 36: Échantillon obtenu par frittage de poudre SPS avec des entretoises concave et convexe. a) comparaison des surfaces entretoise convexe/échantillon b) image IR de l'échantillon c) comparaison des surfaces entretoise concave/échantillon.

Ce résultat est encourageant, la question de la qualité de la surface obtenue à terme du frittage étant un point important pour l'application souhaitée.

Comme dit précédemment, l'objectif visé est d'obtenir des lentilles fonctionnelles, donc présentant une qualité de surface suffisante, c'est-à-dire une rugosité de 5\AA à 50\AA selon le niveau de finition demandé[30]. Les échantillons obtenus présentent des surfaces striées, qui correspondent au schéma présent sur les entretoises, créées lors de l'usinage. Il a donc été jugé utile d'estimer avec quelle fidélité les détails des entretoises sont reproduits sur l'échantillon de verre.

A cette fin, le microscope Keyence a été utilisé. Celui-ci propose comme fonction la modélisation 3D d'un échantillon observé, avec une précision de l'ordre de $0,01\mu\text{m}$.

Cette observation est réalisée en fixant une hauteur maximale et minimale sur un échantillon. L'appareil parcourt cette gamme en cherchant les hauteurs où un focus est atteint localement. En cartographiant ainsi le champ choisi, une vue 3D est réalisée.

En comparant les profils des sections correspondantes sur les entretoises et le verre, on peut vérifier la concordance des sillons et surélévations présents en surface. Les mesures effectuées sur l'entretoise concave et son empreinte sur la pastille obtenue sont présentées dans la figure 37.

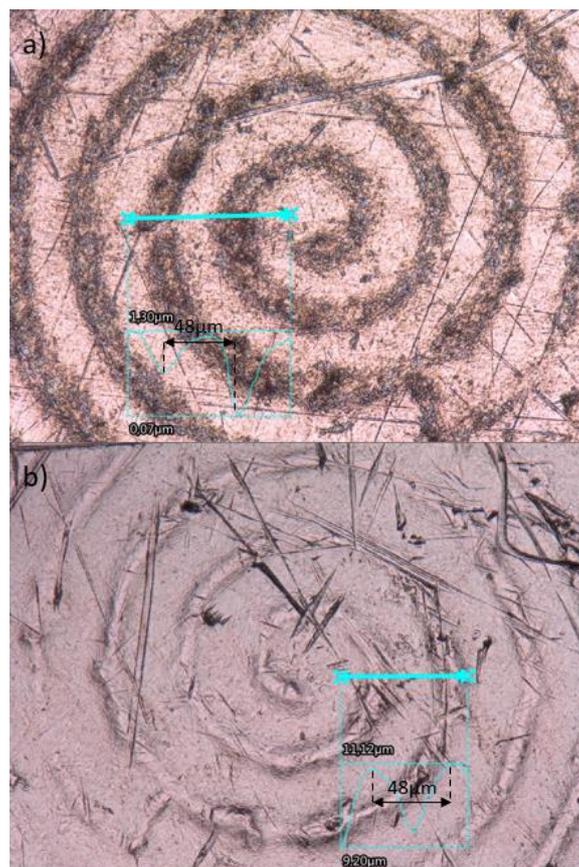


Figure 37: Images au microscope Keyence de a) entretoise b) pastille frittée.

La profondeur des sillons sur l'entretoise est de $1,30\mu\text{m}$, avec un écart entre chaque de $48\mu\text{m}$. En comparaison, les surélévations sur la pastille font $1,72\mu\text{m}$, avec un écart de $48\mu\text{m}$

également. La reproduction du motif est donc d'une grande fidélité. On peut attribuer la différence de hauteur à la différence de coefficient de dilatation entre les deux matériaux.

Ce résultat est encourageant quant à la possibilité de réaliser le frittage et la mise en forme en une seule étape grâce au SPS. La qualité de surface obtenue dépendant de celle de l'entretoise utilisée, un soin particulier doit donc être porté à celle-ci. Un polissage supplémentaire pourrait néanmoins rester nécessaire pour atteindre une rugosité inférieure à 50Å.

Le travail réalisé jusqu'ici ouvre la voie à la production de lentilles IR à indice de réfraction élevé par frittage de poudre de verre, plutôt que par l'usinage de préforme suivi de leur moulage. Malgré les progrès réalisés par rapport à la méthode de frittage pour améliorer la transmission, un certain nombre d'impuretés récurrentes sont toujours présentes. Leur identification pourrait permettre d'en trouver la source.

5 Identification des impuretés

L'identification des impuretés résiduelles est une étape importante et nécessaire pour une amélioration continue du processus. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour tenter de mieux comprendre leur nature et leur origine.

5.1 Microscopie électronique en transmission

Le Microscope Electronique en Transmission (MET) est une méthode d'observation d'échantillon mince. Comme le MEB, l'échantillon est bombardé d'électrons, mais ceux-ci sont ici récupérés après avoir traversé l'échantillon. Il est donc indispensable d'avoir des échantillons très fin (quelques nanomètres d'épaisseur). Cette méthode permet d'observer la diffraction de ces électrons, permettant d'obtenir des informations sur la structure de la surface étudiée, et donc de mettre en évidence des éléments cristallins. L'observation au MET a été réalisée sur notre composition ($Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$) pour mettre en évidence les cristaux de GeTe et faire la recherche d'éventuelles phases cristallines supplémentaires.

Un échantillon fritté à partir de poudre obtenue par mécanosynthèse a été utilisé pour cette observation. L'échantillon est préparé en étant broyé dans de l'éthanol anhydre. Une goutte de la solution ainsi obtenue est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone troué, et le surplus est aspiré. L'appareil utilisé est un MET Jeol JEM 2100 HR. Une source d'électrons en LaB_6 et une tension d'accélération de 200kV sont utilisées, afin d'augmenter la netteté des images obtenues. Cette tension étant importante, on utilise un spot plus faible pour contrebalancer ce paramètre afin de limiter la dégradation de l'échantillon.

L'observation de cette composition est difficile. La poudre après broyage reste trop épaisse pour permettre aux électrons de la traverser. De plus, la focalisation du faisceau cause une rétractation de l'échantillon sous forme de goutte (figure 38), bloquant la transmission.

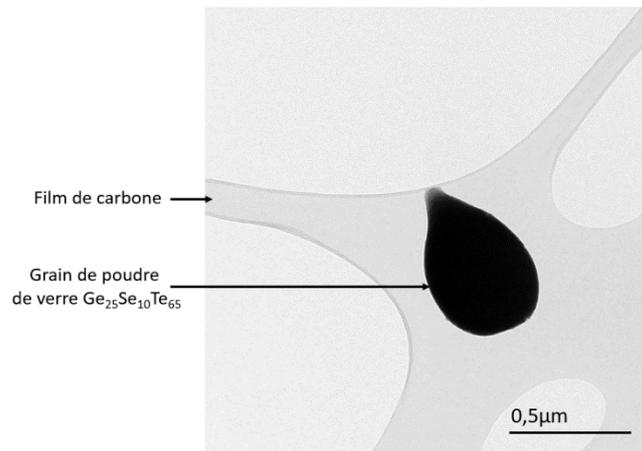


Figure 38 : Observation au MET d'un échantillon TGS obtenu par mécanosynthèse après focalisation du faisceau.

Seule l'observation sur les bords des grains, sans focalisation importante du faisceau, peut être réalisée. Cela a pour conséquence de limiter la zone de recherche, et diminuer la précision des observations effectuées.

Malgré cela, des zones cristallisées ont été identifiées dans l'échantillon. Les images, les traitements Fast Fourier Transformation (FFT) et mesures EDS dans les zones ciblées sont présentées dans la figure 39. La FFT permet de mettre en évidence la diffraction des électrons et d'obtenir des informations sur le cristal observé, telles que les distances interréticulaires, l'organisation de la structure, etc.

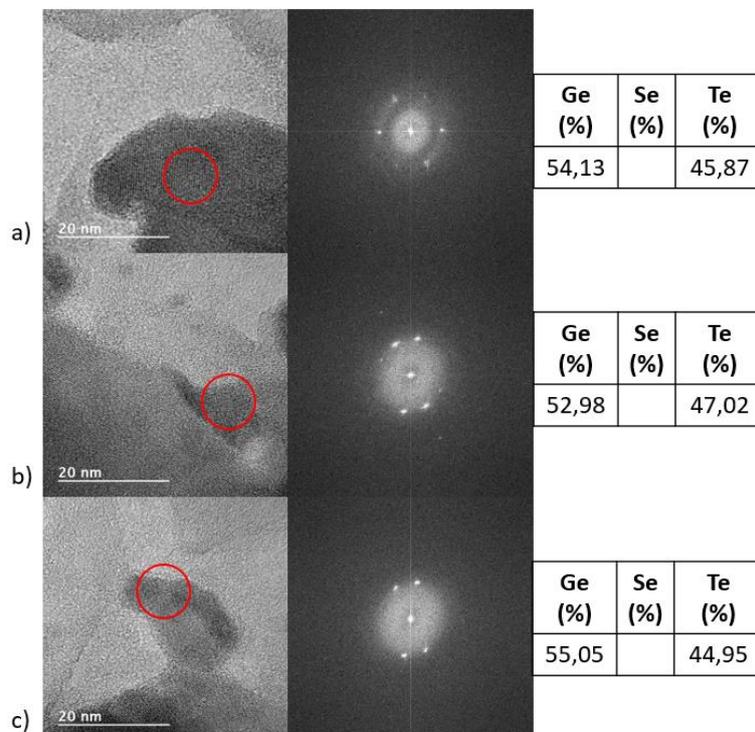


Figure 39: Images MEB de poudre frittée à partir de TGS obtenues par mécanosynthèse, FFT et mesure EDS des zones correspondantes.

Les résultats de l'EDS, démontrent que tous les cristaux observés correspondent à GeTe, aucune autre phase n'a été constatée. De par les limites imposées par la composition TGS, du

fait de sa sensibilité au faisceau (seulement les bords observables, focalisation limitée), il est possible que d'autres types de cristaux soient présents mais non observables ici. Ce résultat va dans le sens des conclusions faites précédemment sur la mécanosynthèse, où des pics de diffraction sont visibles à son terme. Néanmoins cette cristallisation pourrait également être attribuée à la mesure.

5.2 Observation directe au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

On a considéré jusqu'ici que les impuretés qui apparaissent sous forme de points noirs correspondent à des composés carbonés piégés dans la matrice. Afin de vérifier cette hypothèse, un morceau de verre fritté a été sélectionné et poli de manière à ce qu'une de ces impuretés apparaisse en surface de l'échantillon, comme montré dans la figure 40.

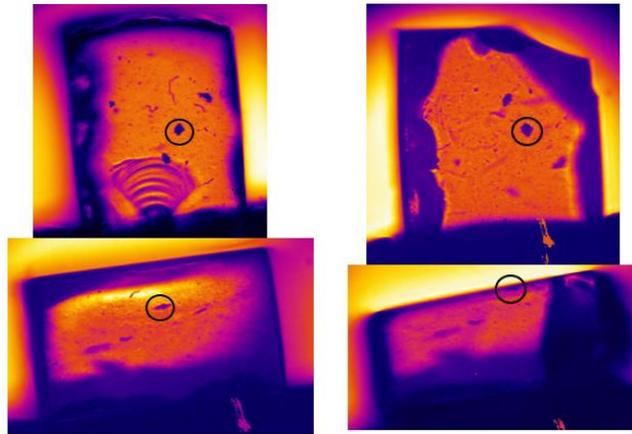
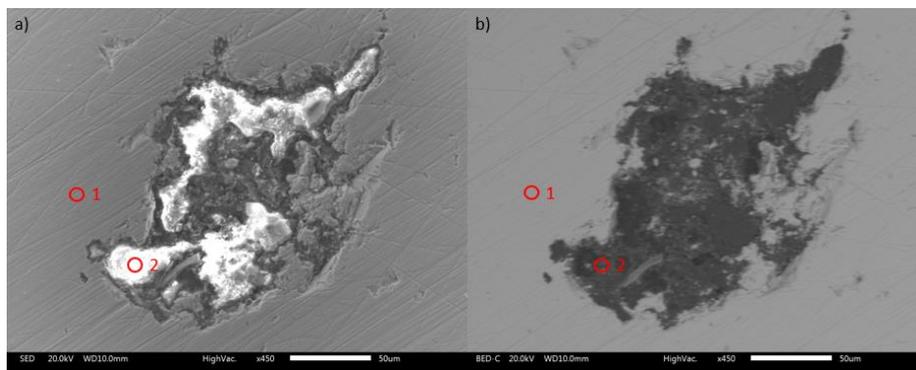


Figure 40 : Gauche : échantillon de face et de côté avant d'être poli. Droite : échantillon de face et de côté après polissage. L'impureté ciblée pour apparaître en surface est encerclée en noir.

Une fois l'impureté exposée, l'observation au MEB ainsi qu'une analyse EDS ont été possibles. La figure 41 montre les images obtenues, ainsi que les résultats de l'analyse EDS en différents points.



Zone	Ge(%)	Se(%)	Te(%)	C(%)	O(%)	Ca(%)
1	23	9	68			
2*	1			56	31	9

Figure 41 : Haut : Images MEB d'une impureté présente dans un échantillon de TGS fritté par SPS. a) image par électrons rétrodiffusés. b) image par électrons secondaires. Bas : Tableau des résultats de l'analyse EDS aux points correspondant. * : contient également des traces (<1%) de Na, Si, S, Cl, Fe et Se. L'erreur sur la mesure est de $\pm 0,5\%$.

Le point 1 permet de confirmer que la pastille obtenue correspond bien à la composition initiale, $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$. On remarque un léger déséquilibre en faveur du Te. L'intérêt d'avoir accès aux images à partir des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés est d'avoir des informations complémentaires : les électrons secondaires donnent plus d'informations sur le relief de la zone observée, les électrons rétrodiffusés donnent une information sur le poids relatif des éléments, un élément plus lourd apparaissant plus claire qu'un élément léger. La figure 41a met en évidence un relief dans le défaut exposé. Cette zone qui apparaît en blanc (composition mesurée au point 2 par l'EDS) correspond à une contamination de composés organiques. Cela est confirmé par la figure 41b qui montre cette zone plus sombre, donc avec des éléments plus légers que le reste de la surface de l'échantillon. Ces résultats confirment l'hypothèse initiale que ces points noirs observables à la caméra IR correspondent à une pollution organique. Cela n'en donne néanmoins pas l'origine. Les spectres IR de plusieurs sources potentiels de pollution organique ont donc été comparés aux absorptions des spectres des pastilles frittées.

5.3 Analyse par spectre infrarouge de polluants potentiels

Plusieurs hypothèses de sources de pollution potentielles en dehors du Papyex® ont été envisagées pour expliquer les absorptions observées. Celles-ci sont de causes principalement externes, telles que l'huile de la pompe à vide et la graisse servant à lubrifier le déplacement du piston.

Afin d'obtenir leurs absorptions respectives, des pastilles à base de KBr transparentes dans l'IR ont été utilisées. Quelques gouttes des polluants cités ont été mélangées à de la poudre de KBr, matériau transparent dans le LWIR, puis le mélange a été pastillé sous forme d'une pastille fine ($\approx 100\mu\text{m}$). La mesure de transmittance de celle-ci permet d'obtenir les absorptions spécifiques liées à ces composés. La valeur d'absorption du KBr est ajoutée afin d'obtenir la transmittance réelle des composés (figure 42).

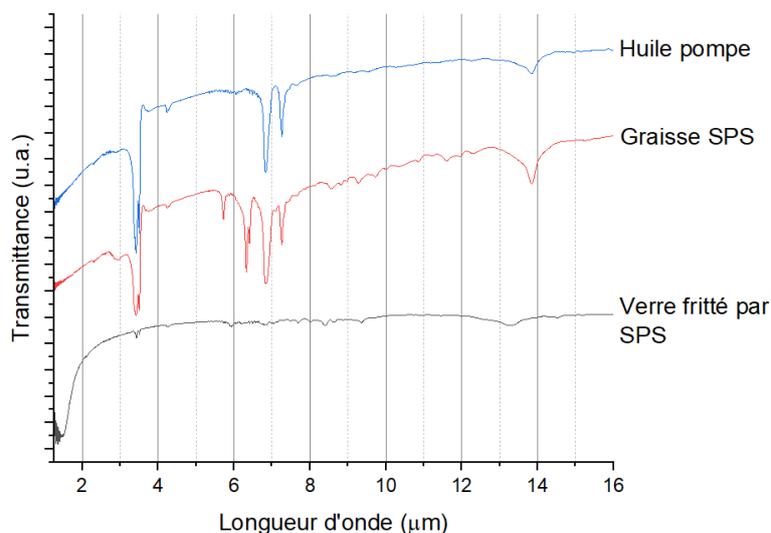


Figure 42 : Comparaison des absorptions de pastille de KBr avec de l'huile de pompe et de la graisse de SPS avec le spectre de pastille frittée au SPS.

L'absorption récurrente à $3,5\mu\text{m}$ est habituellement attribuée au CO_2 . Étant particulièrement prononcée pour les échantillons contenant de l'huile et de la graisse, on l'attribue également aux liaisons C-O que ces composés peuvent contenir. On remarque que les autres absorptions correspondent avec une partie de la gamme $5,9-9,5\mu\text{m}$, qui est la gamme qui correspond aux impuretés visibles dans nos échantillons frittés. Néanmoins elles n'en couvrent pas la totalité. Il est donc possible que ces sources de pollution soient en partie responsables des impuretés présentes dans le verre fritté. Certaines absorptions ne sont néanmoins pas attribuées. D'autres sources de pollution non identifiées sont donc existantes. Il est ardu d'identifier avec précision les molécules causant ces absorptions, car la gamme dans laquelle elles se trouvent ($7-8,5\mu\text{m}$) correspond à des liaisons de types C-O, C-N, ou encore C=C, qui sont omniprésentes dans un grand nombre de molécules organiques.

6 Conclusion

Du fait de la difficulté à obtenir une poudre amorphe sans cristallisation parasite du GeTe avec la composition précédente (TGG), le choix a été fait de chercher une nouvelle composition possédant des propriétés en adéquation avec celles recherchées. Celles-ci sont principalement les propriétés thermiques typiques d'un verre, telles que la T_g et la T_x , ainsi qu'une fenêtre de transmission adéquate ($8-14\mu\text{m}$) et enfin un indice de réfraction le plus élevé possible ($n > 3$). La recherche a été menée dans le système Ge-Se-Te, déjà connu pour ces propriétés optiques. Le choix de ce système a été motivé par le fait de devoir s'affranchir du gallium, qui bien qu'étant une aide à la réaction chimique, est également une gêne pour la manipulation de la poudre en collant fortement aux parois du bol de broyage (cf. chapitre 2). Le système sélectionné fait fi de cet inconvénient, tout en conservant l'idée d'avoir un élément stabilisant le verre de base GeTe_4 , ici le sélénium. Un équilibre doit néanmoins être trouvé, un ajout trop important de sélénium ayant un impact négatif sur les propriétés optiques, notamment l'indice de réfraction, mais un ajout trop faible ne stabilisant pas suffisamment le verre, qui devient sensible à la cristallisation. Le verre sélectionné suite à une recherche bibliographique est le verre de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ (TGS). Celui-ci possède le meilleur compromis entre les propriétés décrites précédemment. Une caractérisation complète de ce verre a été réalisée, afin de déterminer s'il peut être utilisé pour fabriquer des lentilles IR. Les propriétés thermiques caractéristiques (T_g , T_x), la transmission optique, l'indice de réfraction, la masse volumique, les propriétés mécaniques (Module de Young, module de cisaillement, coefficient de Poisson, dureté, ténacité) et la conductivité thermique ont ainsi été déterminés.

Des essais de mécanosynthèse ont été réalisés avec les paramètres expérimentés sur la composition précédente, le verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ (TGG). Le premier essai a mené à l'apparition de GeTe cristallin, résultat similaire à celui obtenu avec le TGG. Ce résultat est néanmoins obtenu avec un temps de broyage plus important, probablement lié à l'absence de Ga. Cette apparition a initialement été attribuée à une augmentation de la température lors du broyage, liée aux chocs des billes entre elles et avec le bol.

Afin d'essayer de pallier à ce problème, un second essai en appliquant un temps de refroidissement plus long a été réalisé. Cela n'a néanmoins eu aucun effet sur le résultat obtenu. On pense donc que cela est lié à une réaction parasite conduisant à la formation d'une phase de GeTe.

Au cours de ces expérimentations, il a été observé que le broyage de 1hd'un verre de même composition obtenu par fusion-trempe avec des paramètres identiques à ceux utilisés pour la mécanosynthèse mène à une cristallisation de GeTe similaire. Suite à cette observation, d'autres paramètres ont pu être expérimentés en broyant du verre synthétisé par fusion-trempe afin d'observer le résultat que l'on s'attendrait à obtenir en réalisant le processus de mécanosynthèse entier avec ces mêmes paramètres. Cette méthode permet un gain de temps important.

En étudiant l'influence de la vitesse de rotation, nous avons constaté qu'une diminution de cette dernière permet de ralentir l'apparition de GeTe, mais ne parvient pas à la prévenir. La mécanosynthèse nécessitant un temps important pour arriver à une amorphisation de l'ensemble des précurseurs, cette solution n'est pas viable.

Le passage de l'usage de billes de 20mm à des billes de 10mm n'apporte aucune modification. Cela tient au fait que l'utilisation de billes de plus petits diamètres mais en plus grande quantité (pour conserver le ratio billes/poudre) conduit à des chocs plus faibles énergétiquement mais plus nombreux, et donc un transfert d'énergie potentiellement équivalent.

Au terme de ces essais, il a été établi que la modification des paramètres de broyage n'a que peu d'influence sur le résultat final d'amorphisation. Le problème vient de la composition du verre, trop sensible à la cristallisation. Une étude approfondie du système sera donc réalisée dans le chapitre suivant pour tenter de palier à cet inconvénient.

Une étude du frittage par SPS de la composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ a également été menée en parallèle. Divers paramètres ont été optimisés. Une température de frittage optimal de 230°C a été déterminée. Afin de vérifier les résultats obtenus sur le TGG, la poudre a également été tamisée avec un tamis de 100 μ m, puis les deux poudres obtenues frittés séparément. On observe encore une amélioration de la transmission avec la poudre grossière, et une dégradation pour la poudre fine. Cette différence est à nouveau attribuée à la quantité de pollution présente dans le verre final. La poudre obtenue par mécanosynthèse ayant une granulométrie inférieure à 100 μ m, des solutions ont été recherchées. Les essais pour modifier la taille de la poudre avant le frittage, ou pour limiter l'intégration de pollutions en fermant un maximum de pores avant le frittage se sont révélés infructueux. L'optimisation de l'environnement de frittage, contenant principalement du Papyex® et graphite a été étudié. L'utilisation des entretoises en acier s'est révélée, pour cette composition aussi, d'un impact mineur sur la qualité du frittage. La pollution pénétrerait donc majoritairement dans l'échantillon de manière radiale. Les entretoises permettent

néanmoins un démoulage plus facile, car ayant une adhérence moindre sur les pastilles. Leur utilisation a donc été considérée préférable.

L'usage d'une barrière de diffusion en tantale dans le moule a été mis en place pour limiter la pollution des échantillons latéralement. Néanmoins, cela a pour conséquence d'augmenter le temps nécessaire à l'homogénéisation de l'échantillon, et produit des pastilles de moindre qualité. On associe ce problème à une moins bonne conductivité thermique du tantale par rapport au Papyex®, limitant la transmission de la chaleur à la poudre durant le frittage. Une seconde explication proposée est un moins bon contact entre les différences pièces dû à la rigidité de la feuille de tantale utilisée. De plus, des inclusions sont toujours présentes dans les échantillons, ce qui montre que la barrière n'est pas efficace.

L'environnement de l'enceinte dans laquelle le frittage est réalisé a été proposé comme une éventuelle source de pollution. Des essais de frittage sur un second appareil SPS, placé en boîte à gants et capable de créer un vide secondaire, ont été effectués pour vérifier cette hypothèse. Les pastilles produites ainsi présentent des propriétés optiques et un niveau de pollution équivalents à celles obtenues au laboratoire. Il a donc été jugé que la pollution encore présente ne vient pas du protocole de frittage, mais de la préparation de l'échantillon.

Afin de juger l'intérêt de cette méthode pour la production de lentilles, en combinant en une étape frittage et mise en forme, des essais ont été réalisés afin d'obtenir des échantillons de taille et de forme variables. La taille des pastilles peut être augmentée, avec pour seules conditions de modifier la force appliquée lors du frittage pour maintenir une pression de 60MPa, et qu'une bonne homogénéisation de la température soit atteinte. On peut ainsi atteindre avec le TGS des pastilles d'un diamètre allant jusqu'à 20mm sans apparition de cristallisation, alors que la synthèse par fusion-trempe nous limite à un diamètre de 13mm.

Enfin, des essais avec des entretoises concaves et convexes ont été effectués, pour expérimenter la mise en forme. L'importance de l'écart de coefficient de dilatation entre le matériau fritté et l'entretoise est identifiée comme un paramètre critique pour obtenir un échantillon intact. Les surfaces de ces échantillons ont également été analysées. Elles montrent une bonne reproduction des motifs présents sur les entretoises liées à leur usinage. L'amélioration de la surface des entretoises pourrait permettre, à terme, d'obtenir des échantillons de rugosité compatible avec une utilisation direct ($<50\text{\AA}$) ou avec un faible polissage.

Malgré les améliorations du procédé de frittage, des impuretés restent présentes dans le verre, aussi bien après la mécanosynthèse qu'après le frittage SPS. Une analyse au MET a été réalisée afin de les identifier. Néanmoins, le verre étant très sensible au faisceau d'électrons focalisé, la recherche a été limitée aux bords des grains et avec une focalisation faible. Des cristaux de GeTe ont néanmoins pu être observés à nouveau, mais aucune autre phase supplémentaire.

Un des points noirs visibles lors de l'observation à la caméra IR a été exposé en polissant un échantillon, puis observé au MEB. Il apparaît que ces défauts sont constitués d'éléments organiques piégés dans le verre. Cela est en accord avec les hypothèses formulées jusqu'ici, néanmoins l'explication de leur présence malgré les différentes mesures mises en place reste inconnue. En étudiant les absorptions IR de différentes sources potentielles dans la machine SPS, telles que la graisse ou l'huile, il a été montré qu'ils correspondent avec une partie des absorptions qui apparaissent régulièrement lors des frittages. Il est possible donc qu'ils soient une partie du problème, mais une autre source reste indéterminée.

Suite à l'étude du verre $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$, une bonne maîtrise du processus de frittage SPS est atteinte, avec la possibilité d'obtenir des pastilles frittées de bonne qualité, de différentes formes et dimensions, bien que des pollutions résiduelles soit encore présentes. Cette technique fonctionnant avec du verre synthétisé par fusion-trempe puis broyé, pourrait permettre de valoriser les chutes de verres produites lors de l'usinage des préformes dans la production à une échelle industrielle. Ces pertes sont estimées entre 30 et 40% de la masse de verre produite après la trempe. La possibilité de produire des lentilles transparentes dans l'infrarouge, même de qualité un peu moindre, à partir de cette matière représenterait donc un véritable atout économique.

Malgré cela, le procédé de mécanosynthèse, part critique de la voie de production que l'on cherche à développer, se bute à nouveau à l'apparition de GeTe durant son déroulement. Il a été démontré ici que la variation des paramètres de broyage n'a pas d'influence sur la formation et croissance de cristaux. La composition semble donc être le problème prépondérant. Afin de mieux comprendre ce phénomène, il a été décidé de réaliser une étude exploratoire sur l'effet de la mécanosynthèse sur diverses compositions du système Ge-Se-Te, avec pour espoir d'en identifier certaines qui contourneraient cet obstacle. Cette étude est présentée dans le chapitre suivant.

7 Bibliographie

- [1] S. Mauriceon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. J. Faber, P. Lucas, X. H. Zhang, and J. Lucas, "Selenium modified $GeTe_4$ based glasses optical fibers for far-infrared sensing" *Optical Materials* **33**, 660–663 (2011).
- [2] M. Ghayebloo, M. Tavoosi, and M. Rezvani, "Compositional modification of Se-Ge-Sb chalcogenide glasses by addition of arsenic element" *Infrared Physics & Technology* **83**, 62–67 (2017).
- [3] J. Cui, H. Zhang, L. Liu, Y. Xu, X. Xiao, M. Li, W. Ma, and H. Guo, "The influence of different antimony content in Ga-As-Sb-S chalcogenide glass system: Modification of physical & spectroscopic properties and fiber forming ability" *Ceramics International* **48**, 25756–25763 (2022).
- [4] "La réglementation REACH," <https://www.ecologie.gouv.fr/reglementation-reach>.
- [5] D. J. Sarrach, J. P. De Neufville, and W. L. Haworth, "Studies of amorphous Ge-Se-Te alloys (I): Preparation and calorimetric observations" *Journal of Non-Crystalline Solids* **22**, 245–267 (1976).
- [6] J. P. deNeufville, "Chemical aspects of glass formation in telluride systems" *Journal Non-Crystalline Solids* **8–10**, 85–105 (1972).
- [7] J. Pries, S. Wei, F. Hoff, P. Lucas, and M. Wuttig, "Control of effective cooling rate upon magnetron sputter deposition of glassy $Ge_{15}Te_{85}$ " *Scripta Materialia* **178**, 223–226 (2020).
- [8] S. Mauriceon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. J. Faber, X. H. Zhang, W. Geliesen, and J. Lucas, "Te-rich Ge–Te–Se glass for the CO_2 infrared detection at $15\mu m$ " *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**, 2074–2078 (2009).
- [9] S. Mauriceon, C. Boussard-Plédel, J. Troles, A. J. Faber, P. Lucas, X. H. Zhang, J. Lucas, and B. Bureau, "Telluride Glass Step Index Fiber for the far Infrared" *Journal of Lightwave Technology* **28**, 3358–3363 (2010).
- [10] X. Peng, L. Jiang, G. Li, Y. Yuan, Y. Wang, S. Dai, N. Zhang, J. Su, P. Yang, and P. Zhang, "Fabrication and characterization of multimaterial $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}/As_2S_3$ chalcogenide fiber with a high value of the numerical aperture" *Journal of Non-Crystalline Solids* **525**, 119690 (2019).
- [11] S. Zhang, X. Zhang, M. Barillot, L. Calvez, C. Boussard, B. Bureau, J. Lucas, V. Kirschner, and G. Parent, "Purification of $Te_{75}Ga_{10}Ge_{15}$ glass for far infrared transmitting optics for space application" *Optical Materials* **32**, 1055–1059 (2010).
- [12] L. Calvez, H. L. Ma, J. Lucas, and X. H. Zhang, "Glasses and glass-ceramics based on $GeSe_2$ – Sb_2Se_3 and halides for far infrared transmission" *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1123–1127 (2008).
- [13] J. Troles, V. Shiryaev, M. Churbanov, P. Houizot, L. Brilland, F. Desevedavy, F. Charpentier, T. Pain, G. Snopatin, and J. L. Adam, "GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR," *Optical Materials* **32**, 212–215 (2009).
- [14] "MODEL 2010/ M OVERVIEW," <https://www.metricon.com/model-2010-m-overview>.

- [15] H. G. Dantanarayana, N. Abdel-Moneim, Z. Tang, L. Sojka, S. Sujecki, D. Furniss, A. B. Seddon, I. Kubat, O. Bang, and T. M. Benson, "Refractive index dispersion of chalcogenide glasses for ultra-high numerical-aperture fiber for mid-infrared supercontinuum generation" *Opt. Mater. Express*, OME **4**, 1444–1455 (2014).
- [16] Y. Yang, Z. Yang, P. Lucas, Y. Wang, Z. Yang, A. Yang, B. Zhang, and H. Tao, "Composition dependence of physical and optical properties in Ge-As-S chalcogenide glasses" *Journal of Non-Crystalline Solids* **440**, 38–42 (2016).
- [17] U. Hammerschmidt and M. Abid, "Thermophysical properties of a single coffee bean, a single peanut and an IC-Package" *International Journal of Thermal Sciences* **100**, 20–28 (2016).
- [18] D. J. Hayes, S. N. Rea, and A. R. Hilton, "Thermal Conductivity of Infrared Transparent Chalcogenide Glasses" *Journal of the American Ceramic Society* **58**, 135–137 (1975).
- [19] "Introducing GASIR®" <https://eom.umicore.com/en/infrared-solutions/infrared-optics/introducing-gasir/>.
- [20] I. U. Arachchige, R. Soriano, C. D. Malliakas, S. A. Ivanov, and M. G. Kanatzidis, "Amorphous and Crystalline GeTe Nanocrystals" *Advanced Functional Materials* **21**, 2737–2743 (2011).
- [21] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling" *Progress in Materials Science* **46**, 1–184 (2001).
- [22] L. Calvez, A. Novikova, A. Potapov, and A. Velmuzhov, "Fastening the amorphization process of chalcogenide glasses by mechanical alloying" in S. Jiang and M. J. F. Digonnet, eds. (2017), p. 1010014.
- [23] F. J. Gotor, M. Achimovicova, C. Real, and P. Balaz, "Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills" *Powder Technology* **233**, 1–7 (2013).
- [24] G. B. Schaffer and P. G. McCormick, "On the kinetics of mechanical alloying" *MTA* **23**, 1285–1290 (1992).
- [25] A. Novikova, "Élaboration d'optiques infrarouges par combinaison de la mécanosynthèse et du frittage SPS" thèse, Rennes 1 (2018).
- [26] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, and P. Thomas, "A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)" *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 163–172 (2014).
- [27] "Propriétés" <https://www.gab-neumann.com/proprietes-graphite>.
- [28] M. Hubert, G. Delaizir, J. Monnier, C. Godart, H.-L. Ma, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range" *Opt. Express* **19**, 23513 (2011).
- [29] G. Delaizir, Y. Gueguen, M. Hubert, X. H. Zhang, J. Monnier, C. Godart, and L. Calvez, "Investigation of the Mechanisms Involved in the Sintering of Chalcogenide Glasses and the Preparation of Glass-Ceramics by Spark Plasma Sintering" *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 2211–2217 (2012).

[30]"Comprendre les spécifications optiques | Edmund Optics"
<https://www.edmundoptics.fr/knowledge-center/application-notes/optics/understanding-optical-specifications/>.

Chapitre IV : Exploration du système Ge-Se-Te

1 Compositions étudiées

Comme discuté dans le chapitre précédent, les essais de mécanosynthèse conduisent à une phase amorphe majoritaire de composition proche de celle ciblée, comme démontré par les analyses structurales (DRX) et thermiques (DSC). Néanmoins la présence d'une phase cristalline GeTe a également été observée. Cette dévitrification, bien que liée à l'énergie transmise au système lors du broyage, est également corrélée à la composition choisie. En effet, il a été observé dans d'autres verres de chalcogénures que la phase amorphe résiduelle tend à se stabiliser par rejet et cristallisation de certains éléments [1,2]. Il a donc été jugé nécessaire d'explorer plus largement ce système pour mieux comprendre la provenance du problème et ainsi tenter d'identifier une composition plus adaptée à la mécanosynthèse.

1.1 Compositions choisies

Afin de se conformer aux paramètres recherchés pour l'application (transmission, indice, propriétés thermiques, etc.), le domaine à explorer a été restreint en respectant les critères suivants :

- Le Ge est le seul élément tétravalent dans cette composition, c'est donc sur lui que repose la réticulation du réseau vitreux. Une limite basse de 10% est imposée pour conserver une certaine rigidité du réseau, qui gouverne les propriétés thermiques et mécaniques du matériau. On limite sa valeur maximale à 25% pour conserver une part importante de Te
- Le Se permet d'améliorer les propriétés thermiques (T_g , ΔT) des compositions du système Ge-Se-Te, mais seulement dans une gamme limitée [3]. En se basant sur la bibliographie, on se limite à une quantité entre 5 et 15%
- Le Te est l'élément dont on veut la part la plus importante, car il s'agit de l'élément le plus lourd de cette composition, et donc ayant le plus d'influence sur l'indice de réfraction que l'on cherche à maximiser. En prenant en considération les intervalles des autres éléments présentés, la quantité de Te se trouve limitée entre 60 et 75%

Il a été observé lors des expériences sur le verre TGS (chapitre III) qu'un résultat similaire est obtenu en broyant de la poudre de verre synthétisée par fusion-trempe et à terme de la mécanosynthèse. On fait l'hypothèse que ce constat conduirait à un gain de temps pour vérifier la réactivité d'une nouvelle composition à la mécanosynthèse. Afin d'observer la stabilité face à la cristallisation, dix compositions ont été sélectionnées et soumises à un broyage proposant les mêmes paramètres de broyage préalablement utilisés. La véracité de cette hypothèse sera démontrée par la suite en réalisant une mécanosynthèse complète sur les compositions prometteuses, ne présentant pas de phases cristallines après le test. Les compositions sélectionnées sont présentées dans le tableau 1. Le domaine vitreux du système Ge-Se-Te[4] a également été pris en considération pour rester dans une zone de relative stabilité. La figure 1 montre leur position dans le diagramme ternaire du système.

Tableau 1 : Compositions sélectionnées et numéros respectifs utilisés sur le diagramme ternaire Ge-Se-Te.

Numéro	Composition
1	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$
2	$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{15}\text{Te}_{65}$
3	$\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$
4	$\text{Ge}_{17,2}\text{Se}_{12}\text{Te}_{60,8}$
5	$\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$
6	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$
7	$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$
8	$\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$
9	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$
10	$\text{Ge}_{20}\text{Se}_5\text{Te}_{75}$

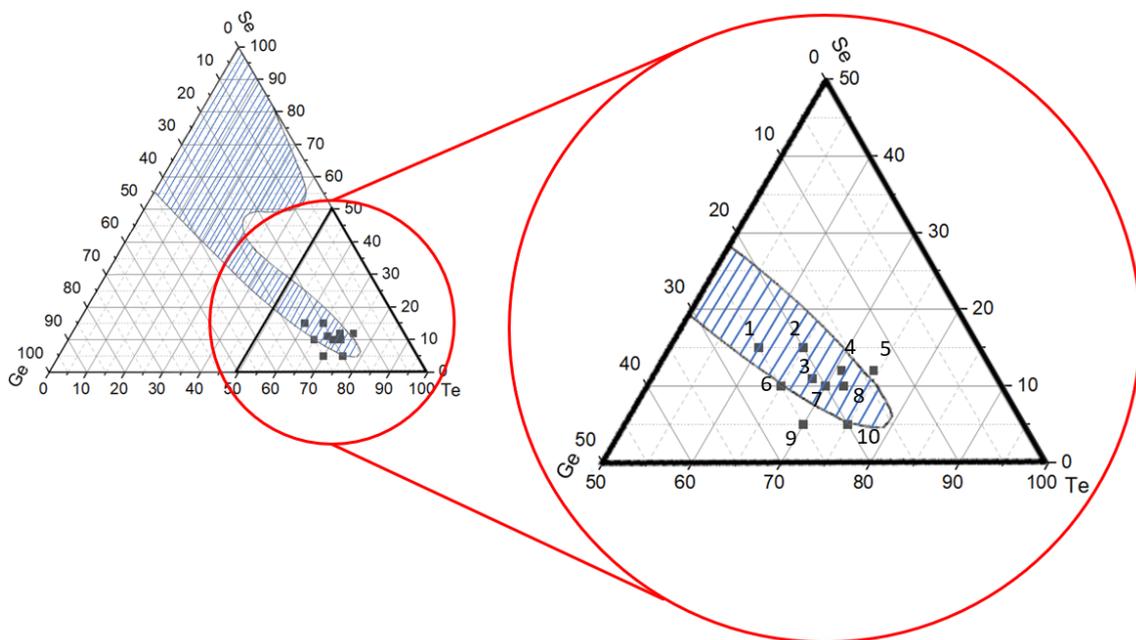


Figure 1 : Position des compositions testées dans le diagramme ternaire Ge-Se-Te. Le domaine vitreux correspond à la zone hachurée.

Le choix de chaque composition sera détaillé dans la partie 2.1. On remarque que deux des compositions se trouvent en dehors du domaine vitreux, $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$ (5) et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$ (9). Elles nous servent ici à sonder les espèces que l'on obtient lors de la cristallisation au cours de la trempe, afin d'observer s'il y a une similarité entre elles et celles obtenues lors de la cristallisation au cours du broyage. Leurs compositions, de part et d'autre du domaine vitreux, permet de comparer quelles phases cristallisent lors d'une surstœchiométrie en Ge et en Se.

1.2 Synthèse par fusion-trempe

1.2.1 Protocole de synthèse

Les compositions sélectionnées ont été synthétisées par fusion-trempe. Les éléments purs (5N) sont mis sous vide en proportion stœchiométrique dans une ampoule de silice scellée

par la suite. Cette ampoule est chauffée dans un four basculant à 750°C en 6h, y est maintenue pendant 12h, puis refroidie à 600°C en 30min et conservée 1h à cette température avant d'être trempée dans de l'eau à température ambiante. Un recuit n'a pas été réalisé sur les compositions autres que $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ car les T_g de la majorité de ces verres étaient inconnues au moment de la synthèse. Le risque de faire le recuit à une température trop importante et donc provoquer une cristallisation existe. De plus les synthèses ont été réalisées dans des tubes de diamètre 10mm, afin de limiter le risque de ne pas atteindre une trempe suffisante au centre des échantillons et ainsi provoquer une cristallisation à cœur. Cette limite ne sera pas un problème pour les compositions qui seront identifiées comme résistante à la cristallisation lors du broyage. En effet, comme dit précédemment, la mécanosynthèse est connue pour étendre le domaine vitreux dans un système, en provoquant des trempes locales plus rapides que celles à l'eau, soit supérieure à 100°C/s [5–7].

25g de chaque composition ont été synthétisés, 20g étant nécessaire pour reproduire des conditions de broyage identiques à celles de mécanosynthèse. Les 5g restant ont permis de caractériser les échantillons par analyse thermique par DSC et de réaliser des tranches de verres polies de 2mm d'épaisseur pour mesurer la transmission IR afin de s'assurer que ces derniers présentent des propriétés en accord avec celles recherchées.

1.2.2 Compositions hors domaine vitreux, étude de la cristallisation.

Parmi les compositions sélectionnées, $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$ et $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$ se situent en dehors du domaine vitreux. Comme attendu, leur synthèse par fusion-trempe conduit donc à la cristallisation d'une partie de l'échantillon obtenu. Ce phénomène de dévitrification forme des structures visibles à l'observation au microscope optique (figure 2).

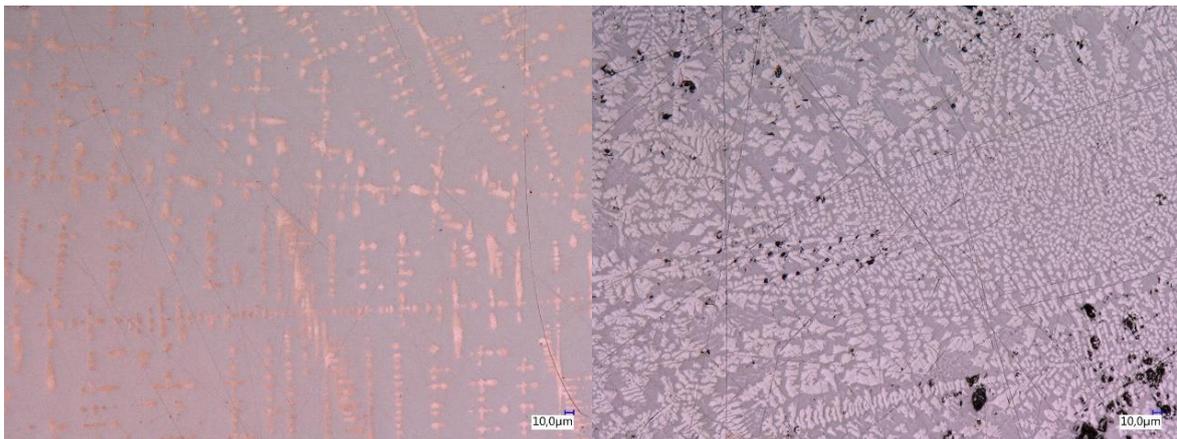


Figure 2 : Vue au microscope optique Keyence des surfaces polies d'échantillon de compositions $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$ (gauche) et $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$ (droite).

L'étude structurale par DRX (figure 3) de ces échantillons permet d'identifier ces phases. Les programmes « routine » et « temps long » sont les mêmes que dans les chapitres précédents (pas de 0,026, 40s/pas et 400s/pas respectivement).

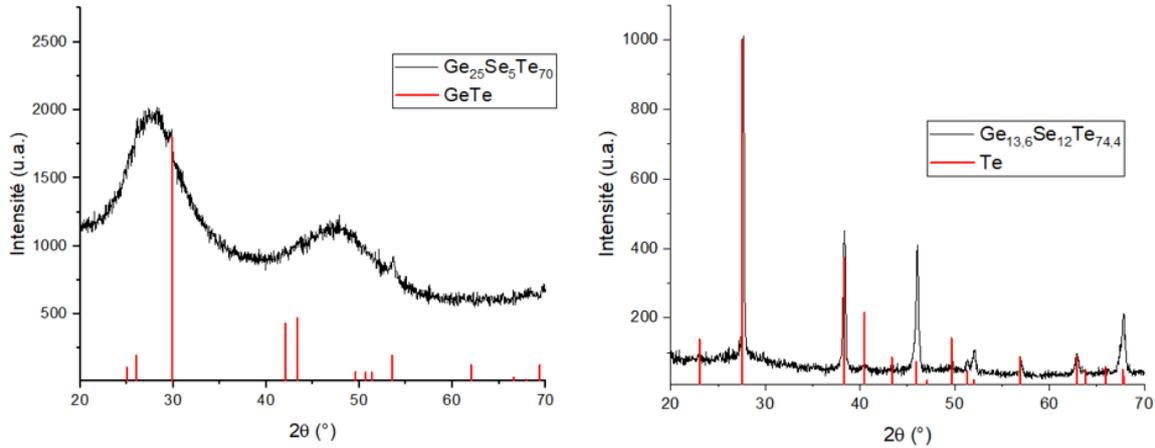


Figure 3 : DRX des échantillons de : Gauche : $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$, programme « temps long ». Droite : $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$, programme « routine ».

Les diffractogrammes indiquent des pics de diffraction correspondant au GeTe (ICDD 00-047-1079) dans le cas de la composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$, et au Te (ICDD 01-079-0736) dans le cas de la composition $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$. Cette cristallisation rémanente illustre la difficulté d'obtention de ces verres en utilisant la méthode de synthèse conventionnelle avec un diamètre de tube de silice de 10mm.

Il est intéressant d'observer que la phase de GeTe est identique à celles obtenues à terme des essais de mécanosynthèse sur les compositions TGG et TGS. Ce résultat contribue encore à l'hypothèse comme quoi les dévitrifications observées au cours de la mécanosynthèse sont liées à l'instabilité des compositions et non uniquement au procédé. L'apparition d'une nouvelle phase correspondant au Te cristallin dans le verre $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$ est intéressante car elle suggère la possibilité d'une seconde voie de dissociation des verres de ce système.

1.3 Caractérisation des propriétés optiques et thermiques

Une fois les compositions synthétisées, la caractérisation de leurs propriétés est nécessaire afin de s'assurer qu'elles sont compatibles avec l'application en tant que lentille de caméra infrarouge, selon le cahier des charges établi. La mesure de leurs températures caractéristiques (T_g/T_x), de leur transmission et une estimation de leur indice ont donc été réalisées.

1.3.1 Analyse thermique par DSC

Les températures caractéristiques (T_g/T_x) ont été identifiées par DSC sur un équipement DSC TA Q20, avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats pour les huit compositions synthétisées sont présentés sur la figure 4. Les valeurs obtenues à partir de ces courbes sont présentées dans le tableau 2.

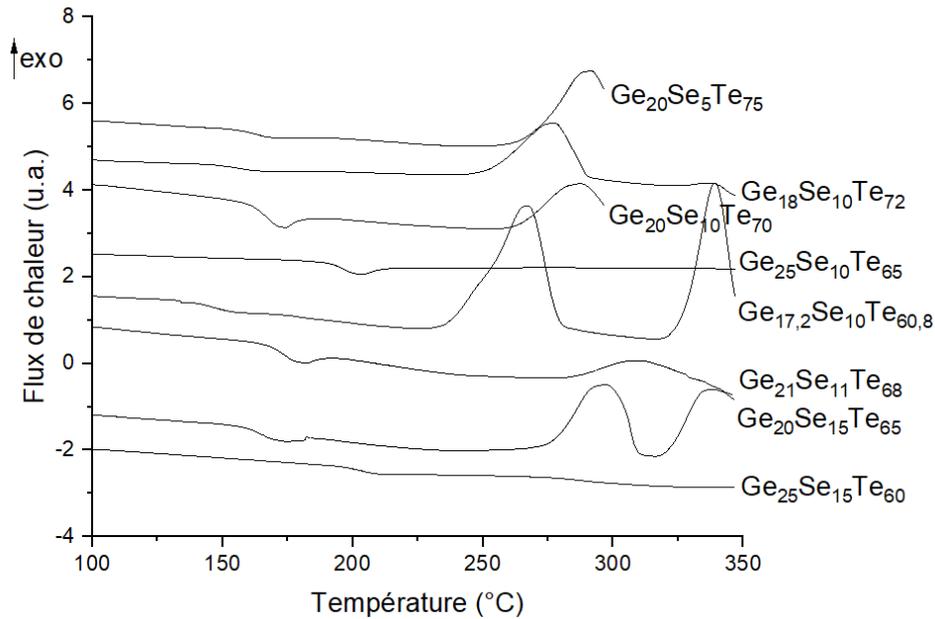


Figure 4 : DSC des compositions sélectionnées dans le système Ge-Se-Te.

Tableau 2 : Températures de transition vitreuse et de cristallisation des compositions étudiées, lorsque observées.

Composition	T _g ±1 (°C)	T _x ±1 (°C)	ΔT (T _x -T _g) ±1 (°C)
Ge ₂₅ Se ₁₅ Te ₆₀	195		
Ge ₂₀ Se ₁₅ Te ₆₅	160	278/321	118
Ge ₂₁ Se ₁₁ Te ₆₈	166	284	118
Ge _{17,2} Se ₁₂ Te _{60,8}	141	236/323	95
Ge ₂₅ Se ₁₀ Te ₆₅	190		
Ge ₂₀ Se ₁₀ Te ₇₀	160	263	103
Ge ₁₈ Se ₁₀ Te ₇₂	149	252	103
Ge ₂₀ Se ₅ Te ₇₅	155	265	110

Une partie des compositions sélectionnées ne respectent pas le critère de la T_g fixé dans le cahier des charges. La T_g visée est de 180°C, et une diminution jusqu'à 160°C est tolérée. Néanmoins au vu de l'incapacité d'obtenir une phase complètement amorphe par la mécanosynthèse jusqu'à ce stade de l'étude, la recherche se tourne vers la résistance à la cristallisation, même si cela doit se faire au sacrifice de ce paramètre. On se préoccupe donc principalement du ΔT, qui est une indication de la stabilité de la structure vitreuse.

On observe une relation entre la quantité de Ge dans la composition et la T_g du verre résultant (tableau 3), à savoir une augmentation de cette dernière proportionnellement à la teneur en Ge.

Tableau 3 : Comparaison entre les quantités de Ge dans chaque composition et leurs T_g .

Quantité Ge (% molaire)	Compositions	$T_g \pm 1$ (°C)
25	Ge ₂₅ Se ₁₅ Te ₆₀	195
	Ge ₂₅ Se ₁₀ Te ₆₅	190
21	Ge ₂₁ Se ₁₁ Te ₆₈	166
20	Ge ₂₀ Se ₁₅ Te ₆₅	160
	Ge ₂₀ Se ₁₀ Te ₇₀	160
	Ge ₂₀ Se ₅ Te ₇₅	155
18	Ge ₁₈ Se ₁₀ Te ₇₂	149
17,2	Ge _{17,2} Se ₁₂ Te _{60,8}	141

Cette variation s'explique par l'organisation structurale du verre [8]. En effet, le germanium est tétracoordonné [9], c'est-à-dire que son nombre de coordination (nombre de liaisons formés avec des atomes dans son environnement proche) est de 4, formant des tétraèdres avec le Se et le Te, alors que ces deux derniers ne sont que bicoordonnés [10,11] (nombre de coordination de 2). Une augmentation de la part de Ge entraîne donc une plus grande réticulation de la structure, qui influence les propriétés thermo-mécaniques. Parmi ces propriétés, la T_g correspond à la température où les éléments retrouvent une mobilité les uns par rapport aux autres, ce qui se traduit par une diminution de la viscosité dû à la rupture d'une partie des liaisons présentes dans le matériau par l'apport d'énergie. Il est donc logique qu'un verre ayant un réseau plus réticulé, avec plus de liaisons, demandera plus d'énergie sous forme de chaleur pour voir sa viscosité diminuer et donc atteindre sa T_g .

1.3.2 Transmission

La transmission de chaque composition a été mesurée de 1,25 μm à 25 μm sur des pastilles polies de 2 mm d'épaisseur. Un spectrophotomètre BRUKER Tensor 37 FTIR a été utilisé pour réaliser ces mesures. Chaque mesure est répétée trois fois et les résultats sont moyennés. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure 5.

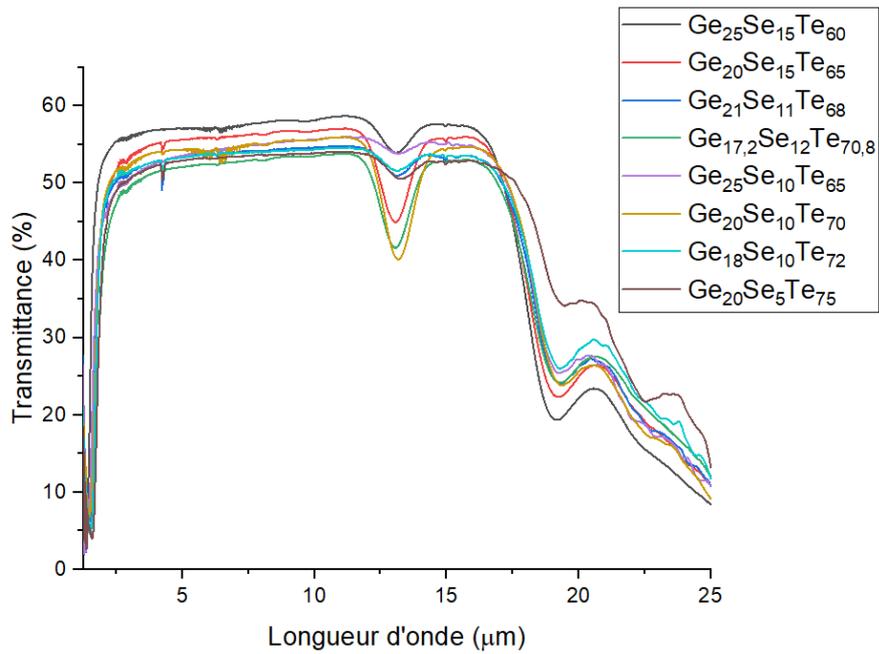


Figure 5 : Transmission des verres sélectionnés dans le système Ge-Se-Te.

De manière générale ces compositions présentent des profils de transmission assez similaires, avec une fenêtre allant de 2,5 μm à 16,5 μm . La fenêtre LWIR entre 8 μm et 14 μm est donc intégralement couverte. Le maximum de transmission varie de 54% à 59% selon la composition. On observe la présence de bandes d'absorption correspondant aux vibrations des liaisons Ge-O à 12,8 μm . Des tests de purification à l'aide de Mg seront menés sur les compositions identifiées comme intéressantes après essai de broyage afin de limiter la présence de ces absorptions dans la partie 2.2.3.

Comme expliqué dans le chapitre I, la présence d'éléments plus lourds diminue le bandgap décalant le début de la fenêtre de la transmission vers les grandes longueurs d'ondes. En focalisant l'étude de la transmission sur la gamme comprise entre 1,25 et 2 μm (figure 6), on peut vérifier la présence de ce phénomène.

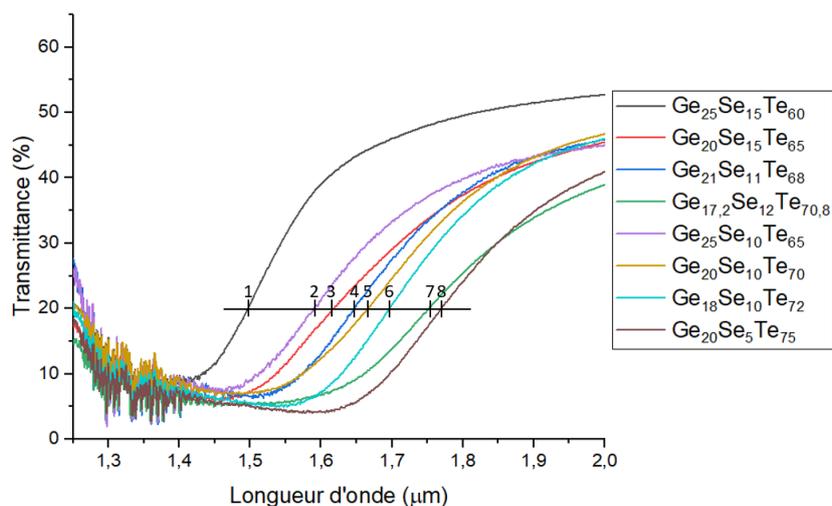


Figure 6 : Transmission entre 1,25 et 2 μm des verres sélectionnés dans le système Ge-Se-Te. La numérotation classe les compositions de manière croissante par rapport à la plus petite longueur d'onde qu'ils transmettent.

En comparant les transmissions entre elles, on voit que l'on obtient majoritairement un décalage progressif vers les grandes longueurs d'onde, indiquant une diminution du bandgap. La composition influence donc bien la valeur du bandgap, et la quantité de Te présente dans les verres semble jouer un rôle majeur dans cette variation. On atteint un décalage vers les grandes longueurs d'onde de 220nm entre les deux compositions ayant la plus petite et plus grande teneur en Te, respectivement $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_5\text{Te}_{75}$.

1.3.3 Indices de réfraction calculés

La mesure de l'indice de réfraction a été réalisée afin de vérifier la bonne adéquation au cahier des charges (indice de réfraction > 3). Néanmoins, une estimation obtenue grâce au calcul à partir d'une courbe de transmission est suffisante dans un premier temps.

L'intensité du faisceau sortant d'un matériau n'est jamais égale à celle du faisceau entrant. Cela est dû au fait qu'une partie du rayonnement est perdue lors de la traversée. Une des origines de cette diminution sont les pertes de Fresnel. Celles-ci correspondent à la réflexion du faisceau incident sur les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon. Leur valeur s'exprime en fonction de l'indice de réfraction, selon l'équation 4.1.

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (4.1)$$

R : pertes de Fresnel

n : indice de réfraction

On voit que plus l'indice du verre est élevé, plus les pertes sont importantes. Ce phénomène explique pourquoi les verres de chalcogénures, et tout particulièrement ceux à base de tellure, possèdent des maximums de transmission inférieurs aux autres familles de verre (fluorures, oxydes, etc.).

La transmission du matériau à une longueur d'onde donnée (T) correspond au rapport entre l'intensité du faisceau transmis (I) et celui du faisceau incident (I_0). Le calcul de ces valeurs est présenté dans l'équation 4.2.

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (4.2)$$

T : transmission du matériau à une longueur d'onde donnée

I : intensité du faisceau transmis

I_0 : intensité du faisceau incident

α : coefficient d'absorption (en cm^{-1})

x : épaisseur du milieu traversé (en cm)

R : pertes de Fresnel

Selon cette équation, La valeur de T dépend des pertes de Fresnel R et du coefficient d'absorption α . R étant dépendant de l'indice n, il est donc possible de remonter à une approximation de sa valeur à partir de la transmission. On utilise pour cela la valeur

maximale de transmission T_0 , en faisant l'approximation que α est nul lorsque le verre atteint son maximum de transparence. Nous obtenons ainsi l'équation 4.3.

$$R \cong \frac{1 - T_0}{1 + T_0} \quad (4.3)$$

T_0 : Transmission maximale du matériau

En exprimant R en fonction de n comme dans l'équation 4.1, on peut alors calculer l'indice n à la longueur d'onde correspondant à celle du maximum de transmission T_0 grâce à l'équation 4.4.

$$n \cong \frac{1 + \sqrt{\frac{1-T_0}{1+T_0}}}{1 - \sqrt{\frac{1-T_0}{1+T_0}}} \quad (4.4)$$

Pour l'ensemble des verres, le maximum de transmission T_0 correspond à celui mesuré à une longueur d'onde de $11,3\mu\text{m}$. Les valeurs de n calculées à partir des graphiques obtenus précédemment sont présentées dans le tableau 4. L'équation 4.4 étant une approximation, on considère un écart de 5% sur les résultats, soit une incertitude moyenne de 0,16.

Tableau 4 : Transmission maximale déterminée graphiquement, et calcul de la valeur de l'indice de réfraction correspondant.

Composition	T_0 (@11.3 μm) (%)	Indice calculé ($\pm 0,16$)
Ge ₂₅ Se ₁₅ Te ₆₀	58,7	3,08
Ge ₂₀ Se ₁₅ Te ₆₅	57,1	3,19
Ge ₂₁ Se ₁₁ Te ₆₈	54,9	3,34
Ge _{17,2} Se ₁₂ Te _{70,8}	53,9	3,42
Ge ₂₅ Se ₁₀ Te ₆₅	56,0	3,27
Ge ₂₀ Se ₁₀ Te ₇₀	54,7	3,36
Ge ₁₈ Se ₁₀ Te ₇₂	54,2	3,40
Ge ₂₀ Se ₅ Te ₇₅	57,1	3,19

Ces résultats sont à relativiser. En effet, en théorie les échantillons contenant une part plus importante de Te devraient avoir un indice plus élevé, ce qui n'est pas toujours le cas ici. Le ratio entre Ge et Se a également une influence sur cette valeur, mais moindre. Les échantillons n'ayant pas été recuits, des microfissures peuvent apparaître dues aux tensions. Des microbulles peuvent également être présentes, mais difficiles à observer. Cela peut générer des diffusions parasites, qui ont une influence néfaste sur la transmission maximale d'un échantillon, et donc générer une surestimation de l'indice. Néanmoins l'influence de ces phénomènes est plus importante aux courtes longueurs d'onde. Au vu de l'aspect général des courbes mesurées, on peut estimer que ces diffusions, si présentes, sont de faibles intensités.

Ces valeurs permettent de confirmer que l'ensemble des compositions sélectionnées présentent un indice de réfraction au moins supérieur à 3. Ce critère étant atteint par toutes les compositions, l'intégralité de celles-ci est expérimentée au broyage.

2 Résistance à la cristallisation pendant le broyage mécanique

2.1 Tests broyage

L'objectif pour cette expérience est de déterminer si une composition est assez stable pour ne pas présenter de dévitrification après avoir été soumise à la mécanosynthèse avec des paramètres identiques à ceux précédemment expérimentés.

20g de chaque échantillon ont été broyés individuellement à l'aide d'un broyeur RETSCH PM100 dans un bol en WC de 125mL, avec 6 billes de WC d'un diamètre de 20mm. Le programme utilisé est de 3 min de rotation à 400rpm suivi de 3min de pause, qui se répète pendant 1h. La poudre est récupérée à terme en boîte à gants et caractérisée par analyses DRX et DSC.

2.1.1 Analyse structurale par DRX

La première composition testée au broyeur planétaire est $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$. On cherche à stabiliser GeTe_4 , correspondant à des structures tétraédriques liés entre elles sans mettre de Te en commun. On respecte ici cette stœchiométrie, en y ajoutant 10% molaire de Se afin de stabiliser le verre. Une analyse par DRX est réalisée après chaque broyage. Le programme utilisé est le programme « temps long » utilisé précédemment. Il correspond à un pas de $0.026^\circ/\text{s}$ et un temps par pas de 400s. Le diagramme DRX est présenté dans la figure 7.

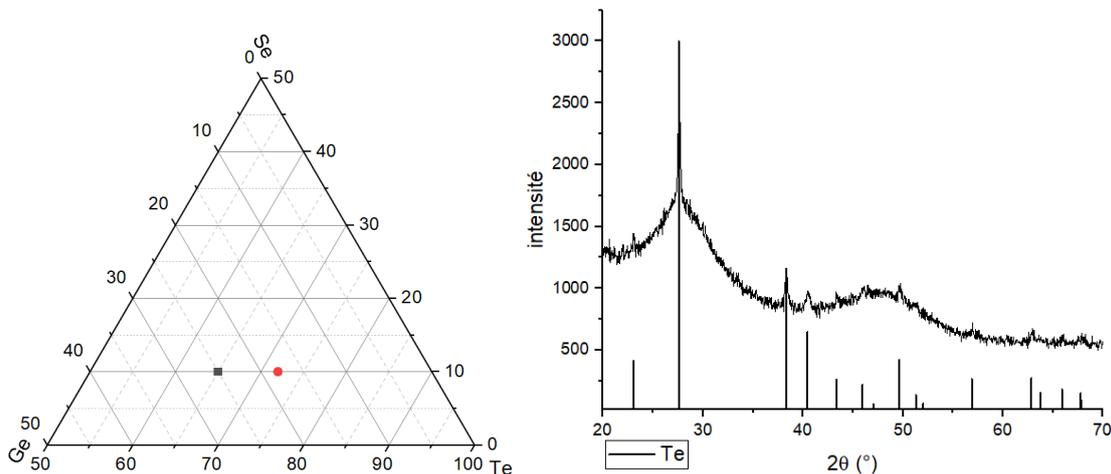


Figure 7 : Gauche : Ternaire du système Ge-Se-Te. Le point rouge correspond à la composition étudiée $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$, et le point gris au TGS, étudié au chapitre 3. Droite : Diagramme DRX de la poudre obtenue au terme du broyage du verre de composition $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$.

On observe que le TGS forme du GeTe au cours du broyage, alors que le $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$ forme uniquement du Te. On fait alors l'hypothèse que le verre relargue des éléments afin de se rapprocher d'une composition plus stable, de la même manière que lors de la formation de certaines vitrocéramiques à partir d'un verre [12-14]. En traçant sur le diagramme ternaire

un axe entre les verres testés ($\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$) et les composés cristallisés (respectivement GeTe et Te), on peut ainsi suivre l'évolution de la composition des verres résiduelles en fonction de ce relargage de la phase amorphe. L'intersection de ces axes nous donne donc la composition vers laquelle elles tentent de se rapprocher par ce phénomène (figure 8).

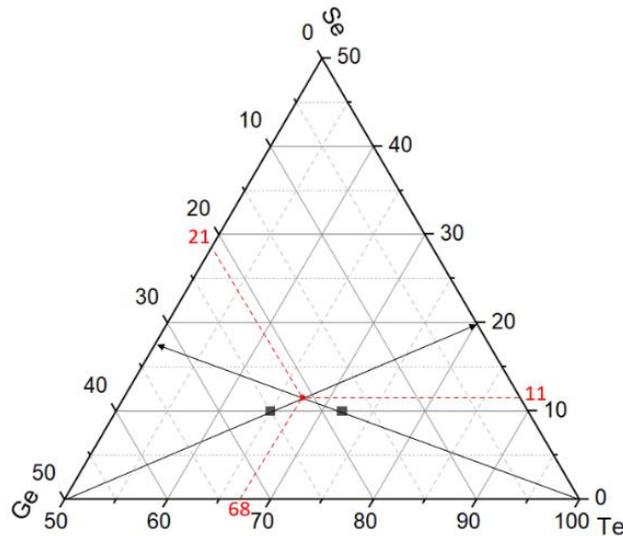


Figure 8 : Détermination de la composition vers laquelle tendent les compositions $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$ en relarguant GeTe et Te respectivement.

L'intersection obtenue correspond à la composition $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$. Son broyage, suivi de l'analyse DRX de la poudre obtenue, a donc été réalisé (figure 9).

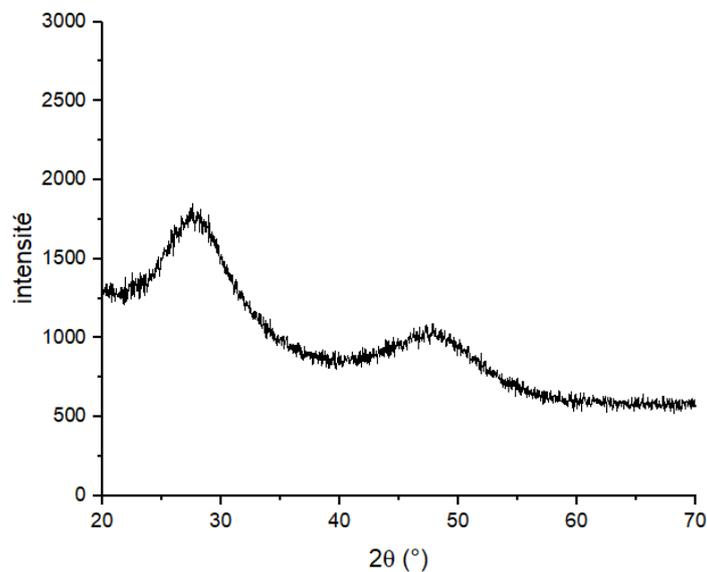


Figure 9 : Diagramme DRX de la poudre obtenue au terme du broyage du verre de composition $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$.

Aucun pic n'est observé dans ce diagramme, signifiant l'obtention d'une poudre complètement amorphe, sans phases supplémentaires. On considère donc cette composition comme d'intérêt pour la suite des expériences.

Bien qu'une première composition semblant présenter une résistance à la cristallisation au cours du broyage ait été identifiée, il a été décidé de continuer de faire des essais afin d'explorer plus largement le système et tenter de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du broyage.

Les mécanosynthèses pour les compositions TGG (chapitre II) et TGS (chapitre III) ayant conduit à la formation de GeTe cristallin, cela nous a amenés à formuler l'hypothèse que considérer GeTe_4 comme stœchiométrie de base pour une formation de verre pourrait être une erreur. En effet celle-ci correspond à une structure de tétraèdres GeTe_4 liés entre eux, néanmoins, de par la présence de Se qui peut se lier au Ge, cet équilibre est rompu, ce qui peut mener à des chaînes de Te entre les tétraèdres [15]. Ainsi la structure $15\text{GeSe}_4+85\text{GeTe}_x$ est proposée, ce qui donne $\text{Ge}_{17,2}\text{Se}_{12}\text{Te}_{70,8}$ et $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$, pour $X=6$ et 8 respectivement. Comme dit précédemment $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$ se situe en dehors du domaine vitreux, et sa synthèse par fusion-trempe n'a pas pu être réalisée sans cristallisation. Seule $\text{Ge}_{17,2}\text{Se}_{12}\text{Te}_{70,8}$ a donc été testée. Le résultat est présenté en figure 10.

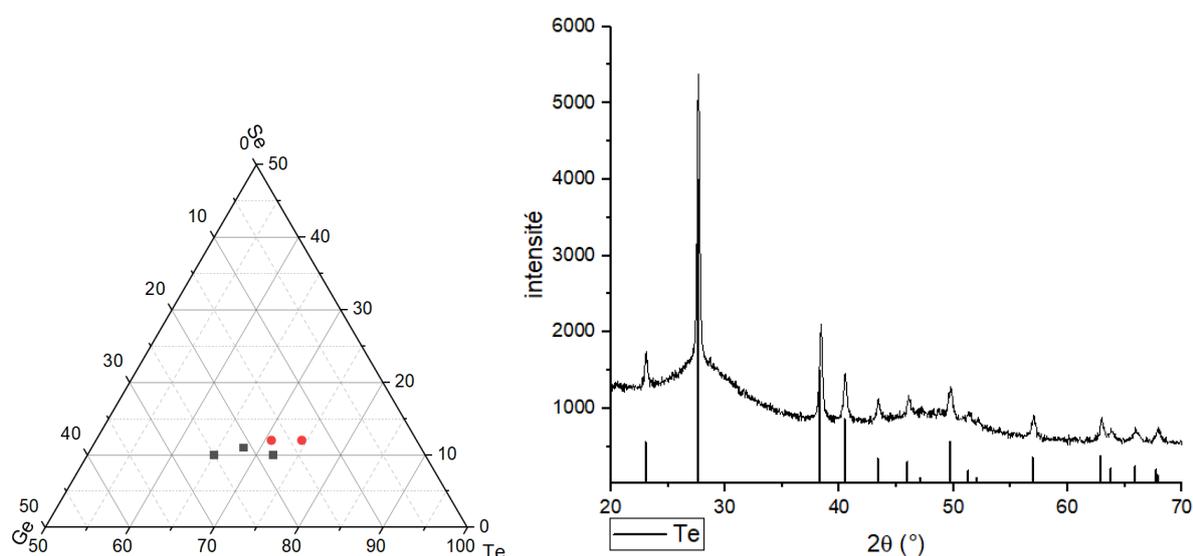


Figure 10 : Gauche : Ternaire du système Ge-Se-Te. Les points rouges correspondent aux compositions étudiées, et les points gris à celles déjà testées. Droite : Diagramme DRX de la poudre obtenue au terme du broyage du verre de composition $\text{Ge}_{17,2}\text{Se}_{12}\text{Te}_{70,8}$.

Sur le diffractogramme, on observe une apparition très marquée des pics de Te. Cela fait écho au résultat du broyage de la composition $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$, qui est proche dans le ternaire. Afin d'étendre encore cette étude, une approche plus conventionnelle a été effectuée pour élargir notre couverture du système ternaire. Ainsi, les verres de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15-x}\text{Te}_{60+x}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{15-x}\text{Te}_{65+x}$ ($x=0, 5, 10$) ont été synthétisés puis broyés. Parmi eux, $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$ n'a pas pu être synthétisé sans cristallisation et le verre $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ (TGS) a déjà été testé (cf. chapitre 3). La figure 11 présente l'analyse DRX des poudres obtenues.

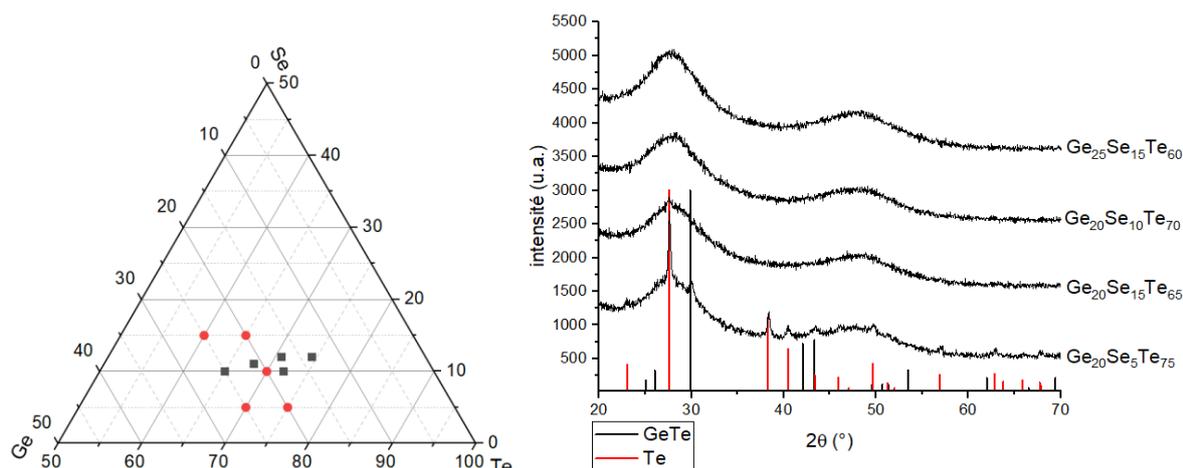


Figure 11 : Gauche : Ternaire du système Ge-Se-Te. Les points rouges correspondent aux compositions étudiées, et les points gris à celles déjà testées. Droite : Diagramme DRX de la poudre obtenue à terme du broyage des verres de composition $Ge_{20}Se_{15-x}Te_{65+x}$ ($x=0, 5, 10$) et $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$.

Parmi ces compositions, on identifie deux nouvelles compositions d'intérêt, $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ et $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$, qui ne présentent pas de pics de cristallisation après broyage. Les mêmes espèces que précédemment, GeTe et Te, sont les seules observées lorsqu'une cristallisation se produit. Il est intéressant de noter que la composition $Ge_{20}Se_5Te_{75}$ est la seule pour laquelle ces deux espèces apparaissent simultanément sous forme cristalline.

2.1.1.1 Résumé des résultats

La figure 12 présente les diffractogrammes de RX obtenus sur les poudres de compositions sélectionnées après broyage.

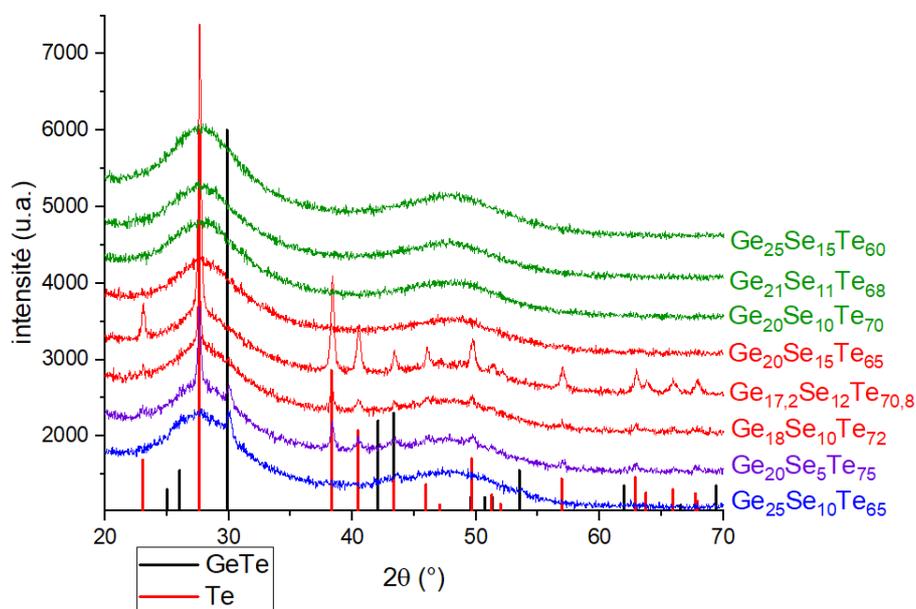


Figure 12: DRX des compositions testées après 1h de broyage au PM100 avec les paramètres utilisés pour la mécanosynthèse.

Quatre cas de figure apparaissent suite aux broyages. Dans le cas des compositions $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$, $Ge_{21}Se_{11}Te_{68}$ et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$, aucun pic de diffraction n'est visible. On observe

uniquement des halos de diffraction, indiquant que la poudre est amorphe. Dans le cas des compositions $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{15}\text{Te}_{65}$, $\text{Ge}_{17,2}\text{Se}_{12}\text{Te}_{70,8}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{10}\text{Te}_{72}$, des pics de diffraction correspondant au Te cristallin sont observés. La composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ (TGS), comme discuté dans le chapitre précédent, présente un pic de diffraction correspondant à la phase GeTe. Enfin le broyage du composé $\text{Ge}_{20}\text{Se}_5\text{Te}_{75}$ aboutit à l'apparition à la fois de pics de diffraction du GeTe et du Te. Afin de mieux comprendre ces résultats, la figure 13 montre les compositions dans le diagramme ternaire en reliant celles aboutissant à la formation des mêmes phases.

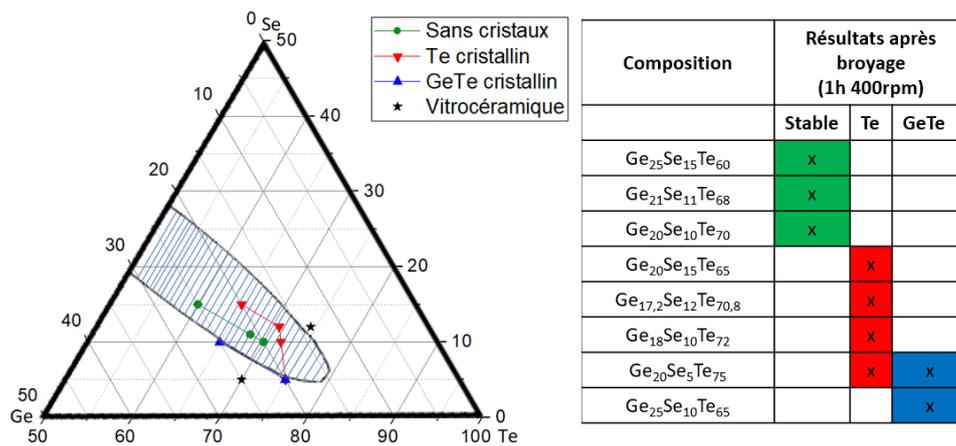


Figure 13: Ternaire du système Ge-Se-Te. Les compositions sont reportées avec un code couleur en fonction de leurs résultats DRX après broyage. Le domaine vitreux correspond à la zone hachurée.

On met ainsi en évidence que la manière dont la dévitrification se produit est directement liée à la composition chimique du matériau. Le facteur principal semble être le ratio entre les proportions Ge et Se contenues dans le verre, l'équilibre étant manifestement atteint pour les compositions $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$, soit pour une composition suivant la formule $\text{Ge}_{10+x}\text{Se}_x\text{Te}_{90-2x}$ ($x > 10$). L'apparition combinée de GeTe et Te lors du broyage de la composition $\text{Ge}_{20}\text{Se}_5\text{Te}_{75}$ confirme que ce phénomène de dévitrification a pour tendance de déplacer la composition amorphe résiduelle vers le centre du domaine vitreux. Les compositions appelées « vitrocéramiques » sur la figure 13 correspondent à $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$ et $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$, qui n'ont pas pu être synthétisées sous forme amorphe par fusion-trempe (cf. 1.2.2). Néanmoins, les phases cristallines se formant au cours de leur trempe (respectivement GeTe et Te) corroborent cette conclusion.

2.1.2 Analyse thermique par DSC

Les propriétés thermiques des poudres obtenues après broyage ont été mesurées par DSC, avec une loi de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues avec celles obtenues avant broyage. Les résultats sont présentés dans la figure 14.

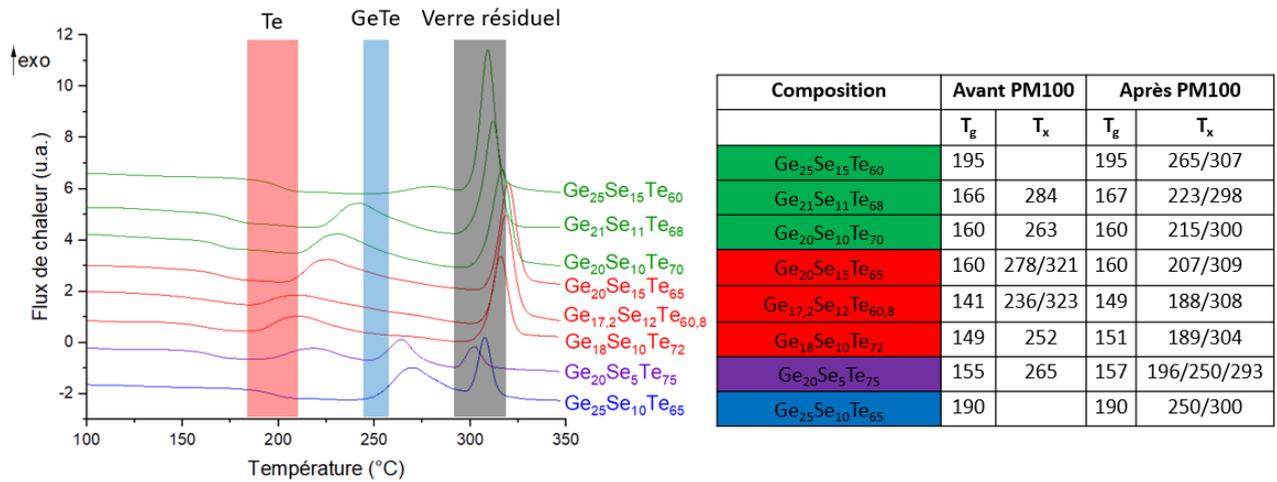


Figure 14: DSC des compositions testées après 1h de broyage au PM100 avec les paramètres utilisés pour la mécanosynthèse. Le code couleur est identique à la figure 12 (vert : sans cristallisation, rouge : cristallisation de Te, bleu : cristallisation de GeTe, violet : cristallisation de Te et GeTe).

Les températures de transitions vitreuses T_g obtenues sont proches de celles des verres avant broyage. Cela démontre que le verre résiduel après la cristallisation partielle reste proche de la composition initiale, et donc que la part cristallisée est faible.

On peut regrouper les pics de cristallisation en trois gammes en fonction de la température onset mesurée : de 188°C à 207°C (en rouge), aux alentours de 250°C (en bleu), et de 293°C à 309°C (en gris). Parmi l'ensemble des échantillons, 3 phases ont été identifiées par l'étude structurale par DRX (Te, GeTe, verres résiduels). Il paraît donc cohérent que chaque gamme corresponde à la cristallisation d'une de ces phases. La variation de la température de cristallisation pour une même phase peut s'expliquer par des écarts de tailles des grains [16], comme expliqué dans le chapitre précédent (cf. Chapitre II 3.1)

On voit que les pics de la gamme rouge sont présents dans les compositions Ge₂₀Se₁₅Te₆₅, Ge_{17,2}Se₁₂Te_{60,8}, Ge₁₈Se₁₀Te₇₂ et Ge₂₅Se₁₀Te₆₅. Ces compositions ont en commun l'apparition de Te durant leur broyage. Par le même raisonnement, on associe les pics de la gamme bleue à la cristallisation de GeTe (seulement présente dans les compositions Ge₂₀Se₅Te₇₅ et Ge₂₅Se₁₀Te₆₅). Pour finir, tous les verres présentant des pics plus intenses, dans la gamme grise, qui sont associés à la cristallisation de la phase amorphe résiduelle après broyage.

Bien que aucun pic ne soit observé à l'analyse par DRX, indiquant que aucune phase cristalline n'est obtenue après le broyage, on remarque néanmoins que les compositions Ge₂₀Se₁₀Te₇₀ et Ge₂₁Se₁₁Te₆₈ présentent un pic exothermique aux alentours de 220°C. Il est difficile à ce stade de se prononcer sur leur origine, néanmoins se situant entre les valeurs correspondantes aux Te et GeTe, il est possible qu'ils indiquent l'apparition d'une de ces phases lors de la chauffe, ce qui pourrait être un inconvénient majeur lors du frittage de ces compositions. L'objectif de cette partie étant d'observer la résistance à la cristallisation lors du broyage, ces compositions sont considérées comme d'intérêt pour poursuivre les recherches.

2.1.3 Analyse de la structure des verres du système Ge-Se-Te

Afin de comprendre le phénomène de cristallisation lors du broyage et d'expliquer les différences dans les phases finales obtenues, la comparaison des structures de verres présentant des résultats différents a été envisagée. A cette fin, l'étude de L. Rátkai et al.[11] sur l'origine des démixtions dans les alliages $Ge_{20}Se_xTe_{80-x}$, a été exploitée. Afin de mieux comprendre les interactions entre éléments, des mesures EXAFS (Extend X-ray Absorption Fine Structure) ont été réalisées sur des compositions pour un taux de Ge de 20% et un rapport variable entre Se et Te afin de connaître le nombre de coordination moyen et les voisins de chaque élément. Parmi les compositions étudiées, trois d'entre elles ($Ge_{20}Se_5Te_{75}$, $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ et $Ge_{20}Se_{15}Te_{65}$) font partie de nos compositions sélectionnées. Les résultats obtenus à terme de leur broyage pendant 1h (formation de GeTe et Te, pas de cristallisation et formation de Te, respectivement) sont considérés pour tenter de les expliquer à l'aide des données présentées.

Les nombres de coordination pour chaque élément sont présentés dans le tableau 5. La figure 15 présente les résultats sous forme de schéma pour faciliter la lisibilité.

Tableau 5 : Nombres de coordination N_{ij} dans les verres $Ge_{20}Se_xTe_{80-x}$ [11].

	N_{GeSe}	N_{GeTe}	N_{SeGe}	N_{SeSe}	N_{SeTe}	N_{TeGe}	N_{TeSe}	N_{TeTe}	N_{Ge}	N_{Se}	N_{Te}
$Ge_{20}Se_5Te_{75}$	0,50	3,55	2,00	0	0	0,95	0	1,18	4,05	2,00	2,13
$Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$	0,68	3,30	1,35	0	0,65	0,94	0,09	1,05	3,98	2,00	2,08
$Ge_{20}Se_{15}Te_{65}$	1,10	2,89	1,46	0	0,53	0,89	0,12	1,02	3,99	1,99	2,03

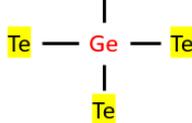
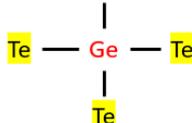
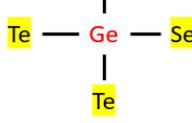
	Phases apparaissant au cours du broyage			
$Ge_{20}Se_5Te_{75}$	$(0,5)Se/Te(0,55)$ 	Ge 	$(0,95)Ge/Te(0,18)$ 	GeTe + Te
$Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$	$(0,68)Se/Te(0,3)$ 	$(0,35)Ge/Te(0,65)$ 	$(0,09)$ $(0,94)Ge/Se/Te(0,05)$ 	Pas de cristallisation
$Ge_{20}Se_{15}Te_{65}$	$(0,1) Se/Te(0,89)$ 	$(0,46)Ge/Te(0,53)$ 	$(0,12)$ $(0,89)Ge/Se/Te(0,02)$ 	Te

Figure 15 : Schéma représentant la probabilité des voisins de chaque éléments (entre parenthèses) dans chacune des compositions à partir des nombres de coordination du tableau 5. Les éléments en jaune ont une probabilité de présence de 1.

Pour ces trois compositions, on observe des éléments communs, malgré leurs évolutions différentes lors du broyage. Le Ge est toujours entouré d'au moins deux Te. Cela est dû à la quantité beaucoup plus importante de Te. Lors de l'augmentation de la quantité en Se, on voit qu'il se lie préférentiellement du Ge, sa présence passant de 0,5 à 1,1 en ajoutant 10% supplémentaire de Se. À titre de comparaison sa présence n'augmente que de 0,12 autour du Te pour la même augmentation. On voit également que le Se ne forme pas de liaisons avec d'autres atome de Se. Cela peut être lié à sa plus faible quantité, mais l'augmentation à 15% de Se n'est pas suffisante pour provoquer l'apparition de liaisons Se-Se. A l'inverse, le Te forme systématiquement une liaison avec un autre Te, pouvant former des chaines. Néanmoins, l'augmentation de la quantité de Se, et donc la diminution de celle de Te, diminue la probabilité de présence de longues chaines. En résumé le Se aura tendance à lier les tétraèdres en mettant leurs sommets en commun en se liant à deux Ge, alors que le Te ne sera plutôt lié qu'à un seul Ge, éloignant les Ge les uns des autres d'au moins 2 atomes.

Malgré ces convergences, on observe des différences importantes entre chaque composition. Premièrement, dans la composition $Ge_{20}Se_5Te_{75}$, on observe que le Te ne forme aucune liaison avec le Se, celui-ci se connectant uniquement au Ge. Néanmoins, de par la faible quantité de Se, une majorité de Te se situe dans l'environnement du Ge. Cette répartition change pour la composition $Ge_{20}Se_{15}Te_{65}$, où la quantité de Se devient suffisante pour que la présence systématique d'au moins un Se dans l'environnement du Ge soit observé. Afin de donner du sens à l'impact que peuvent avoir ses variations structurales, il faut considérer les distances entre voisins proches pour chaque combinaison des éléments présents (tableau 6).

Tableau 6 : Distances entre voisins les plus proches r_{ij} (en Å) dans les verres $Ge_{20}Se_xTe_{80-x}$. L'incertitude des valeurs de r_{ij} est de 0,02 Å[11].

	r_{GeSe}	r_{GeTe}	r_{SeTe}	r_{TeTe}
$Ge_{20}Se_5Te_{75}$	2,36	2,60	-	2,74
$Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$	2,35	2,60	2,60	2,73
$Ge_{20}Se_{15}Te_{65}$	2,37	2,59	2,60	2,71

Cette valeur de r_{ij} donne une information sur la force des liaisons se formant entre les éléments, une distance plus courte indiquant une plus forte liaison. On observe que ces valeurs sont relativement inchangées par les modifications de composition. On a donc :

$$r_{TeTe} > r_{GeTe} \approx r_{SeTe} > r_{GeSe}$$

$$E_{TeTe} < E_{GeTe} \approx E_{SeTe} < E_{GeSe}$$

Afin de vérifier le rapport entre ces énergies, leurs valeurs sont présentées dans le tableau 7.

Tableau 7: Valeurs des énergies de liaisons des liaisons considérées Te-Te, Ge-Te, Se-Te, Ge-Se d'après Sarrach et al.[4].

Liaison	Énergie de liaison (Kcal/liaison)
Te-Te	33,0
Ge-Te	37,4
Se-Te	40,6
Ge-Se	49,1

Le rapport entre les énergies de liaisons est le même pour les deux études, mais les valeurs données par Sarrach et al. permettent de ségréger les énergies des liaisons Ge-Te et Se-Te. On voit que de manière générale, les liaisons formées par le Te sont plus faibles que celles à base de Se. Ces valeurs expliquent la tendance d'un ajout de Se dans une composition à améliorer ses propriétés thermiques (T_g/T_x), en formant des liaisons plus fortes.

Dans le cas de la composition $Ge_{20}Se_5Te_{75}$, le Se est en faible quantité vis-à-vis du Te, créant l'apparition d'une majorité de tétraèdres de $GeTe_4$ et de chaînes de Te. Les liaisons Ge-Te et Te-Te, qui sont les plus faibles parmi celles possibles ici, sont donc surreprésentées, ce qui conduit à une tendance de ce verre à se décharger de ces structures pour privilégier des liaisons avec le sélénium.

Dans le cas du verre $Ge_{20}Se_{15}Te_{65}$, le Se est désormais en proportion suffisante pour stabiliser les tétraèdres de Ge. Néanmoins des chaînes de Te restent encore très présentes. Cette succession de liaisons Te-Te, plus fragiles que les autres, est ainsi une structure susceptible de se briser sous l'effet du broyage, provoquant son exclusion du réseau et une cristallisation du Te.

Enfin, dans le cas du verre $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$, un équilibre semble être atteint. Le Se est plus présent que dans la composition $Ge_{20}Se_5Te_{75}$, mais encore insuffisant pour stabiliser tous les tétraèdres de Ge, la présence d'au moins un atome de Se n'étant pas systématique pour chacun d'entre eux. Le Te est encore très présent dans les tétraèdres, mais sa présence entre ceux-ci diminue, et en conséquence la longueur possible des chaînes également.

Cette analyse réitère l'idée qu'il est difficile d'obtenir un verre conservant une importante part de Te sans que celui-ci ne sorte de la matrice lors d'une perturbation (ici l'énergie mécanique du broyage), mais qu'il est possible de trouver un point d'équilibre relatif en limitant la quantité de Se incorporée.

2.2 Compositions d'intérêt

2.2.1 Mesure par ellipsométrie de l'indice de réfraction

Les compositions $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$, $Ge_{21}Se_{11}Te_{68}$ et $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ ne montrent pas de cristallisation sur le diffractogramme de RX après un broyage mécanique d'une heure. On considère donc qu'elles pourraient résister à la cristallisation durant le processus de mécanosynthèse. Pour pouvoir valider l'intérêt de ces poudres, il est important de mesurer de manière plus précise l'indice de réfraction. En effet, comme dit précédemment, l'estimation par le calcul n'offre qu'une précision relative (environ 10^{-2}). Les compositions conservées après broyage pouvant potentiellement être utilisées en tant que lentilles, la

mesure de cette valeur est d'une importance critique puisqu'une estimation n'est pas suffisante pour l'étape de design optique.

Les indices de réfraction dans la gamme de 3 à 25 μm ont été mesurés sur des disques de verres polis sur une seule face ($\varnothing 13\text{mm}$). Les mesures ont été effectuées via un ellipsomètre spectroscopique IR à angle variable (IR-VASE, J.A. Woollam, Lincoln, NE) à l'université de Jianguo. La méthode de mesure est détaillée dans le chapitre précédent. Les résultats sont présentés dans la figure 16.

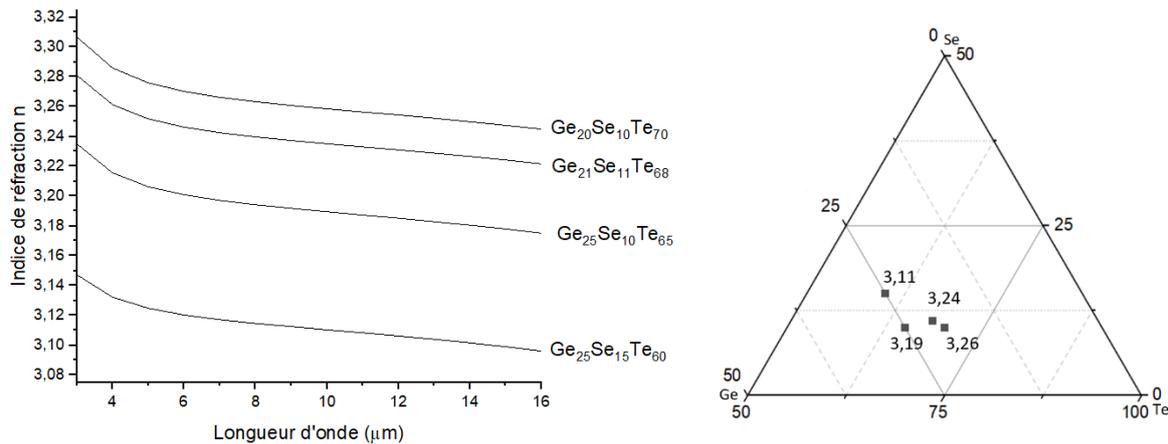


Figure 16 : Gauche : Indice de réfraction de 3 à 16 μm des verres ne présentant pas de cristallisation après le broyage. Le Ge₂₅Se₁₀Te₆₅ est présent en tant que référence. Droite : Ternaire Ge-Se-Te présentant les indices de réfraction à 10 μm des verres.

Les indices des compositions Ge₂₀Se₁₀Te₇₀ et Ge₂₅Se₁₀Te₆₅ sont respectivement de 3,26@6 μm et 3,3@8 μm d'après la bibliographie [3,17], ce qui correspond à notre mesure dans le premier cas mais pas dans le second. Néanmoins, la composition Ge₂₅Se₁₀Te₆₅ contenant moins de Te que Ge₂₀Se₁₀Te₇₀, il paraît peu probable qu'elle exhibe un indice plus élevé, il paraît donc plus cohérent que notre résultat soit correct. Les indices des compositions Ge₂₁Se₁₁Te₆₈ et Ge₂₅Se₁₅Te₆₀ n'ont, à notre connaissance, pas été caractérisés dans la bibliographie. Tous les échantillons testés présentent des indices supérieurs à 3,10 sur toute la gamme du LWIR, de 8 à 14 μm . En se référant à la position de ces compositions dans le ternaire Ge-Se-Te, on met en évidence que l'augmentation de la proportion de Te dans la formule d'un verre est directement liée à l'augmentation de son indice, ce qui était un des postulats de départ.

2.2.2 Essais de frittage par SPS

L'étape suivante est le frittage des poudres obtenues par broyage. Bien qu'on ne détecte pas de cristaux après broyage des compositions d'intérêts, la présence de deux T_x lors des analyses DSC pour toutes semble indiquer une tendance à la cristallisation d'une phase parasite lors de la chauffe. Des essais pour estimer la faisabilité d'une mise en forme de ces poudres par frittage SPS sans cristallisation sont donc nécessaires.

2.2.2.1 Paramètres de frittages

Le protocole de frittage par SPS ayant été optimisé pour les compositions précédentes (TGG et TGS), il a été reproduit avec ces nouvelles compositions. 1,5g de poudre ont donc été frittés dans un moule en graphite de diamètre 10mm, avec une feuille de Papyex tapissant l'intérieur. Des entretoises en inox 310S ont été placées entre les pistons en graphite et la poudre. Seule la température du plateau a été modifiée. Le programme de chauffe consiste en une montée en température de 40°C/min jusqu'à la température adaptée pour l'échantillon, suivi d'un palier isotherme de 3 min sous une pression de 60MPa. La température du palier a été fixée à $T_g+30^\circ\text{C}$, car elle permet d'obtenir des résultats satisfaisants pour le frittage sur les compositions expérimentées jusqu'ici et dans la bibliographie [18,19]. L'objectif est de vérifier la faisabilité de la mise en forme par frittage SPS, qui est déterminée par l'obtention d'une transmission dans l'échantillon fritté. L'optimisation des paramètres n'a donc pas été recherchée.

Des échantillons frittés ont été produits à partir des poudres obtenues après le broyage mécanique durant 1h de nos trois compositions retenues. L'ensemble des pastilles produites sont opaques aux IR.

2.2.2.2 Analyse structurale par DRX

Les pastilles obtenues par frittage sont polies et une analyse DRX est réalisée. Le programme « temps long » (pas de $0,026^\circ$, 400s/pas) est utilisé. La figure 17 montre les diagrammes obtenus.

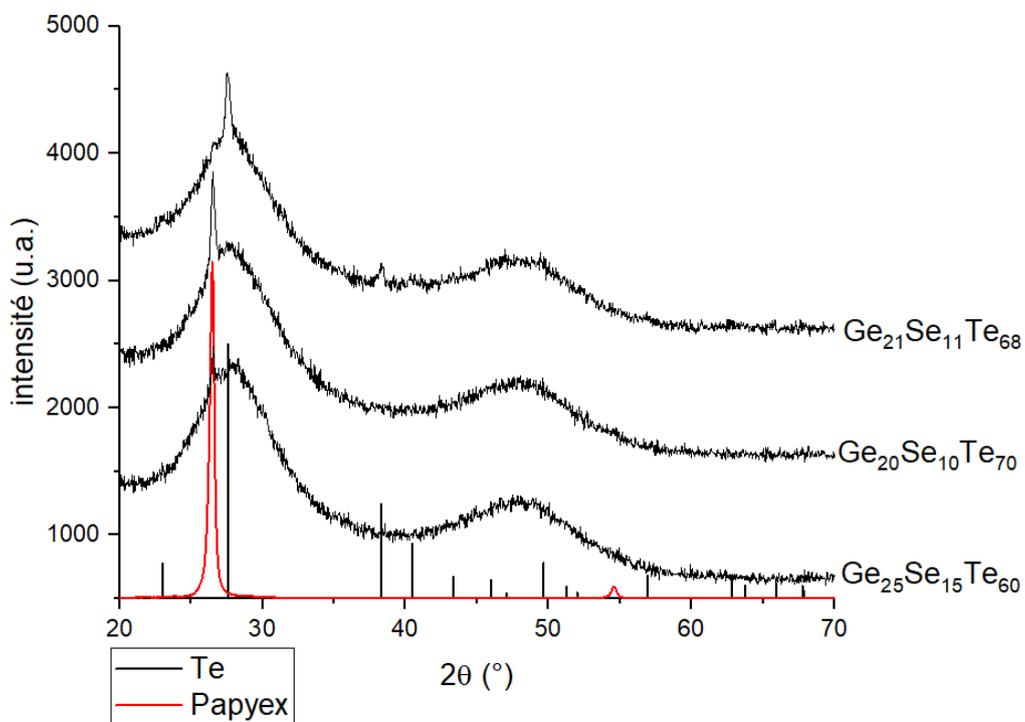


Figure 17 : Diagrammes de DRX réalisés sur les pastilles obtenues après frittage des poudres broyées mécaniquement.

La composition $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$ affiche clairement la présence de Te après frittage SPS. Comme pour les compositions précédentes (TGG et TGS), cette cristallisation peut avoir comme origine une phase de Te formée suite au broyage mais de taille inférieure au seuil de détection de la méthode ou une dévitrification du verre lors de la chauffe. Les deux autres compositions, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, ne présentent pas de pics liés au Te, mais présentent néanmoins une contamination par le Papyex.

La présence de Te cristallin, avec un indice de réfraction de $4,8@10\mu\text{m}$ [20], est la cause de l'opacité de l'échantillon $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$ fritté, l'écart important avec l'indice de réfraction de cette composition ($3,24@10\mu\text{m}$) causant d'importantes diffusions. Néanmoins, il est difficile d'établir que la perte de transmission dans les échantillons obtenus avec les compositions $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$ est uniquement liée au Papyex®, particulièrement pour cette dernière où le pic lié au Papyex® est de faible intensité.

2.2.2.3 Observation au MET des poudres broyées non cristallisées

Une partie des pastilles frittées ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET). Les échantillons ont été préparés en les broyant dans de l'éthanol anhydre, et une goutte de la solution est déposée sur une grille. Lorsque celle-ci est sèche, l'analyse est réalisée avec un MET Jeol JEM 2100 HR. Une tension d'accélération de 200kV, avec une source d'électrons à base de LaB_6 sont utilisées. Les images obtenues sont présentées en figure 18.

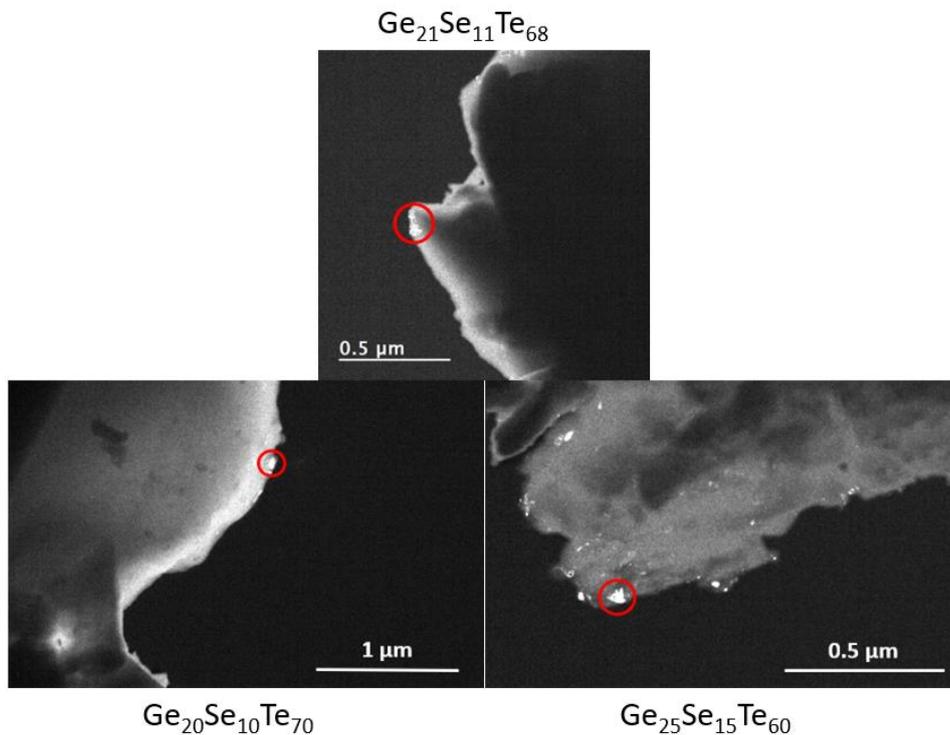


Figure 18 : Images TEM champ sombre de poudres obtenues en broyant les échantillons frittés.

Le champ sombre permet de mettre en évidence les zones où une diffraction des électrons se produit, indiquant la présence d'une structure ordonnée, qui apparaît en blanc. Les

cercles rouges sur la figure 18 mettent en évidence la présence de ces zones cristallines dans les trois échantillons. Des mesures EDS ont été effectuées sur ces zones pour identifier leur composition. Les résultats sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Résultats des mesures EDS effectuées sur les poudres obtenues après broyage, dans les zones présentant une cristallisation au TEM.

	EDS		
	Ge	Se	Te
Ge ₂₀ Se ₁₀ Te ₇₀	15	10	75
Ge ₂₁ Se ₁₁ Te ₆₈	4	2	94
Ge ₂₅ Se ₁₅ Te ₆₀	15	15	70

On remarque pour les trois compositions une surstœchiométrie en Te. La mesure s'effectuant sur une zone ($\approx 30\text{nm}$ de diamètre), et les cristaux étant de petite taille ($\approx 20\text{nm}$), on peut expliquer ces résultats en considérant qu'il s'agit de cristaux de Te et que le verre environnant est également pris en compte dans la mesure. On note que cette surstœchiométrie est plus marquée dans le matériau Ge₂₁Se₁₁Te₆₈, ce qui est cohérent avec les résultats DRX précédents.

Bien que du Te cristallin semble présent dans l'ensemble des compositions, sa quantité apparaît comme moindre dans les verres Ge₂₀Se₁₀Te₇₀ et Ge₂₅Se₁₅Te₆₀. Ces verres présentent un réel intérêt pour des applications LWIR et nécessitent d'éliminer les bandes d'absorptions parasites, notamment celle correspondant à l'absorption de la liaison Ge-O à $12,8\mu\text{m}$. Pour cela, nous allons tester une méthodologie de purification de ces verres par fusion-trempe. Par la suite, ces compositions subiront une mécanosynthèse à partir des produits purs de départ afin de s'assurer de la faisabilité de la production par cette voie.

2.2.3 Purification

Un problème qui a été observé au cours de ces recherches est celui de l'absorption IR de Ge-O lors de la synthèse par fusion-trempe. La purification du verre en ajoutant quelques ppm d'un élément pour capter l'oxygène résiduel lors de la synthèse par fusion-trempe, tel que Mg ou Al, est mentionnée dans la littérature [21–24] et a été testée sur la composition TGS, avec 100ppm de Mg, qui se révèle suffisant pour supprimer l'absorption. Cet essai a été réitéré sur les compositions Ge₂₀Se₁₀Te₇₀ et Ge₂₅Se₁₅Te₆₀, et des essais de frittage avec ces échantillons purifiés ont également été effectués pour déterminer si les impuretés résiduelles (MgO) ont un effet négatif sur les transmissions obtenues après le frittage.

2.2.3.1 Effet de l'addition de 100ppm de magnésium

Afin de confirmer l'efficacité de la purification par addition de Mg lors de la synthèse et de vérifier son impact sur la transmission générale, les deux compositions d'intérêt restantes à ce stade, Ge₂₀Se₁₀Te₇₀ et Ge₂₅Se₁₅Te₆₀, ont été synthétisées en ajoutant 100ppm de Mg au cours de la synthèse. Les transmissions des échantillons obtenues ont été mesurées sur des tranches de 2mm d'épaisseur, et la mesure est réitérée trois fois. Les résultats sont présentés dans la figure 19.

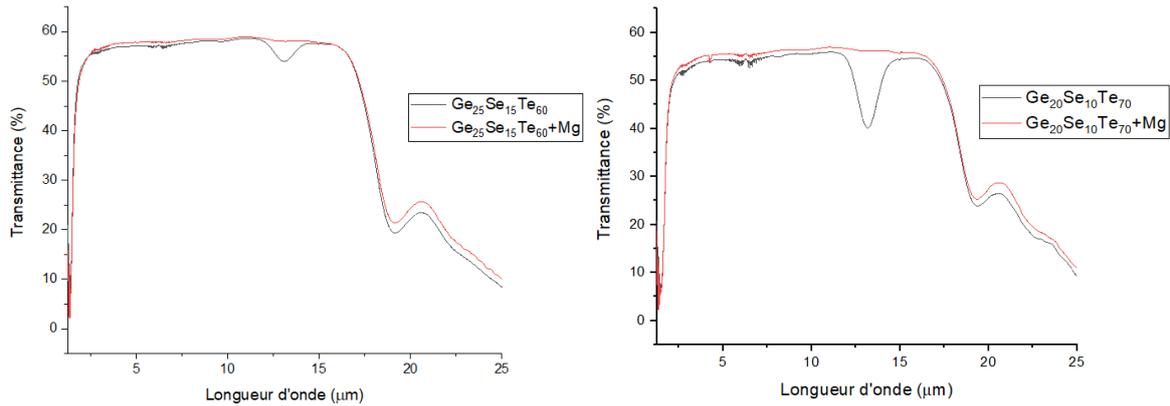


Figure 19 : Transmission des échantillons de $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ contenant 100ppm de Mg, et comparaison avec la transmission d'échantillon de même composition sans Mg.

Dans les deux cas on observe une disparition totale de la bande d'absorption correspondant aux liaisons Ge-O. Aucune perte de transmission, qui pourrait être liée à la présence d'inclusions de MgO cristallin résiduelles, n'est observée. Cela confirme que cette méthode offre une purification suffisante pour nos applications.

Bien que le Mg n'ait pas d'influence négative lors de la synthèse, il est nécessaire de vérifier si c'est également le cas lors d'un frittage, puisqu'il pourrait jouer le rôle d'agent nucléant. Les échantillons ont donc été broyés à la main et frittés par SPS pour le vérifier.

2.2.3.2 Frittage de poudre contenant du Mg

Les poudres ont été frittées à $T_g+30^\circ C$, soit $220^\circ C$ pour $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et $190^\circ C$ pour $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ avec les paramètres présentés dans la partie 2.2.2. Les résultats sont présentés dans la figure 20.

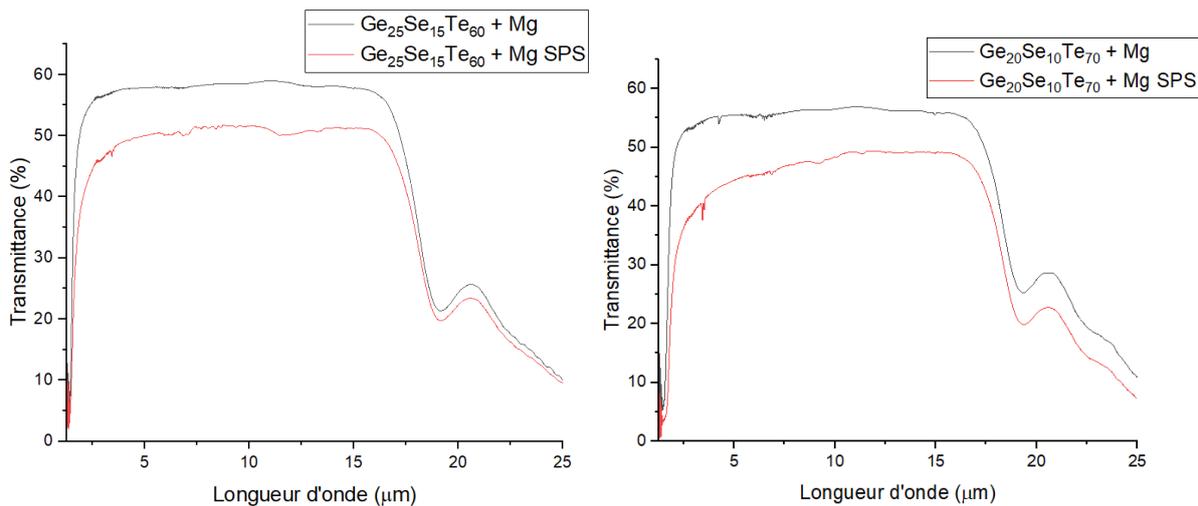


Figure 20 : Transmission des pastilles obtenues par frittage de poudre $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ contenant du Mg, broyés à la main.

On atteint des transmissions maximales de 52% pour le verre $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et 49% pour le verre $Ge_{20}Se_{10}Te_{60}$. Bien que plus faible que le verre initial, on observe que l'absorption liée

aux liaisons Ge-O reste inapparente. Les échantillons ont été observés à la caméra infrarouge afin de trouver la source de cette perte de transmission (figure 21).

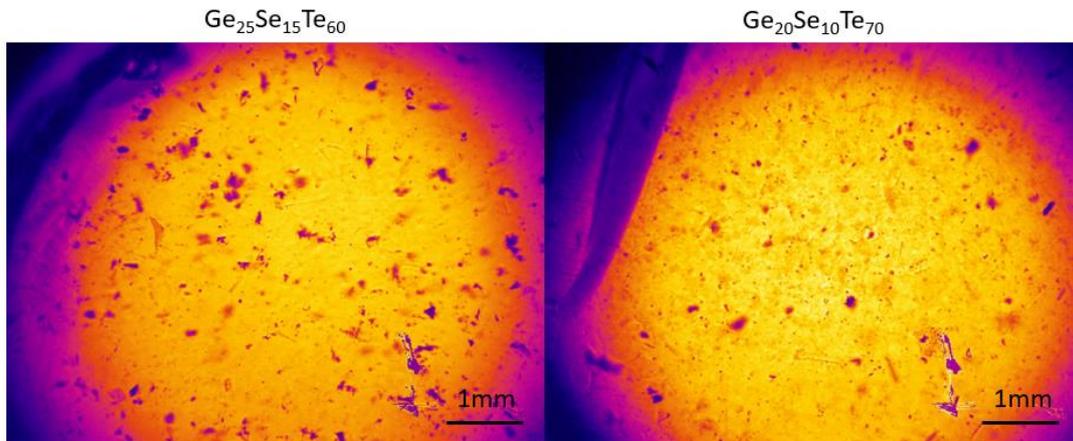


Figure 21 : Images IR des pastilles obtenues par frittage de poudre $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ contenant du Mg, broyées à la main.

Une pollution au carbone ainsi que quelques microbulles sont observables, expliquant l'écart de transmission entre le verre initial et le résultat de frittage. Cela est cohérent avec les essais de frittage réalisés dans les chapitres précédents. Le protocole de frittage pourrait donc être encore amélioré, par exemple en utilisant un moule dans un matériau autre que le graphite comme en inox ou WC pour supprimer la présence de carbone dans l'environnement de la poudre au cours du frittage. On prouve ici que l'addition de 100ppm de Mg est suffisante pour éliminer les absorptions parasites des liaisons Ge-O et n'affecte aucunement le frittage des poudres de verres obtenues à partir de ces échantillons.

3 Mécanosynthèse des compositions $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ et $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$

3.1 Mécanosynthèse confirmation screening

Afin de confirmer l'hypothèse que le résultat du broyage mécanique correspond à celui que l'on obtiendrait lors de la mécanosynthèse, des essais de cette voie de synthèse ont été effectuées pour les compositions $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$. Des paramètres identiques à ceux des mécanosynthèses précédentes ont été utilisés ; ils sont rappelés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres utilisés pour la mécanosynthèse de $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$.

Volume bol	125mL
Billes	6 billes Ø20mm
Masse mélange	20g
Ratio m(billes)/m(poudre)	18,75/1
Vitesse de rotation	400rpm
Temps de rotation	3 min
Temps de pause	3min

3.1.1 Analyse structurale par DRX

Comme pour les essais de mécanosynthèse précédents, le processus est suivi par DRX effectué par prélèvement de poudre à intervalles régulières. Le programme de routine (pas de $0,026^\circ$, 40s par pas) est utilisé jusqu'à ce que les pics soient difficilement observables, puis est suivi par un programme « temps long » ($0,026^\circ$ par pas, 400s par pas) afin d'augmenter la résolution. Les diagrammes DRX correspondants au suivi de mécanosynthèse de compositions $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{60}$ sont présentés en figure 22 et 23 respectivement.

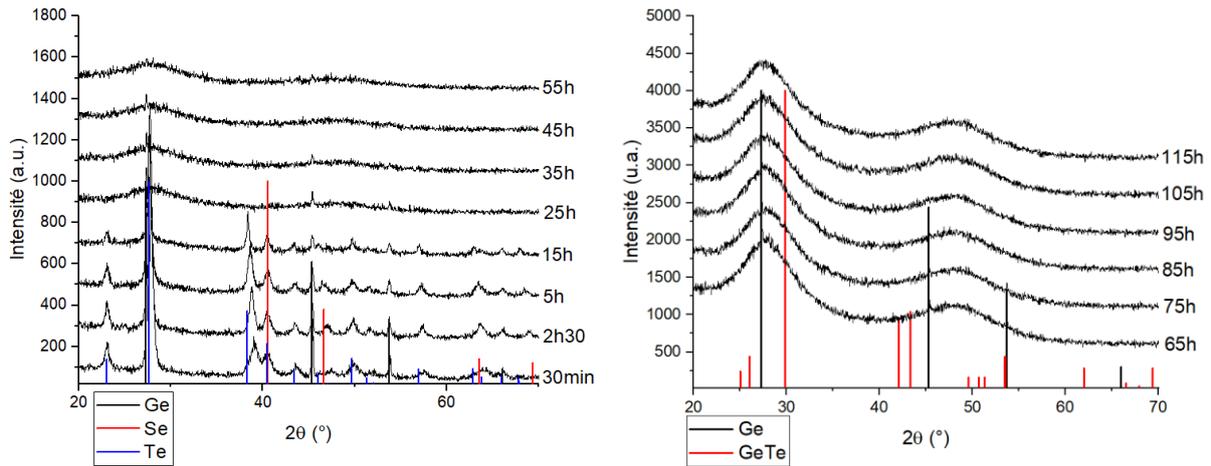


Figure 22 : Suivi DRX de la mécanosynthèse de $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$. Gauche : Programme de routine. Droite : Programme temps long.

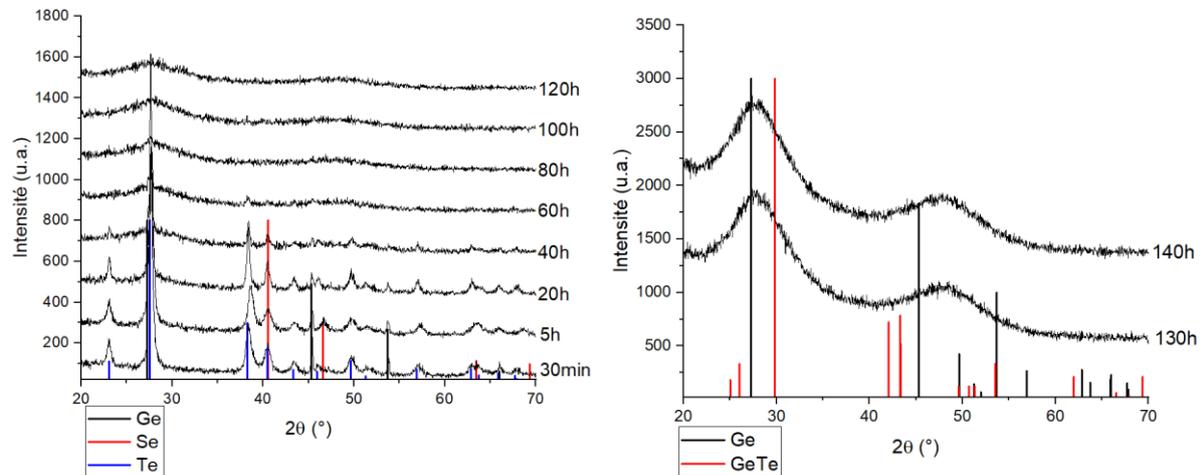


Figure 23 : Suivi DRX de la mécanosynthèse de $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$. Gauche : Programme de routine. Droite : Programme temps long.

Pour les deux compositions, les pics correspondants aux éléments Se et Te disparaissent les premiers, seuls les pics de Ge restent visibles. Cela est dû à sa dureté élevée (6 sur l'échelle de Mohs, comparée à 2 et 2,25 pour le Se et Te respectivement) qui rend son broyage et donc sa réaction avec les autres éléments plus difficiles. Ces pics continuent de diminuer progressivement, jusqu'à disparaître, ne laissant que des halos de diffusion. Bien que l'évolution soit de manière générale similaire pour les deux compositions, il est intéressant

de noter la différence de temps nécessaire pour la disparition des pics correspondant aux Se et Te entre les deux compositions. Ces pics ne sont plus visibles dès 25h pour le $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, mais peuvent être observés jusqu'à 40h pour le $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$. Cette différence pourrait être causée par la différence entre les quantités de Ge. Celui-ci se liant à quatre atomes, une augmentation de sa proportion donnerait plus d'emplacements disponibles pour le Se et le Te, facilitant leur passage à une phase amorphe. Dans les deux cas on obtient au terme du processus une phase amorphe sans trace de cristallisation. Cela correspond aux résultats obtenus par le broyage mécanique des verres correspondants synthétisés par la voie classique.

3.1.2 Analyse thermique par DSC

Une analyse thermique par DSC est réalisée afin de confirmer l'aspect vitreux des poudres, et de vérifier si des phénomènes exothermiques tels que la cristallisation de phases parasites apparaît au cours de la chauffe. La figure 24 présente les résultats.

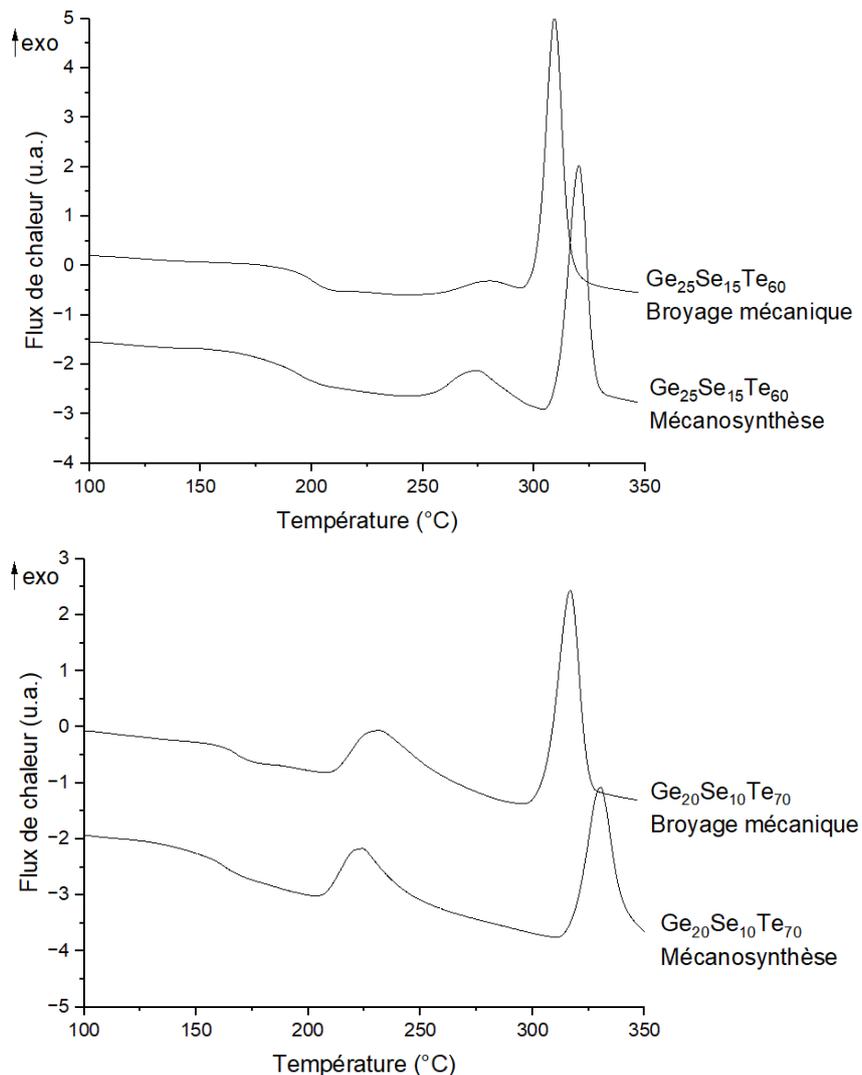


Figure 24 : DSC des poudres obtenues au terme des mécanosynthèses des compositions $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$ (haut) et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$ (bas), et comparaison avec les résultats sur les poudres de même composition obtenues par broyage mécanique.

On observe que pour les deux compositions, les DSC obtenues sur les poudres par broyage mécanique et par mécanosynthèse sont similaires. Les deux poudres présentent une T_g , confirmant leur aspect vitreux et deux T_x . Les valeurs sont relevées dans le tableau 10.

Tableau 10: Températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ obtenues après broyage mécanique et mécanosynthèse.

	Ge₂₅Se₁₅Te₆₀		Ge₂₀Se₁₀Te₇₀	
	T_g	T_x	T_g	T_x
Broyage mécanique	195	265/307	160	215/301
Mécanosynthèse	187	256/315	156	209/315

Les résultats aussi bien de DRX que de DSC réalisés sur les poudres obtenues par mécanosynthèse sont comparables à ceux des poudres obtenues par broyage mécanique de 1h de verres synthétisés par fusion-trempe. Ceci démontre que les deux méthodes produisent les mêmes phases. Il est alors possible qu'au cours de la mécanosynthèse une phase similaire à celle du verre synthétisé par fusion-trempe se forme, mais soit en partie dégradée de la même manière que dans nos expériences de broyage. On peut donc considérer que les résultats obtenus sur les poudres produites par broyage mécanique sont valables pour les poudres de mécanosynthèse. Ainsi, la validation de cette hypothèse permet un gain de temps non négligeable pour la recherche de compositions synthétisables par mécanosynthèse, un broyage mécanique de courte durée du verre synthétisé par voie classique permettant de vérifier sa faisabilité sans nécessité d'effectuer le processus de mécanosynthèse dans son entièreté.

Une seconde T_x aux alentours de 260°C pour $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ et de 210°C pour $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ est visible sur toutes les courbes DSC. Au vu des résultats de microscopie MET et des analyses DRX réalisés sur échantillons frittés par SPS de poudres de compositions correspondantes, nous supposons qu'il s'agit de la cristallisation du Te. Des essais de frittage sont réalisés afin de tester cette hypothèse, et des résultats similaires sont attendus.

3.2 Frittage SPS des poudres produites par mécanosynthèse

Les poudres n'exhibant pas de pics de diffraction, leur frittage a été réalisé avec les paramètres présentés en 2.2.2. L'analyse DRX des pastilles obtenues est présentée dans la figure 25.

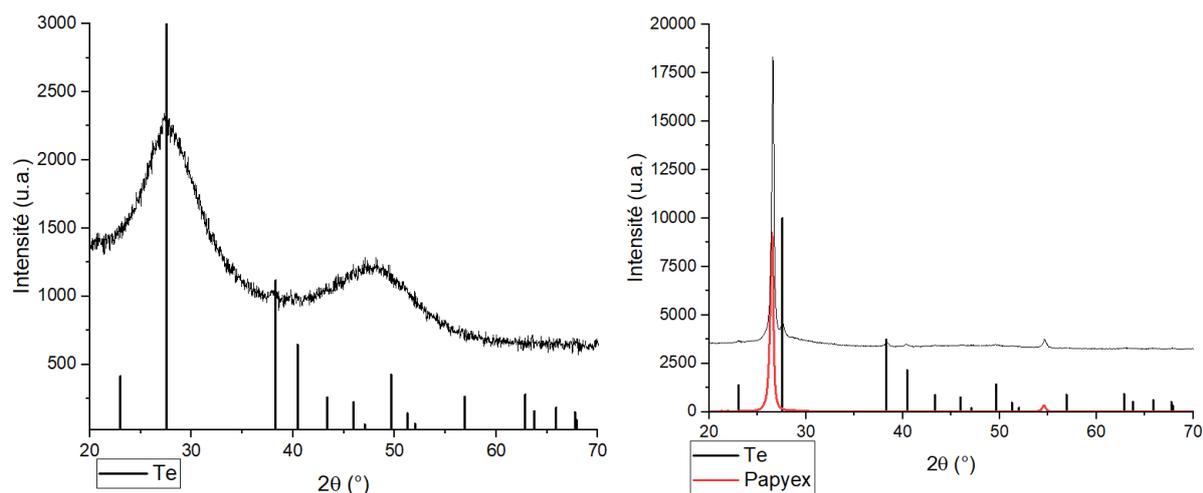


Figure 25: Diagramme DRX des pastilles frittées à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse de $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$ (gauche) et $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$ (droite).

Les pastilles obtenues après frittage sont opaques à l'imagerie infrarouge. On observe pour les deux échantillons des pics correspondant au Te, ce qui est en accord avec l'hypothèse formulée précédemment. Bien que faibles dans la pastille de $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$, ces pics de diffraction sont beaucoup plus marqués dans la pastille de $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$, qui est également fortement contaminée par le Papyex du montage. Cette présence importante du Papyex pourrait être la cause de l'opacité de la pastille de $Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$. Néanmoins, la présence de Te dans les deux échantillons semble être la principale cause de la perte de transmission de par son indice de réfraction important ($4,8@10\mu m[20]$) par rapport à la matrice vitreuse, entraînant d'importantes diffusions même en faible quantité, comme dans la pastille de composition $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$. On note également que l'intensité des pics de diffraction correspondant au Te semble être liée à la quantité présente dans la composition initiale (60% et 70%).

Bien qu'une diminution notable de la contamination ait été atteinte par rapport à la composition TGS initiale, l'obtention de pastilles transparentes à partir de poudres produites par mécanosynthèse paraît difficilement atteignable même avec ces nouvelles compositions. La recherche pour cette voie de synthèse avec des compositions dans la même lignée que celles retenues après le broyage en diminuant la quantité de Te (tel que $Ge_{30}Se_{20}Te_{50}$) pourrait être abordée. Néanmoins il faut alors s'attendre en conséquence à une baisse de l'indice de réfraction dans ces verres, ce qui pourrait nous faire sortir du cadre de cette étude.

4 Conclusion

Suite aux résultats obtenus lors de la mécanosynthèse de la composition $Ge_{25}Se_{10}Te_{65}$ (TGS), l'étude a été élargie dans le système Ge-Se-Te autour de cette composition pour tenter de comprendre et contourner les problèmes se produisant au cours du procédé. En se basant sur les résultats du TGS, l'hypothèse qu'un broyage rapide avec des paramètres similaires à ceux de la mécanosynthèse permettrait d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus au terme du procédé de mécanosynthèse complet est avancée puis confirmée par la suite. Dix

compositions ont été sélectionnées pour mener cette recherche à bien. Elles ont été synthétisées par méthode de fusion-trempe classique puis caractérisées pour s'assurer qu'elles respectent les critères nécessaires à l'application en tant que lentille infrarouge. Deux de ces compositions, $\text{Ge}_{25}\text{Se}_5\text{Te}_{70}$ et $\text{Ge}_{13,6}\text{Se}_{12}\text{Te}_{74,4}$, ont présentées une dévitrification au cours du processus de trempe, ce qui est en accord avec le domaine vitreux de ce système. Les huit compositions restantes ont été broyées une heure avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour les mécanosynthèses précédentes (400rpm, 6billes WC de diamètre 20mm, 20g de composé).

Le traitement des données DRX et DSC obtenues permet de mettre en évidence que différentes espèces cristallines, GeTe et Te, peuvent apparaître dans les échantillons en fonction de leurs positions dans le diagramme ternaire. Ces résultats, en les comparant avec des données bibliographiques [4,11], permet de dresser une relation entre la structure des échantillons et leur résistance à la cristallisation lors du broyage. Certaines compositions, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, ne présentent pas de dévitrification visible à l'analyse DRX, ce qui montre qu'un équilibre sensible peut être atteint. Le frittage de ces échantillons par SPS a été expérimenté, mais n'a pas permis d'atteindre un échantillon présentant une transparence. L'analyse DRX des pastilles ainsi obtenues montre une cristallisation de tellure seulement visible dans le verre $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$. Néanmoins, l'observation par microscopie MET a permis de mettre en évidence la présence de ces cristaux dans les trois compositions. Bien que la quantité de cristaux soit inférieure à celle présente dans le verre TGS ayant subi le même traitement, cela met en évidence que ces compositions ne sont pas suffisamment stables pour la voie de synthèse envisagée.

La mécanosynthèse des compositions $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$ a néanmoins été réalisée afin de confirmer l'hypothèse que les résultats obtenus seront les mêmes que ceux anticipés par nos manipulations précédentes.

Les suivis DRX de ces manipulations montrent un déroulement réactionnel similaire, mais sur une échelle de temps variable (25h pour la disparition des pics de Se et Te pour $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, contre 40h pour $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$). On obtient à terme dans les deux cas des diagrammes DRX typiques de verres, sans pics de diffraction visibles, similaires à ceux obtenus après du broyage d'une heure. Les DSC réalisées sur ces poudres sont également identiques à celles obtenues en broyant les compositions respectives une heure, confirmant l'hypothèse formulée. Le frittage SPS à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse mène néanmoins également à des échantillons opaques. Leurs analyses DRX montrent cette fois des pics correspondant au Te, moins importants dans la composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$ que dans le verre $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$, ce qui peut s'expliquer par la part plus importante de cet élément dans la seconde composition. Cela amène à la conclusion que ces verres ne sont pas encore assez stables pour être obtenus par mécanosynthèse suivie d'un frittage SPS. Les résultats de cette étude sont néanmoins encourageants, ayant permis une réduction importante de la part

cristalline dans les échantillons obtenus à terme de l'ensemble du procédé combinant mécanosynthèse et frittage SPS.

Lors de ces manipulations, il a été mis en évidence les relations directes entre la quantité de Ge dans un verre et la T_g de ce dernier, ainsi que celle entre la quantité de Te et la valeur de l'indice de réfraction. La quantité de Te est également le critère gouvernant l'instabilité face à la cristallisation de nos verres. Le verre $Ge_{20}Se_{10}Te_{60}$, qui contient la part de Te la plus faible parmi l'ensemble de nos compositions, atteint un indice de 3,14 à $3\ \mu m$. Bien que cela soit encore supérieur à ceux des verres commercialisés ($Ge_{30}As_{13}Se_{32}Te_{25}$ atteint un indice de 2,81 à $3\ \mu m$), ce verre reste trop instable. La variation du ratio entre Ge et Se étant limitée par le domaine vitreux, la seule solution pour augmenter la stabilité est donc la diminution de la part du Te dans la composition. Le problème que met en avant notre étude est donc le suivant : la part importante de Te permet d'atteindre l'indice de réfraction élevé qui nous intéresse, mais est également un obstacle à notre voie de synthèse par mécanosynthèse et frittage SPS. La diminution de sa présence au profit de Ge et Se pourrait permettre un gain de résistance à la cristallisation, mais au vu de la décroissance de l'indice de réfraction (passant de 3,30 à 3,14 en diminuant le Te de 10%), le risque que celui-ci diminue jusqu'à passer sous le seuil demandé dans le cahier des charges (indice de réfraction > 3) avant d'atteindre une stabilité suffisante est important. L'ajout d'arsenic ou d'antimoine serait une alternative permettant de stabiliser les verres Ge-Se-Te, cependant ces deux éléments étant visés par les normes REACH, il ne nous est pas possible de les étudier dans le cadre du projet HELIAUS.

5 Bibliographie

- [1] M. Hubert, E. Petracovschi, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Synthesis of Germanium–Gallium–Tellurium (Ge–Ga–Te) Ceramics by Ball-Milling and Sintering" *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 1444–1449 (2013).
- [2] L. Saturday, C. Johnson, A. Thai, J. Szlęzak, Ya. Shpotyuk, and R. Golovchak, "Devitrification of Bi- and Ga-containing germanium-based chalcogenide glasses" *Journal of Alloys and Compounds* **674**, 207–217 (2016).
- [3] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. J. Faber, X. H. Zhang, W. Geliesen, and J. Lucas, "Te-rich Ge–Te–Se glass for the CO₂ infrared detection at 15μm" *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**, 2074–2078 (2009).
- [4] D. J. Sarrach, J. P. De Neufville, and W. L. Haworth, "Studies of amorphous Ge-Se-Te alloys (I): Preparation and calorimetric observations" *Journal of Non-Crystalline Solids* **22**, 245–267 (1976).
- [5] K. Denoue, D. Le coq, C. Calers, A. Gautier, L. Verger, and L. Calvez, "New synthesis route for glasses and glass-ceramics in the Ga₂S₃Na₂S binary system" *Materials Research Bulletin* **142**, 111423 (2021).
- [6] B. Xue, L. Calvez, M. Allix, G. Delaizir, and X.-H. Zhang, "Amorphization by Mechanical Milling for Making IR Transparent Glass-Ceramics" *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 1573–1578 (2016).
- [7] L. Schultz, "Formation of amorphous metals by mechanical alloying" *Materials Science and Engineering* **97**, 15–23 (1988).
- [8] L. Tichý and H. Tichá, "Covalent bond approach to the glass-transition temperature of chalcogenide glasses" *Journal of Non-Crystalline Solids* **189**, 141–146 (1995).
- [9] G. S. Henderson and H. M. Wang, "Germanium coordination and the germanate anomaly" *European Journal of Mineralogy* **14**, 733–744 (2002).
- [10] W. Zhou, M. Paesler, and D. E. Sayers, "Structure of germanium-selenium glasses: An x-ray-absorption fine-structure study" *Phys. Rev. B* **43**, 2315–2321 (1991).
- [11] L. Rátkai, C. Conseil, V. Nazabal, B. Bureau, I. Kaban, J. Bednarcik, B. Beuneu, and P. Jóvári, "Microscopic origin of demixing in Ge₂₀Se_xTe_{80-x} alloys" *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 5190–5194 (2011).
- [12] Hongli Ma, L. Calvez, B. Bureau, M. Le Floch, X. Zhang, and L. Jacques, "Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on GeS₂–Sb₂S₃–CsCl" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 968–971 (2007).
- [13] L. Calvez, "Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications" *Comptes Rendus Physique* **18**, 314–322 (2017).
- [14] L. Calvez, "New glass and glass-ceramics transparent in the infrared for thermal imaging application" thèse, Université Rennes 1 (2006).
- [15] B. Bureau, S. Danto, H. L. Ma, C. Boussard-Plédel, X. H. Zhang, and J. Lucas, "Tellurium based glasses: A ruthless glass to crystal competition" *Solid State Sciences* **10**, 427–433 (2008).

- [16] I. U. Arachchige, R. Soriano, C. D. Malliakas, S. A. Ivanov, and M. G. Kanatzidis, "Amorphous and Crystalline GeTe Nanocrystals" *Advanced Functional Materials* **21**, 2737–2743 (2011).
- [17] X. Peng, L. Jiang, G. Li, Y. Yuan, Y. Wang, S. Dai, N. Zhang, J. Su, P. Yang, and P. Zhang, "Fabrication and characterization of multimaterial Ge₂₅Se₁₀Te₆₅/As₂S₃ chalcogenide fiber with a high value of the numerical aperture" *Journal of Non-Crystalline Solids* **525**, 119690 (2019).
- [18] A. Novikova, "Élaboration d'optiques infrarouges par combinaison de la mécanosynthèse et du frittage SPS" thèse, Rennes 1 (2018).
- [19] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, J.-R. Duclère, M. Colas, J. Cornette, M. Vandenhende, V. Couderc, and P. Thomas, "A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)" *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 163–172 (2014).
- [20] G. C. Bhar, "Refractive index interpolation in phase-matching" *Appl. Opt.*, AO **15**, 305_1-307 (1976).
- [21] S. Zhang, X. Zhang, M. Barillot, L. Calvez, C. Boussard, B. Bureau, J. Lucas, V. Kirschner, and G. Parent, "Purification of Te₇₅Ga₁₀Ge₁₅ glass for far infrared transmitting optics for space application" *Optical Materials* **32**, 1055–1059 (2010).
- [22] S. Danto, D. Thompson, P. Wachtel, J. D. Musgraves, K. Richardson, and B. Giroire, "A Comparative Study of Purification Routes for As₂Se₃ Chalcogenide Glass" *International Journal of Applied Glass Science* **4**, 31–41 (2013).
- [23] Z. Tang, V. S. Shiryaev, D. Furniss, L. Sojka, S. Sujecki, T. M. Benson, A. B. Seddon, and M. F. Churbanov, "Low loss Ge-As-Se chalcogenide glass fiber, fabricated using extruded preform, for mid-infrared photonics" *Opt. Mater. Express*, OME **5**, 1722–1737 (2015).
- [24] J. Troles, V. Shiryaev, M. Churbanov, P. Houizot, L. Brilland, F. Desevedavy, F. Charpentier, T. Pain, G. Snopatin, and J. L. Adam, "GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR" *Optical Materials* **32**, 212–215 (2009).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le coût des lentilles pour les dispositifs infrarouges dans la gamme 8-14 μm (LWIR) est un obstacle à la diversification/extension de leur utilisation. Un des objectifs du projet européen HELIAUS est le développement d'une caméra infrarouge performante tout en restant acceptable pour l'application automobile. L'utilisation de verres de chalcogénures produits par mécanosynthèse et mis en forme par frittage Spark Plasma Sintering (SPS) est proposée pour diminuer significativement le coût des optiques infrarouges.

La première composition sélectionnée est $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ (TGG). En effet, le système Ga-Ge-Te a déjà été étudié dans le contexte du projet DARWIN, financé par l'agence spatiale européenne pour le développement de composants infrarouges fonctionnant dans le domaine spectral de 6-20 μm . Cette composition en particulier possède des propriétés optiques et thermiques en accord avec le cahier des charges établi (Fenêtre de transmission d'au moins 8-14 μm , $n > 3$, $T_g > 160^\circ\text{C}$, $\Delta T > 110^\circ\text{C}$). Les essais de mécanosynthèse à partir des éléments purs ont mené à l'obtention d'une phase amorphe contenant des phases cristallines de Ga_2Te_5 , Ge et Te. Le Ga s'est révélé être autant un avantage qu'un inconvénient lors de la mécanosynthèse, facilitant la réaction en passant rapidement sous forme liquide, mais rendant la récupération de la poudre difficile en adhérant à l'intérieur du bol lors de l'arrêt du broyage.

En parallèle, des essais de frittage par SPS ont été réalisés sur de la poudre de TGG obtenue en broyant manuellement un échantillon de verre synthétisé par fusion-trempe. Il a ainsi été déterminé qu'une poudre grossière (grains $> 100\mu\text{m}$) est à privilégier pour une meilleure qualité du frittage, en limitant les inclusions de polluants tels que le carbone. L'utilisation d'entretoises en acier plutôt qu'une feuille de carbone a également été préférée, permettant un meilleur démoulage des échantillons et de réduire les sources potentielles de pollutions par le carbone. Bien que des résultats encourageants aient été obtenus, les échantillons n'atteignent pas les propriétés optiques du verre initial, montrant que des optimisations doivent encore être apportées au procédé de frittage.

La poudre obtenue par mécanosynthèse est fine, avec une taille de grains inférieure à 100 μm , et elle n'est pas homogène, contenant des phases cristallines. Cela la rend incompatible avec l'étape de frittage par SPS, aboutissant à des échantillons systématiquement opaques, ce qui a conduit à l'abandon de cette composition. La recherche d'une nouvelle composition a donc été initiée.

Le système ternaire Ge-Se-Te a été choisi pour continuer les expériences. En effet le Ge et le Te sont nécessaires pour que notre composition respecte le cahier des charges et le sélénium est bien connu pour stabiliser les verres de chalcogénures vis-à-vis de la cristallisation. Suite à une recherche bibliographique, la composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ (TGS) a été sélectionnée pour ses propriétés thermiques, c'est-à-dire sa T_g et sa stabilité thermique contre la cristallisation, et son indice de réfraction élevé (3,3@6 μm). Une caractérisation

systematique des paramètres inhérents au cahier des charges (T_g/T_x , Fenêtre de transmission, n , module d'Young, etc.) a été effectuée, afin de vérifier les propriétés avec nos échantillons. Après cette vérification, un essai de mécanosynthèse a été effectué avec les mêmes paramètres que le verre TGG, en partant des éléments purs. On aboutit également à une phase majoritairement amorphe, mais contenant cette fois des cristaux de GeTe. Nous avons noté lors de ces expériences qu'un allongement du temps de pause afin d'abaisser la température des matériaux dans le bol au cours du broyage, n'avait pas d'influence significative sur la cristallisation.

Il a été observé qu'un broyage d'une heure d'un verre synthétisé par fusion-trempe en utilisant les mêmes paramètres que ceux des essais de mécanosynthèse donnent des résultats similaires, les températures caractéristiques (T_g/T_x), les cristallisations observées et les tailles des poudres obtenues étant identiques. Cela signifie que le verre ne résiste pas à un simple broyage sans cristallisation en utilisant les paramètres de mécanosynthèse. Des essais complémentaires de broyage ont donc été réalisés sur des échantillons synthétisés par voie classique de fusion-trempe afin de déterminer quels paramètres pourraient permettre d'aboutir à une issue différente. Il en découle que la taille des billes n'influe pas sur la cristallisation. Par contre, une vitesse de rotation plus lente au cours de broyage a pour effet de ralentir cette cristallisation, sans pouvoir l'empêcher au final.

Comme pour la composition précédente, des essais de frittage par SPS ont été réalisés en parallèle à ceux de mécanosynthèse. Les paramètres optimisés pour le TGG (programme de chauffe, utilisations d'entretoises en acier) ont à nouveau été expérimentés, et des conclusions similaires sont obtenues. Des frittages de meilleure qualité ont été obtenus, comparés à ceux obtenus avec le TGG, avec des échantillons présentant une transmission très proche de celles du verre initial. Des inclusions de carbone et des microbulles sont encore présentes, visibles par image IR. Des efforts ont été faits pour tenter de réduire ces pollutions. L'utilisation d'une feuille de tantale à l'intérieur du moule afin de limiter le contact de la poudre avec la feuille en carbone n'a pas permis d'améliorer la transmission de l'échantillon obtenue. Au contraire, cela entraîne une dégradation de la qualité de frittage, probablement en ralentissant l'homogénéisation de la température dans le moule, sans impact visible sur la pollution. On attribue cette différence de chauffe à une plus faible conductivité thermique du tantale comparé au carbone. Des tests réalisés avec un SPS situé en environnement contrôlé (en boîte à gants sous atmosphère d'argon) n'ont pas non plus apportés d'amélioration, donnant des résultats similaires. Enfin, des essais de traitement de la poudre fine pour tenter d'agglomérer les grains afin d'obtenir une poudre plus grossière, préférée pour le frittage, ont été effectués sans amélioration des résultats.

Pour finir, des essais de frittage en changeant la taille et la forme du moule et des entretoises ont été réalisés. On obtient ainsi des disques d'une taille pouvant aller jusqu'à 20mm de diamètre sans apparition de cristallisation. Des surfaces concaves et convexes ont pu être obtenues, présentant une reproduction précise des surfaces des entretoises

utilisées. Ces résultats ouvrent la voie vers la production des optiques ayant une surface complexe, à partir de poudre de verre. Ce résultat est également intéressant sur le plan économique car la perte de matière lors de la production industrielle, principalement lors du carottage du bloc obtenu après synthèse, représente une part importante de la masse produite. Cette matière pourrait ainsi être valorisée, en étant grossièrement broyée puis moulée par frittage flash.

L'étude a été étendue à d'autres compositions du système ternaire Ge-Se-Te, afin d'essayer de mieux comprendre le processus par lequel la cristallisation se produit au cours du broyage, et pour tenter d'identifier une composition suffisamment stable pour y résister. Les différentes voies de cristallisation observées lors des essais ont permis d'établir une relation entre les phases cristallisées et la structure des verres utilisés, déterminée par leurs compositions. On met ainsi en évidence qu'un équilibre dans le ratio entre Ge et Se est important pour contrôler cette dévitrification, et que la teneur en Te est un facteur critique dans l'apparition d'une phase cristalline. Trois compositions parmi les dix testées, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{68}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, ne présentent pas de cristallisation lors de la mécanosynthèse. Le frittage des poudres obtenues au terme de ces tests donne des échantillons systématiquement opaques, avec des pics de diffraction de faible intensité correspondant à une phase de Te. Ce résultat est confirmé par une observation au microscope électronique en transmission qui montrent la présence de cristaux dans l'ensemble des échantillons.

L'obstacle principal qui a été rencontré au cours de cette thèse est la faible résistance à la cristallisation des compositions ayant un indice de réfraction élevé. Cette difficulté est principalement due aux fortes teneurs en Te dans nos compositions, qui sont nécessaires pour obtenir cette valeur d'indice. Ce travail a néanmoins permis d'établir les paramètres importants pour la mécanosynthèse de ces verres pour lesquels peu de bibliographie existe. Bien qu'aucun échantillon totalement transparent n'ait été obtenu, une réduction importante de la cristallisation a été atteinte. La recherche sur le frittage SPS avec des poudres obtenues par fusion-trempe et broyage a également apportée des résultats encourageants quant à l'utilisation de cette méthode pour mettre en forme des verres même thermiquement instables.

L'examen des résultats obtenus au cours de cette thèse, réalisée dans le cadre du projet HELIAUS, amène aux commentaires suivants :

- Le procédé de frittage établi lors de ce travail pourrait être intéressant pour valoriser les chutes de verre importantes produites lors de la fabrication d'optiques infrarouges en utilisant le procédé industriel actuel.
- Un meilleur compromis entre un indice de réfraction élevé et la stabilité thermique du verre est nécessaire pour envisager la production d'optiques infrarouges avec un procédé continu en combinant la mécanosynthèse et le frittage flash



Titre : Élaboration d'optiques infrarouges à base de verre de chalcogénures à indice de réfraction élevé par combinaison de la mécanosynthèse et du frittage flash (SPS)

Mots clés : Chalcogénure, verre, mécanosynthèse, frittage

Résumé : Le prix de production des verres de chalcogénures, lié à l'utilisation de silice à usage unique lors de la synthèse, est un obstacle à leur démocratisation. Dans le contexte du projet européen HELIAUS, des recherches ont été menées afin d'obtenir des lentilles infrarouges en combinant mécanosynthèse et frittage flash par Spark Plasma Sintering (SPS). Le respect de la norme REACH et le besoin d'un indice de réfraction élevé ($n > 3$) imposent des contraintes supplémentaires quant au choix de composition. Le verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ a été initialement considéré. Les essais de mécanosynthèse ont menés à l'obtention d'une poudre amorphe contenant une phase cristalline GeTe. Le frittage de cette poudre donne des échantillons opaques dans l'infrarouge car présentant des cristallisations supplémentaires de Ga_2Te_3 et Te. La suite de l'étude a portée sur le système Ge-Se-Te.

La composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ est sélectionnée pour ses propriétés physiques et thermiques. Une phase amorphe contenant du GeTe cristallin est obtenue par mécanosynthèse. Des essais de frittage SPS ont été réalisés sur des poudres de ce verre produit par synthèse classique pour optimiser les paramètres de frittage. Des échantillons présentant une transmission comparable au verre initial sont ainsi obtenus, dans plusieurs formes et tailles. Enfin, plusieurs compositions du système Ge-Se-Te ont été synthétisées par voie classique et broyées pour étudier leur stabilité au cours du broyage. Ces résultats permettent d'anticiper le résultat d'un essai de mécanosynthèse sur la composition correspondante. Trois compositions, $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{60}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$ sont identifiées comme ayant une résistance accrue à la cristallisation. Leur frittage mène à des pastilles opaques contenant du Te cristallin.

Title: Development of infrared optics based on high refractive index chalcogenide glass by combining mechanosynthesis and flash sintering (SPS)

Keywords: Chalcogenide, glass, mechanosynthesis, sintering

Abstract: The production price of chalcogenide glasses, linked to the use of single-use silica during synthesis, is an obstacle to their democratization. In the context of the European project HELIAUS, research has been carried out to obtain infrared lenses by combining mechanosynthesis and flash sintering by Spark Plasma Sintering (SPS). Compliance with the REACH standard and the need for a high refractive index ($n > 3$) impose additional constraints on the choice of composition. $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ glass was initially considered. Mechanosynthesis tests led to the production of an amorphous powder containing a GeTe crystalline phase. The sintering of this powder gives opaque samples in the infrared because of the presence of additional crystallizations of Ga_2Te_3 and Te. The rest of the study focused on the Ge-Se-Te system.

The composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{10}\text{Te}_{65}$ was selected for its physical and thermal properties. An amorphous phase containing crystalline GeTe is obtained by mechanosynthesis. SPS sintering tests were carried out on powders of this glass produced by conventional synthesis to optimize the sintering parameters. Samples presenting a transmission comparable to the initial glass are thus obtained, in several shapes and sizes. Finally, several compositions of the Ge-Se-Te system were synthesized by the classical route and ground to study their stability during grinding. Those results make it possible to anticipate the result of a mechanosynthesis test on the corresponding composition. Three compositions, $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{11}\text{Te}_{60}$ and $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$ are identified as having increased resistance to crystallization. Their sintering leads to opaque pellets containing crystalline Te.